CHIMIA

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

Redaktionskommission / Comité de Rédaction / Comitato di Redazione

PD Dr. H. AMMANN, Fribourg
Prof. Dr. E. BRANDENBERGER, Zürich
Prof. E. CHERBULIEZ, Dr ès sc., Genève
Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Bern
Dr. E. JAAG, Biel
G. MALET, Dr ès sc., Petit-Lancy (Genève)
Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Zürich
Prof. Dr. R. SIGNER, Bern
Dr. P. URECH, Neuhausen



VOL. 9 · 1955

VERLAG SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

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

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
Abrecht H.: Der Beitrag Agricolas zur Probierkunde der Erze	11	277
Brunner M.: Aktuelle Probleme bei Verbrennungsmotorenölen	1	1
Brunisholz G.: Les échangeurs d'ions en chimie analytique et préparative	5	97
Buser W./P. Graf/W. F. Grütter: Physikalische Chemie des Ionenaustausches	4	73
Deuel H./K. Hutschneker: Über den Aufbau und die Wirkungsweise von Ionenaustauschern	3	49
Ebert A.: Gefahren des technischen Formaldehyds	8	185
– Präzisionswaagen	5	110
Flatt R.: Sur l'établissement des trajectoires de distillation des mélanges binaires. La distillation des mélanges d'eau et d'acide nitrique	10	232
Herzog R.: Fortschritte der Kautschukwissenschaft und Kautschuktechnologie, Teil I	7	149
Teil II	11	265
Hoek H./E. Sailer: Anwendung der Ionenaustauscher in der Technik	6	125
Idl N.: Neuere Anwendungen der Dimensionsanalyse bei Problemen des Stoffübergangs	6	135
Jucker E.: Anwendung von zellmöglichen Alkaloidsynthesen auf einige Gebiete der Arzneimittelsynthese	9	195
Kuhn H.: Lichtabsorption organischer Farbstoffe. Neuere Ergebnisse der Elektronengasmethode	10	237
Lüscher E.: Vakuumspektroskopie	12	298
Matijević E.: Über Fällungs- und Koagulationserscheinungen am Silberbromid	12	287
Schrade J.: Die Bezeichnung von Kunstharzen, die freie Äthylenoxydgruppen enthalten	7	161
Schwab G.-M.: Beobachtungen an Oberflächenreaktionen	10	250
Staudinger H.: Die makromolekulare Chemie	10	225
Stoll A./E. Jucker: Chemie und Biochemie der Tropanalkaloide	2	25
Studer P.: Die Luftkonditionierungsanlage in der chemischen Industrie	1	7
Stüpel H.: Fortschritte und Probleme auf dem Gebiet der Waschmittelchemie	8	175
Theile K./P. Colomb: Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Äthoxyharzen in Abhängigkeit von ihren Kombinationspartnern	5	104
Zwicky H.: Probleme der optischen Sensibilisierung photographischer Emulsionen	2	37

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

A

Abrecht H. 277
Adams R. B 190
Alberty R.A. B 220
Alder K. B 46
Almquist H. B 146, 220
Ammann H. M 113, 163
Anderson J.S. B 261
Anliker R. V 116
Autenrieth, B 120

B

Barrer R.M. V 118, 164, 166
Bates R.G. B 68
Bauer K.H. B 70
Belcher R. B 282
Bellamy L.J. B 282
Bennett C.A. B 67
Bieler A. V 18, 19, 43, 66, 67, 145, 166, 167, 168, 187, 216, 279, 281, 305
Bladergroen W. B 192
Blinn R.C. B 260
Block R.J. B 145
Bode H. B 189
Boissonnas Ch.G. V 216
Bovey F.A. B 120
Brechlin A. B 189
Bretschneider H. B 68, 191, 260
Breuers W. B 44
Brode W.R. B 282
Brunisholz G. 97
Brunner M. 1
Brusset H. B 219
Burger G. C.E. V 17
Burri W. M 163
Buser W. 73, V 118, 257
Bütler R. V 115

C

Calker J. van, B 219
Charlot/Bézier/Gauguin/ Odekerken, B 20
Cheronis N.D. B 20
Christen H. B 218
Christiansen H. B 146, 220
Claesson S. V 43
Clarke H.T. B 68, Korr. B 193
Clusius K. V 118
Collin F.C. B 146, 220
Colomb P. 104 (161)
Colowick S. B 69
Cori G.T. V 217
Corrodi H. V 116
Craubner H. V 118

D

Daniels F. B 220
Dehlinger U. B 283
Delahay P. B 45
Deuel H. 49, B 189
Dix G. B 70
Doolittle A.K. B 44
Dünkelberg E.A. M 114, 163
Durrum E.L. B 145
Dyckerhoff H. B 67

E

Ebert A. 110, 185, V 18, 303
Eger G. B 220
Eichler O. B 188
Emeléus H.J. B 261
Eschenmoser A. V 118
Eucken A. B 191

F

Farah A. B 188
Ferrero A. M 113, 163
Ferris S.W. B 260
Fischbeck K. B 260
Fischer H. B 94
Flaschenträger B. B 170
Flatt R. 232
Fleckenstein A. B 188
Fleischhacker H. B 169
Foerst W. B 93
Frankenburg W.G. B 45
Franklin N.L. B 67
Fresenius W. B 189
Fromageot C. B 146, V 217
Fuchs O. B 306
Furrer W. V 18

G

Gäumann T. V 117
Gerber F.L. B 94
Gillam A. B 170
Ginsberg H. B 260
Gisiger L. B 189
Glick D. B 120
Goehring M. (Frau), V 67
Graf P. 73
Grafflin M.W. B 44, 69
Grandjean E. V 17
Graubner W. B 188
Greenberg D.M. B 46
Grob E.C. V 115
Gründer W. B 189
Grütter W.F. 73, V 118
Gstirner F. B 307
Gübeli O. B 189, V 279
Gugerli U. V 117
Guggenheim E.A. B 93
Gugger, B 192
Günthard H.H. V 117, 167
Gunthier F.A. B 260
Gurd F.R.N. B 44
Guyer A. V 18, N 222, V 280

H

Haeberli E. V 168
Hadert H. B 190
Hardegger E. V 116
Harris R.J.C. B 45
Harris R.S. B 68
Hartmann H. B 189, 261
Hartough H.D. B 192
Hasselmann R. B 70
Hauffe K. B 191
Haurowitz F. B 219
Hecht F. B 70
Hecker E. B 190
Hediger H.J. V 118
Heering, B 192
Heffter-Heubner, B 188
Henglein F.A. B 20, V 187
Hermans P.H. B 168
Herning F. B 21
Herzog R. 149, 265
Heusser H. V 116
Hippel A.R. von, B 68
Hoek H. 125
Hölemann P. B 70
Holleman A.F. B 69
Hopff H. B 93, V 118, N 222, V 280
Horning E.C. B 221
Houben-Weyl, B 190
Houcen O.A. B 261
Houtermans F.G. V 256
Houwink H. V 218
Huber G. V 66
Hückel W. B 169, 220
Husmann W. B 145
Hutchinson E. B 192
Hutschneker K. 49, 189

I

Ihl N. 135

J

Jander G. B 189
Jander J. B 189
Jeger O. V 117
Johnson J.R. B 283
Johnson W.S. B 44
Jucker E. 25, 195

K

Kahnt F.W. V 119
Kassatkin A.G. B 45
Kern W. V 66, 218
Klemm W. B 220
Klyne W. B 191
Knittel H. B 261
Koch H. V 17, 18
Koehle H. B 170
Kofler Adelheid, B 70
Kofler L. B 70
Kolthoff I.M. B 120, 168
Komarewski V.I. B 45
Kortüm G. B 168
Kosten C.W. B 193
Kováts E. V 117
Küch W. B 169
Kuhn H. 237
Kuhn R. V 145

L

Laffitte P. B 219
Langenbeck W. B 221
Lazarow A. B 69
Lehnartz E. B 170
Lehninger, B 146
Lieb H. B 70
Lipp W. B 68
Logan A.V. B 261
Lotmar W. V 116
Lüscher E. 298
Lüthi M. B 46
Lüttringhaus A. V 187
Luttropp H. B 44

M

Mark H. V 217
Marvell E.N. B 261
Matijević E. 287
McBain Mary Evelyn Laing, B 192
McElvain M. B 283
McGookin A. B 282
Mecke R. V 19
Medalia A.I. B 120
Meehan E.J. B 120
Meij S. de, B 193
Meisel S.L. B 192
Meites L. B 220
Meystre Ch. V 119
Michell J. B 168
Mienes K. V 218
Miller F.M. B 168
Milton R.F. B 170
Minder W. V 258
Mirnik M. V 143
Mizushima San-Ichiro, B 191
Moeller H. B 306
Moll H. B 70
Mullen P.W. B 189
Müller, B 192
Müller A. B 93
Müller E. B 190
Müller P. B 259

N

Natta G. V 217
Neher R. V 119
Neilands J.B. B 191
Nitschmann H. V 114

O

Ohlinger H. B 221
Ost H. B 260
Ott E. B 44, 69

P

Pauling L. B 146
Peters G. B 188
Piatti L. B 306
Pietsch H.E. B 219
Pincus G. B 46, 281
Prahl, B 192
Prelog V. V 117
Proskauer E.S. B 168, 189
Prue J.E. B 93

R

Rabald E. B 191
Racker E. B 69, 169
Ragatz R.A. B 261
Ramm W.M. B 70
Rassow B. B 260
Réduffat A. V 116
Riddick J.A. B 189

RIDEAL E.K. B 45
RITTER H.L. B 282
ROCHOW E.G. B 69
ROSENMUND K.W. B 120
RÜEDI L. V 18
RUF H. B 281
RUTGERS A.J. B 45
RUZICKA L. V 279

S

SAILER E. 125
SAKURADA I. V 18
SANDVOLD K. B 146, 220
SCHARRER K. B 146
SCHEFFER F. B 168
SCHILDT, B 192
SCHLEICHER A. B 20
SCHMITZ-DU MONT O. B 282
SCHÖNE H.H. B 189
SCHÖNIGER W. B 70
SCHRADE J. 161
SCHREIBER J. V 118
SCHULZ G.V. V 217
SCHULZE W. B 261
SCHÜTZE H. V 281
SCHWAB G.-M. 250, V 216
SCHWARZ D.R. B 69
SCHWARZ R. B 46
SCHWARZE W.K. B 260
SCHWARZENBACH G. V 167, N 222, B 260, V 279
SCHWEIZER CH. C 186
SEBRELL W.H. B 68
SEEL F. B 281
SHEDLOVSKY TH. B 281
SHRINER R.L. B 283
SIGNER R. V 119
SIMONS J.H. B 70
SOMMER F. B 146, 220
SPURLIN H.M. B 44, 69
STADTMAN E. B 69
STANLEY W.M. B 283
STARCK W. V 217
STAUDINGER H. 225, V 216
STERN E.S. B 170
STOLL A. 25, C 143
STUDER P. 7
STUMPF P.K. B 191
STÜPEL H. 175
SUHRMANN R. B 191
SUMPTER A.W.C. B 168
SUNDT E. V 117
SVENDSEN E. B 146, 220

T

TAVEL P. v. V 119
THEILE K. 104 (161)
THEILHEIMER W. B 189
TODD A.R. V 217
TOOPS E.E. B 189
TRÜMPLER G. N 222, V 279
TRUTTWIN H. B 281
TURNER R.B. V 116

V

VIRTANEN A.I. V 166
VISCHER E. V 119
VOGEL H. B 188
VOLKMANN, B 192
VOLWILER E.H. B 282
VUILLE R. V 216

W

WAELSCH H. B 69
WALTER F. B 146, 220
WALTER J. V 119
WATERS W.A. B 170
WATSON K.M. B 261
WEBER, B 192
WEINGAERTNER E. B 46
WEISSBERGER A. B 46, 168, 189
WELTE E. B 168
WENDT H. B 189
WENGER F. B 93
WETTSTEIN A. V 119
WHINFIELD J.R. V 19
WHITBY G.S. B 21
WIBERG E. B 69
WIENECKE R. B 219
WILSON C.L. B 282
WILSON M.K. B 69
WINNACKER K. B 46
WITTIG G. V 306
WULF H. B 188
WUNDERLY CH. B 20
WYCKOFF R.W.G. B 21

Z

ZACHERL M.K. B 70
ZEISE H. B 145
ZIEGLER E. M 112, 162
ZOLLINGER H. V 18
ZWEIG G. B 145
ZWICKY H. 37

Sachverzeichnis / Table des matières

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

Titel ohne Bemerkung weisen auf Originalarbeiten

A

ABC des Chemielaboranten, B 170
Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, An Introduction to Electronic –, B 170
Absorptionsprozesse in der chemischen Technik, B 70
Abstracts of the Literature on Semiconducting and Luminescent Materials and Their Applications, B 189
Acaricides, Analysis of Insecticides and –, B 260
Achema XI, M 93, N 96, C 162, M 163
Achema-Jahrbuch 1953/55 und Europäischer Katalog des chemischen Apparatewesens, B 68
Adams, The Roger – Symposium, B 282
Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. VI, B 45
AGRICOLAS, Der Beitrag – zur Probierkunde der Erze, 277
Agrikulturchemie und Bodenkunde, Lehrbuch der –, II. Teil, B 168
Akademie der Wissenschaften, C 278
Alkaloid, Neuere Ergebnisse in der *Veratrum*-–Reihe, V 117
Alkaloidsynthesen, Anwendung von zellmöglichen – auf einige Gebiete der Arzneimittelsynthese, 195
Alkoholen, Über den Einfluß der nichtklassischen Spannung auf die Geschwindigkeit der Chromsäureoxydation von alizyklischen –, V 118
ALLEMANN K. C 215
Allgemeine und Physikalische Chemie, I. Teil, B 261
Alters- und Hinterlassenenversicherung, B 94
Aluminium, Das chemische Verhalten von –, B 260
Amines; Chemistry of Flavylium Salts, Reactions with –, B 283
Amino- und Ketosäuren in Pflanzen, Neue – und Biosynthese der Aminosäuren, V 166
Ammoniak, Untersuchungen über Reaktionen in flüssigem –, B 282
Analyse, Die organische –, B 70
Analyse, Leichtmetall-–, B 260
Analyse, Qualitative chemische –, B 120
Analyse, Qualitative Schnell-–, B 20
Analyse, Untersuchungen über den Einfluß dritter Analysenpartner auf die spektrochemische –, B 219
Analysis of Insecticides and Acaricides, B 260
Analysis, Organic –, B 168
Analysis, Qualitative Organic – and Scientific Method, B 282
Analytical Chemistry, New Methods in –, B 282
analytischen Chemie, Grundlagen der – und der Chemie in wäßrigen Systemen, B 281
analytischen Chemie, Handbuch der –, II. Teil, Bde. Ib und II, B 189
analytische Verwendung der Komplexone, Die –, V 167
angewandten Chemie, Dokumentation in der –, Kongreß in London, N 194
anorganischen Chemie, Die Entwicklung der – an der ETH, C 93
anorganischen Chemie, Ergebnisse und Probleme der modernen –, B 261
anorganischen Chemie, Gmelins Handbuch der –, B 219
anorganischen Chemie, Lehrbuch der –, B 69, 220
Antibiotic Substance; The Structure of Gliotoxin, a Sulfur-Containing –, B 283
Apparatewesen; Achema, Ausstellungstagung für chemisches –, N 96, C 162
Arbeitsphysiologie, Industriehygiene und –, V 17
Arbeitsschutz in USA, B 190
Arzneidrogen, Prüfung und Verarbeitung von –, 1. und 2. Bd. B 307
Arzneimittelsynthese, Anwendung von zellmöglichen Alkaloidsynthesen auf einige Gebiete der –, 195
Arzneimittelsynthese, Vorlesungen über pharmazeutische Chemie und – für Studierende und Apotheker, 2. Bd. B 169
Äthoxyharzen, Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von – in Abhängigkeit von ihren Kombinationspartnern, 104, Korr. 161
Äthylenoxydgruppen; Die Bezeichnung von Kunstharzen, die freie – enthalten, 161
Atomenergiekonferenz in Genf, C 215

Atomforschungs-Abkommen, C 162
Auswanderung, N 48
Autoxydation ungesättigter Verbindungen, Die Katalyse der –, V 66
Azetylen, Untersuchungen über die Löslichkeit von – in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, B 70
Azetylenzersetzungen, Untersuchungen über die thermische Zündung von explosiblen – in Kapillaren, B 70

B

Barfuss F. V 168
Barium, B 189
Basler Chemische Gesellschaft, V 18
Battelle Memorial Institute, C 17, B 189
Bauer E. C 93
Beryllium, B 189
Berner Chemische Gesellschaft, V 143, 167
Betriebsgefahren in der chemischen Industrie, B 192
Bindung, Die chemische –, B 201
Biochemical Analysis, Methods of –, Vol. I, B 120
Biochemie, Chemie und – der Tropanalkaloide, 25
Biochemie, 3. Internationaler Kongreß für – in Brüssel, N 24
Biochemie der Spurenelemente, B 146
Biochemistry, B 219
Biochemists, Isotopic Gas Analysis for –, B 169
Biological Applications of Freezing and Drying, B 45
Biological Interactions, Chemical Specificity in –, B 44
biologischen Forschung, Radioisotope als Hilfsmittel der –, V 258
biologischer Vorgänge, Einführung in die Energetik und Kinetik –, B 192
Biology and Medicine, Electrochemistry in –, B 281
Biosynthese der Aminosäuren, Neue Amino- und Ketosäuren in Pflanzen und –, V 166
Blutkrankheiten, B 169
Bodenkunde, Lehrbuch der Agrikulturchemie und –, II. Teil, B 168
Bohr Niels, C 141, 278
Brandenberger E. C 65, M 163
Bücher, Weitere eingegangene –, B 21, 47, 71, 94, 120, 146, 170, 192, 221, 262, 283, 307
Bücherbesprechungen, B 20, 44, 67, 93, 120, 145, 168, 188, 218, 259, 281, 306
Buna, B 44
Bunsengesellschaft, Deutsche – für physikalische Chemie, C 141
Bürgin A. C 111
Buser W. C 215

C

Cadmium, B 189
Calcium, B 189
Calculations, Physicochemical –, B 93
Carbazole Systems, Heterocyclic Compounds with Indole and –, B 168
β-Carotin, Die Produkte der oxydativen Spaltung von – mit H_2O_2 und Osmiumtetroxyd (Retinin und β-Jonylidenacetaldehyd), V 115
Caseine, Die Trennung der –, V 119
Casparis P. C 111
Catalysis and Related Subjects, Advances in –, Vol. VI, B 45
Catalysis, International Congress on –, Philadelphia, N 194
Chemical Engineer, The Functions and Education of the – in Europe, London, N 72
Chemical Patgrams, B 261
Chemical Pathways of Metabolism, Vol. I/II, B 46
Chemical Process Principles, Part I, B 261
Chemical Properties of Organic Compounds, B 261
Chemical Specificity in Biological Interactions, B 44
Chemie-Ingenieur-Wesen, Kongreß der Europäischen Föderation für – 1955, N 96, M 163
Chemie, Internationaler Kongreß für reine und angewandte – in Zürich, N 48, 148, 174, C 215, V 216
Chemie in wäßrigen Systemen, Grundlagen der analytischen Chemie und der –, B 281
Chemielaboranten, ABC des –, B 170
Chemie, Lehrbuch der anorganischen –, B 69
Chemie, Lehrbuch der –, 1. Teil: Anorganische Chemie, B 220
Chemie, Ullmanns Encyklopädie der technischen –, Bd. 5, B 93
Chemie und Biochemie der Tropanalkaloide, 25
Chemie und Technik der Vitamine, II. Bd., 3. Lfg. B 188
Chemiker-Verband, s. Schweizerischer –
chemische Analyse, Qualitative –, B 120
chemische Bindung, Die –, B 261
chemische Fabrik, Die –, B 281
Chemische Gesellschaft, Schweizerische –, N 48, C 93, V 114, 142, N 148, C 215, N 222
Chemische Gesellschaft Zürich, V 19, 43, 66, 145, 166, 187, 216, 305
Chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für –, C 303, V 303
chemische Industrie, Schweizerische –, s. Wirtschaft
chemischen Industrie, Die Luftkonditionierungsanlage in der –, 7
chemischen Technik, Absorptionsprozesse in der –, B 70
Chemischen Technik, Grundriß der –, B 20
chemischen Technik, Werkstoffe der –, B 306
chemischen Technologie, Lehrbuch der –, B 260
chemische Technik, Europäisches Treffen für – in Frankfurt am Main, N 48
Chemische Technik in USA, B 21
Chemische Technologie, 4. Bd. B 46
Chemische Verfahrenstechnik, Bd. II, B 45
chemische Verhalten von Aluminium, Das –, B 260
Chemistry and the Chemical Industry, Statistical Analysis in –, B 67
Chemistry, An Introduction to –, B 282
Chemistry, Fluorine –, Vol. II, B 70
Chemistry, General –, B 69
Chemistry, Introduction to Theoretical Organic –, B 168
Chemistry, Physical –, B 45
Chimia, Bericht über die – im Jahre 1954, M 113, 163
Chimia, Redaktionskommission der –, C 65
Chimie analytique et préparative, Les échangeurs d'ions en –, 97
Cellular Metabolism and Infections, B 169
Cellulose and Cellulose Derivatives, Vol. 1, B 44; Vol. 2, B 69
Celluloselacke, B 261
Chromatography, A Manual of Paper – and Paper Electrophoresis, B 145
Chromsäureoxydation von alizyklischen Alkoholen, Über den Einfluß der nichtklassischen Spannung auf die Geschwindigkeit der –, V 118
Chronik, C 17, 65, 93, 111, 141, 162, 186, 215, 278, 302
complexes cuivre-hydrate de sodium et cuivre-hydrate de potassium et caractère des dits, Formation de –; conséquences, V 116
corrosion, La lutte contre la – dans les industries chimiques et pétrochimique aux USA, B 46
Crystals, Ion Exchange in –, V 165
Crystals, Separations of Mixtures Using – as Molecular Sieves, V 165, 166
Crystal Structures, B 21
cuivre-hydrate de sodium, Formation de complexes – et cuivre-hydrate de potassium et caractère des dits; conséquences, V 116

D

DDT, Bd. I, B 259
Dechema-Erfahrungsaustausch, B 71, 260
Dechema-Werkstoff-Tabelle, 4. Lfg. B 191
Dehydrierungen mit CS_2 als Dehydrierungsmittel, V 117
Delaby R. V 216
Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, C 141
Diazoniumsalz und Phenylhydrazin, Zum Mechanismus der Phenylazidbildung aus –, V 118
Dichlordiphenyltrichloräthan, Das Insektizid – und seine Bedeutung, Bd. I, B 259
Dielectrics and Waves, B 68
Dielectric Materials and Applications, B 68
Dielektrische Eigenschaften von Ringketonen, V 117
Diffusion, Surface –, V 164
Dimensionsanalyse bei Problemen des Stoffübergangs, Neuere Anwendungen der –, 135
distillation des mélanges binaires, Sur l'établissement des trajectoires de –, 232
distillation des mélanges d'eau et d'acide nitrique, La –, 232
Dokumentation in der angewandten Chemie, Kongreß in London, N 194
Dreiding A. C 215
Drogen, Prüfung und Verarbeitung von Arznei- –, B 307
Drying, Biological Applications of Freezing and –, B 45
Dyes, Steric Effects in –, B 282

E

échangeurs d'ions, Les – en chimie analytique et préparative, 97

Eggert J. C 93

Eidgenössische Technische Hochschule, N 222, V 279, 281, 302

anorganischen Chemie, Die Entwicklung der – während der Amtszeit von Prof. Dr. W. D. Treadwell, C 93

Feier des hundertjährigen Bestehens, C 302

Fortbildungskurse, N 222, V 279

Gesellschaft ehemaliger Studierender (GEP), N 222, V 279, 281

Photographisches Institut, N 96

Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender, V 18, 167, 281

Einstein A.† C 141

Eisenmetalle, Die Anwendung des elektrischen Ofens in der Industrie der –, 2. Teil A, B 220

Electrochemistry in Biology and Medicine, B 281

Electrochemistry, New Instrumental Methods in –, B 45

Electrometric *p*H Determinations, B 68

Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry. An Introduction to –, B 170

Electrophoresis, A Manual of Paper Chromatography and Paper –, B 145

elektrischen Ofens, Die Anwendung des – in der Industrie der Eisenmetalle, 2. Teil A, B 220

Elektrochemie, Handbuch der technischen –, 4. Bd. B 220

Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, B 94

Elektronengasmethode, Neuere Ergebnisse der –, 237

elektronischen Mechanismus, Zum – der Katalyse an Metallen und Oxyden, V 216

Elektropharmakologie. Der Kalium-Natrium-Austausch als Energieprinzip in Muskel und Nerv, B 188

Elektrophorese, Zur Technik der Simultan– in freier Lösung, V 116

Empêchement stérique, C 93

Emulsionen, Probleme der optischen Sensibilisierung photographischer –, 37

Emulsion Polymerization, B 120

Encyklopädie der technischen Chemie, Ullmanns –, Bd. 5, B 93

Energetik und Kinetik biologischer Vorgänge, Einführung in die –, B 192

Energy Balances, Material and –, B 261

engrais, Les –; Production, consommation, commerce et prix dans les pays européens 1952–1955, B 221

Entstaubung der Luft, V 17

enzymatische Phase, Weiteres über die Primärreaktion (–) der Labgerinnung der Milch, V 114

Enzyme Chemistry, Outlines of –, B 191

Erdölindustrie, Internationale Ausstellung von Einrichtungen der – in Neapel, N 48

Erdöls, Kleine Technologie des –, B 281

Erfahrungsaustausch, Dechema–, B 71, B 260

Erzaufbereitungsanlagen in Westdeutschland, B 189

Erze, Der Beitrag Agricolas zur Probierkunde der –, 277

Fugster C. H. C 215

Europäisches Treffen für chemische Technik in Frankfurt am Main, N 48

F

Fabrik, Die chemische –, B 281

Fällungs- und Koagulationserscheinungen am Silberbromid, Über –, 287

Farbstoffe, Lichtabsorption organischer –, 237

Farbwarenkunde, B 188

Fasern aus Polyvinylalkohol, V 18

Faujasite, Ion Exchange on Synthetic –, V 118

Feitknecht W. C 215

fermentativen Abbau, Konstitutionsermittlung der Kohlenhydrate durch –, V 217

Fermi E.† C 17

festen Stoffen, Reaktionen in und an –, B 191

Festigkeit von Leimverbindungen, Untersuchungen über die Einwirkung von feuchtigkeitsgesättigter Luft auf die –, B 169

Flavylium Salts; Chemistry of –, Reactions with Amines, B 283

Fleming A. Sir † C 93

Fluor-haltige Komplexe, Über neue Sauerstoff- und –, B 220

Fluorine Chemistry, Vol. II, B 70

Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen 1955, Kongreß der Europäischen –, N 96, M 163

Föderation Korrosion, Europäische –, C 162

Formaldehyds, Gefahren des technischen –, 185

Forschung in Chemie und Physik, Radioaktive und stabile Isotope als Hilfsmittel der angewandten –, V 256

Frauenmilch, Über die Oligosaccharide der –, V 145

Freezing and Drying, Biological Applications of –, B 45

Friedel-Craftssche Synthesen mit aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, V 118

G

Gas Analysis, Isotopic – for Biochemists, B 169

Gas Analysis, Modern –, B 189

Gauß-Weber-Medaille, C 93

gaz inertes, Les –, L'hydrogène, Les halogènes, B 219

J. R. Geigy AG, Preisausschreiben der Firma – für wissenschaftliche Arbeiten, N 96

General Chemistry, B 69

Gliotoxin; The Structure of –, a Sulfur-Containing Antibiotic Substance, B 283

Glutathione, B 69

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, B 219

Gold, B 189

Gränacher Ch. C 141

Grundlagen der chemischen Technik, Bd. 3, B 306

Grundriß der Chemischen Technik, B 20

Gummi, Die Berechnung von Federungselementen aus –, B 193

H

halogènes, Les –, B 219

4-Halogen-indole, Herstellung und Umsetzungen der –, V 116

Handbook of Hydrocarbons, B 260

Handbuch der analytischen Chemie, II. Teil, Bde. Ib und II, B 189

Handbuch der experimentellen Pharmakologie, 11. Bd. B 188

Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. I, Teil 1, B 70

Handbuch der technischen Elektrochemie, 4. Bd. B 220

Harvey Lectures, The –, Ser. XLIX, B 146

Hellwege, C 186

Helvetica Chimica Acta, C 142

Heterocyclic Compounds with Indole and Carbazole Systems, B 168

Hilsch R. N 96

Hinterlassenenversicherung, Alters- und –, B 94

Histochemische Methoden, Lfg. III, B 68

Hochpolymeren, Symposium über «Kristallisationserscheinungen bei –», N 24, C 93

Hormone Research, Recent Progress in –, Vol. 10, B 46; Vol. 11, B 281

Hydrocarbons, Handbook of –, B 260

hydrogène, L'–, B 219

I

Indole and Carbazole Systems, Heterocyclic Compounds with –, B 168

Industrie, Betriebsgefahren in der chemischen –, B 192

Industrie Chimique en Europe, L'–, B 71

Industrie, Die Luftkonditionierungsanlage in der chemischen –, 1

Industriehygiene und Arbeitsphysiologie, V 17

Industrielle Chemie, Internationaler Kongreß für –, Madrid, N 124

Industriemedizin, V 17

Industrie, Schweizerische chemische –, s. Wirtschaft

Industrie, Schweizerische Gesellschaft für Chemische –, C 303, V 303

Infections, Cellular Metabolism and –, B 169

Informationen, 24, 48, 72, 96, 124, 148, 174, 194, 222, 308

Infrarotspektroskopie in der organischen Chemie, Anwendungen der –, V 167

Infrarot-Spektroskopie, Neuere Entwicklung der –, V 118

Insecticides and Acaricides, Analysis of –, B 260

Insektizid Dichlordiphenyltrichloräthan, Das – und seine Bedeutung, Bd. I, B 259

Instrumental Methods in Electrochemistry, New –, B 45

3. Internationaler Kongreß für Biochemie in Brüssel, N 24

Ionenaustauscher, Chemie und Anwendung der – in Wissenschaft und Technik, 49

Ionenaustauscher im Laboratorium und in der Industrie, M 303

Ionenaustauscher in der Technik, Anwendung der –, 125

Ionenaustauschern, Über den Aufbau und die Wirkungsweise von –, 49
Ionenaustauschern, Über die Selektivität von –, B 189
Ionenaustausches, Physikalische Chemie des –, 73
Ion Exchange in Crystals, V 165
Ion Exchange on Synthetic Faujasite, V 118
ions, Les échangeurs d'– en chimie analytique et préparative, 97
Ion Transport across Membranes, B 68, Korr. B 193
Isotopenforschung, Angewandte –, M 112, 164, V 256
Isotope, Radioaktive und stabile – als Hilfsmittel der angewandten Forschung in Chemie und Physik, V 256
Isotopic Gas Analysis for Biochemists, B 169

J

JAUNIN R. C 111
β-Jonylidenacetaldehyd, Die Produkte der oxydativen Spaltung von β-Carotin mit H_2O_2 und Osmiumtetroxyd (Retinin und –), V 115
Journal für praktische Chemie, C 17

K

KAISER O. C 65
Kalidüngung, B 189
Kalium-Natrium-Austausch, Der – als Energieprinzip in Muskel und Nerv, B 188
Kaliums, Chemische Methoden zur Bestimmung des –, B 189
KARRER P. C 302
Katalyse an Metallen und Oxyden, Zum elektronischen Mechanismus der –, V 216
Katalyse der Autoxydation ungesättigter Verbindungen, Die –, V 66
Katalyse, Tagung über – in Philadelphia, N 194
Kautschuk, Über Natur- und Synthese- –, V 218
Kautschukverarbeitung, Kurs und Praktikum über – in Delft, N 96
Kautschukwissenschaft und Kautschuktechnologie, Fortschritte der –, 149, 265
Kernchemie, Angewandte –, V 257
Kernchemie, Extraordinariat an der Universität Bern, C 215
Kernforschung, Europäische Organisation für –, C 162
Ketosäuren, Neue Amino- und – in Pflanzen und Biosynthese der Aminosäuren, V 166
Kinetik biologischer Vorgänge, Einführung in die Energetik und –, B 192
Koagulationserscheinungen am Silberbromid, Über Fällungs- und –, 287
Kohlenhydrate, Konstitutionsermittlung der – durch fermentativen Abbau, V 217
Kohlenstoffverbindungen, Fortschritte in der Synthese der –, B 46
Kohlenwasserstoffen, FRIEDEL-CRAFTSsche Synthesen mit aliphatischen und hydroaromatischen –, V 118
Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, B 168
Kolloiden, Über die Theorie der Stabilität von –, V 143
Kolloid-Gesellschaft, Tagung 1955 in Deutschland, N 222
Komitee für Chemie, Schweizerisches –, V 142
Komplexe, Über neue Sauerstoff- und Fluorhaltige –, B 220
komplexometrische Titration, Die –, B 260
Komplexone, Die analytische Verwendung der –, V 167
Konstitution, Ultrarot-Spektrum und chemische –, B 282
Kontroll-Geräte-Lexikon 1954; Prüf-, Meß- und –, B 190
Korrosion, Europäische Föderation –, C 162
Korrosionstagung in Frankfurt am Main, C 17
«Kristallisationserscheinungen bei Hochpolymeren», Symposium über –, N 24, C 93
Kristallschichten, Starke Störungen in – und ihr optischer Nachweis, N 96
KUHN WERNER, C 17
Kunstharzen; Die Bezeichnung von –, die freie Äthylenoxydgruppen enthalten, 161
Kunststoffe 1955, Düsseldorf, N 72, 194
Kunststoffen, Fortschritte bei der Verarbeitung und Anwendung von –, V 218
Kunststoff-Industrie der Schweiz, Die –, B 281
Kunststoff-Institut, Deutsches –, C 186
Kunststoffe – Plastics, B 46
Kupfer, B 189
Kupfer; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: –, Teil A, Lfg. 1, B 219
KUSCH P. C 303

L

Labgerinnung der Milch, Weiteres über die Primärreaktion (enzymatische Phase) der –, V 114
LABHART H. C 215
Laboranten, ABC des Chemie-–, B 170
Laboratorienausstattung, Erste Internationale Ausstellung für –, Gent, N 72
Laboratorium, Verteilungsverfahren im –, B 190
Lacke, Cellulose-–, B 261
Lacktechnische Schriften, Bd. 4, B 261
LAMB W. E. C 303
LANZ PAUL † C 186
Lärms, Auswirkung des –, V 17
Latex, 149
Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenchemie, II. Teil, B 168
Lehrbuch der anorganischen Chemie, B 69
Lehrbuch der Chemie, I. Teil: Anorganische Chemie, B 220
Lehrbuch der chemischen Technologie, B 260
Lehrbuch der organischen Chemie, B 221
Leichtmetallanalyse, B 260
Leimverbindungen, Untersuchungen über die Einwirkung von feuchtigkeitsgesättigter Luft auf die Festigkeit von –, B 169
Lichtabsorption organischer Farbstoffe, 237
Lobelin und Lobeliaalkaloide, B 188
Löslichkeit von Azetylen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, Untersuchungen über die –, B 70
Luftkonditionierungsanlage, Die – in der chemischen Industrie, 7
Luminescent Materials and Their Applications, Abstracts of the Literature on Semiconducting and –, B 189

M

Macromolecules, New Physiochemical Methods in the Study of Proteins and other –, V 43
Magnesium, B 189
makromolekulare Chemie, Die –, 225
makromolekulare Chemie, Symposium für –, Zürich, N 148, V 216
makromolekularer (silikonähnlicher) Stoffe, Über Umsetzungsreaktionen zum Aufbau –, V 187
Material and Energy Balances, B 261
MATIJEVIĆ E. N 96
Medicine, Electrochemistry in Biology and –, B 281
mélanges d'eau et d'acide nitrique, La distillation des –, 232
MELLET R. † C 93
Membranes, Ion Transport across –, B 68, Korr. B 193
Meß- und Kontroll-Geräte-Lexikon; Prüf-,– 1954, B 190
Metabolism, Cellular – and Infections, B 169
Metabolism, Chemical Pathways of –, Vol. I/II, B 46
Metallen, Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von –, B 94
Metallen und Oxyden, Zum elektronischen Mechanismus der Katalyse an –, V 216
Metallkunde, Theoretische –, B 283
Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. IV, Teil 2, B 190
Methods of Biochemical Analysis, Vol. I, B 120
Methods of Quantitative Micro-Analysis, B 170
17a-Methyl-D-homotestosterone, Zur Stereochemie der epimeren –, V 116
Milch, Über die Oligosaccharide der Frauen-–, V 145
Milch, Weiteres über die Primärreaktion (enzymatische Phase) der Labgerinnung der –, V 114
Micro-Analysis, Methods of Quantitative –, B 170
Micro and Semimicro Methods, B 20
Mikrochemie, Internationale Tagung für –, Wien, N 148
mikrochemischen Methoden, Handbuch der –, Bd. I, Teil 1, B 70
mikroskopische Methoden; Organisch-präparative und –, Bd. I, Teil 1, B 70
Mineral Synthesis, Contributions to –, V 165
Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 17, 43, 66, 93, 111, 141, 162, 186, 255, 303
Mixtures, Separations of – Using Crystals as Molecular Sieves, V 165
Modern Gas Analysis, B 189
MOHLER H. C 111
Molecular Sieves, Separations of Mixtures Using Crystals as –, V 165, 166
Molecules, Structure of – and Internal Rotation, B 191
Molekulargewichtsbestimmungen makromolekularer Verbindungen, V 217
MÜHLEMANN H. C 162
MURALT A. v. C 215
Muskel und Nerv, Der Kalium-Natrium-Austausch als Energieprinzip in –, B 188

N

Natrium-, Der Kalium--Austausch als Energieprinzip in Muskel und Nerv, B 188

Naturforschende Gesellschaft, Schweizerische –, V 142, N 148

Natur- und Synthese-Kautschuk, Über –, V 218

Nepetalic Acid, The Structure of –, B 283

Nerv, Der Kalium-Natrium-Austausch als Energieprinzip in Muskel und –, B 188

Nobelpreis für Chemie, C 302

– Medizin, C 302

– Physik, C 303

Nobelpreisträgertagung, Lindau, N 72

Nukleinsäuren, V 217

O

Oberflächenreaktionen, Beobachtungen an –, 250

Ölen, Aktuelle Probleme bei Verbrennungsmotoren-–, 1

Oligosaccharide der Frauenmilch, Über die –, V 145

optischen Sensibilisierung photographischer Emulsionen, Probleme der –, 37

Organic Analysis, Vol. II, B 168

Organic Analysis, Qualitative – and Scientific Method, B 282

Organic Chemistry, An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in –, B 170

Organic Chemistry, Introduction to Theoretical –, B 168

Organic Chemistry, Physical Methods of –, Part III, B 46

Organic Chemistry, Synthetic Methods of –, Vol. 9, B 189

Organic Chemistry, Technique of –, Vol. VII B 189

Organic Compounds, Chemical Properties of –, B 261

Organic Reactions, Vol. VIII, B 190

Organic Solvents, B 189

Organic Syntheses, Vol. 34, B 44; Collective Vol. 3, B 221

organisation de la recherche appliqué, L'– en Europe, aux Etats-Unis et au Canada, B 260

organische Analyse, Die –, B 70

Organische Chemie, Internationaler Kongreß in Zürich, N 48, 148, 174, C 215, V 216

organischen Chemie, Anwendungen der Infrarotspektroskopie in der –, V 167

organischen Chemie, Lehrbuch der –, B 221

organischen Chemie, Methoden der – (Houben-Weyl), Bd. IV, Teil 2, B 190

organischen Chemie, Präparative Mikromethoden in der –, Teil 1, B 70

Organischer Teil der Vorlesungen über pharmazeutische Chemie und Arzneimittelsynthese für Studierende und Apotheker, B 169

Organisch-präparative und mikroskopische Methoden, Bd. I, Teil 1, B 70

Otto-Hahn-Preis, C 278

Outlines of Enzyme Chemistry, B 191

oxydation biologique, Nouveaux produits d'– dans le domaine des stéroides, V 119

oxydativen Spaltung, Die Produkte der – von β-Carotin mit H_2O_2 und Osmiumtetroxyd (Retinin und β-Jonylidenacetaldehyd), V 115

Oxyden, Zum elektronischen Mechanismus der Katalyse an Metallen und –, V 216

P

Pallmann H. C 302

Paper Chromatography and Paper Electrophoresis, A Manual of –, B 145

Papierelektrophorese, Die –, B 20

Patente, Neue Schweizer –, 22, 47, 72, 94, 121, 146, 171, 193, 222, 262, 284, 307

Patgrams, Chemical –, B 261

Pathways, Chemical – of Metabolism, Vol. I/II, B 46

Pauli W. C 278

Pflanzenernährung, B 168

Pflanzen, Neue Amino- und Ketosäuren in – und Biosynthese der Aminosäuren, V 166

Pharmakologie, Handbuch der experimentellen –, 11. Bd. B 188

Pharmakopöekommission, C 162

pharmazeutische Chemie und Arzneimittelsynthese für Studierende und Apotheker, Vorlesungen über –, 2. Bd. B 169

*p*H Determinations, Electrometric –, B 68

Phenylazidbildung aus Diazoniumsalz und Phenylhydrazin, Zum Mechanismus der –, V 118

Phosphate; Silicium, Schwefel, –, B 283

Phosphor-ylene, Synthesen über Stickstoff-ylide und –, V 306

photographischer Emulsionen, Probleme der optischen Sensibilisierung –, 37

Photographisches Kolloquium, ETH Zürich, N 96

Photometrie; Kolorimetrie, – und Spektrometrie, B 168

Physical Chemistry, B 45, 220

Physical Methods of Organic Chemistry, Part III, B 46

Physicochemical Calculations, B 93

Physicochemical Methods, New – in the Study of Proteins and other Macromolecules, V 43

Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben, B 191

Physikalische Chemie, Allgemeine und –, I. Teil, B 261

Physiologische Chemie, 2. Bd. 1. Teil, B 170

physiologischen Chemie, Wörterbuch der –, B 67

Plasticizers, The Technology of Solvents and –, B 44

Plastics, Kunststoffe –, B 46

Plastiques, III^{es} Journées Internationales des –, Paris, N 48

Polarographic Techniques, B 220

Polyamide, Die –, B 93

Polykondensate, Der gegenwärtige Stand der –, V 218

Polymeren; Charakterisierung, Eigenschaften und Struktur der isotaktischen –, V 217

Polymerisate, Der gegenwärtige Stand der –, V 217

Polymerization, Emulsion –, B 120

Polystyrol, 1. Teil, B 221

Polyvinylalkohol, Fasern aus –, V 18

Potassium, V 116

Potassium Symposium 1954, B 189

Praktikumsaufgaben, Physikalisch-chemische –, B 191

Präparative Mikromethoden in der organischen Chemie, Teil 1, B 70

Präzisionswaagen, 110

Primärreaktion (enzymatische Phase) der Labgerinnung der Milch, Weiteres über die –, V 114

Probierkunde der Erze, Der Beitrag Agricolas zur –, 277

Progress in Hormone Research, Recent –, Vol. 10, B 46

Progress in Stereochemistry, Vol. 1, B 191

Proteine, V 217

Proteingemischen, Die Zerlegung von – mittels flüssiger Phasenpaare, V 119

Proteins and other Macromolecules, New Physicochemical Methods in the Study of –, V 43

Prüf-, Meß- und Kontroll-Geräte-Lexikon 1954, B 190

Q

Qualitative chemische Analyse, B 120

Qualitative Organic Analysis and Scientific Method, B 282

Qualitative Schnellanalyse, B 20

Quantentheorie in ihrer Anwendung auf Chemie, C 215

Quantentheorie, Thermodynamik auf den Grundlagen der –, Quantenstatistik und Spektroskopie, 3. Bd. 1. Hälfte, B 145

Quantitative Micro-Analysis, Methods of –, B 170

Quecksilber, B 189

R

Radioaktive und stabile Isotope als Hilfsmittel der angewandten Forschung in Chemie und Physik, V 256

Radioisotope als Hilfsmittel der biologischen Forschung, V 258

Reactions, Organic –, Vol. VIII, B 190

Reaktionen, Beobachtungen an Oberflächen–, 250

Reaktionen in flüssigem Ammoniak, Untersuchungen über –, B 282

Reaktionen in und an festen Stoffen, B 191

Recent Progress in Hormone Research, Vol. 10, B 46

recherche appliqué, L'organisation de la – en Europe, aux Etats-Unis et au Canada, B 260

Retinin und β-Jonylidenacetaldehyd, Die Produkte der oxydativen Spaltung von β-Carotin mit H_2O_2 und Osmiumtetroxyd (–), V 115

Ringketonen, Dielektrische Eigenschaften von –, V 117

Roger Adams Symposium, The –, B 282

Rohrzucker-Synthese, Über neuere Arbeiten auf dem Gebiet der –, V 66

Rotation, Structure of Molecules and Internal –, B 191
Rubber-Stichting, Delft, C 93, N 96, C 215
Rubber, Synthetic –, B 21
Ruhrgas Aktiengesellschaft, Gesammelte Berichte aus Betrieb und Forschung der –, B 21

S

Sauerstoff- und Fluor-haltige Komplexe, Über neue –, B 220
Schallverbreitung, Bekämpfung der –, V 17
SCHERRER P. C 93
SCHOU SVEND AAGE, C 302
SCHWARZENBACH G. C 65, M 163
Schwefelkohlenstoff, Dehydrierungen mit CS_2 als Dehydrierungsmittel, V 117
Schwefel; Silicium, –, Phosphate, B 283
Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, Neuere Ergebnisse und Probleme der Chemie der –, V 67
Schweizerische Chemische Gesellschaft, N 48, C 93, V 114, 142, N 148, C 215, M 216, N 222
Schweizerische chemische Industrie, s. Wirtschaft
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, C 303, V 303
Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, V 142, N 148, V 216
Schweizerischer Chemiker-Verband:
Ausschlüsse, M 141
Bericht des Kassiers, M 163
Chemiker-Kammer, Schweizerische –, M 66, 93, 113, 163
Chemiker-Register, M 66, 93, 113, 163
Chimia, Bericht über die – im Jahre 1954, M 113, 163
Generalversammlung 1955, M 93, 112
– Protokoll der –, M 162
Geschäftsstelle, Bericht der – über das Jahr 1954, M 114, 163
Kollektivreise an die Achema XI, M 93
Mitglieder, Neue –, M 17, 43, 66, 93, 111, 141, 164, 255, 303
Mitteilungen, M 17, 43, 66, 93, 111, 141, 162, 186, 255, 303
Patentgesetzes, Inkraftsetzung des neuen –, M 303
Präsidialbericht 1954, M 112, 163
Schweizer Chemiker, Der –, Mitteilungsblatt des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 163
Sonderheft «Vorträge über Ionenaustausch», M 163, 303
Tagung «Angewandte Isotopenforschung», M 112, 164, V 256
Vorstand, Aus dem –, M 93
Schweizerisches Komitee für Chemie, V 142
Schweizer Patente, Neue –, 22, 47, 72, 94, 121, 146, 171, 193, 222, 262, 284, 307
Semiconducting and Luminescent Materials and Their Applications, Abstracts of the Literature on –, B 189
Sensibilisierung photographischer Emulsionen, Probleme der optischen –, 37
Separations of Mixtures Using Crystals as Molecular Sieves, V 165, 166
Serumproteinen, Die Zerlegung von –, V 119
Sicherheit im Chemiebetrieb, B 192
SIGNER R. C 65, M 163
Silber, B 189
Silberbromid, Über Fällungs- und Koagulationserscheinungen am –, N 96, 287
Siliciumchemie, Wesen und Bedeutung der –, B 46
Silicium, Schwefel, Phosphate, B 283
silikonähnlicher Stoffe, Über Umesterungsreaktionen zum Aufbau makromolekularer –, V 187
Simultan-Elektrophorese, Zur Technik der – in freier Lösung, V 116
Sodium, V 116
Solubilization and Related Phenomena, B 192
Solvents and Plasticizers, The Technology of –, B 44
Solvents, Organic –, B 189
Spectroscopy in Organic Chemistry, An Introduction to Electronic Absorption –, B 170
spektrochemische Analyse, Untersuchungen auf den Einfluß dritter Analysenpartner auf die –, B 219
Spektrometrie; Kolorimetrie, Photometrie und –, B 168
Spektroskopie in der organischen Chemie, Anwendungen der –, V 167
Spektroskopie, Neuere Entwicklung der Infrarot–, V 118
Spektroskopie, Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und –, 3. Bd. 1. Hälfte, B 145
Spektroskopie, Vakuum–, 298
Spurenelemente, Biochemie der –, B 146
STAUDINGER H. N 148, C 302
Stabilität von Kolloiden, Über die Theorie der –, V 143
Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry, B 67
STEIGER K. C 162
Stereochemie der epimeren 17a-Methyl-D-homotestosterone, Zur –, V 116
Stereochemistry, Progress in –, Vol. 1, B 191
Steric Effects in Dyes, B 282
stérique, Empêchement –, C 93
stéroides, Nouveaux produits d'oxydation biologique dans le domaine des –, V 119
Stickstoff-Schwefel-Verbindungen, Neuere Ergebnisse und Probleme der Chemie der –, V 67
Stickstoff-ylide und Phosphor-ylene, Synthesen über –, V 306
Stoffübergangs, Neuere Anwendungen der Dimensionsanalyse bei Problemen des –, 135
Stoffwechsel, Der –, 1. Teil, B 170
STOLL A. C 215
Strontium, B 189
Structure of Molecules and Internal Rotation, B 191
Studienreise durch Westdeutschland, N 148
Surface Diffusion, V 164
Synthetic Methods of Organic Chemistry, Vol. 9, B 189
Synthetic Rubber, B 21
Synthese der Kohlenstoffverbindungen, Fortschritte in der –, B 46
Synthese-Kautschuk, Über Natur- und –, V 218

T

Technik, Absorptionsprozesse in der chemischen –, B 70
Technik, Anwendung der Ionenaustauscher in der –, 125
Technik, Europäisches Treffen für chemische – in Frankfurt am Main, N 48
Technik, Grundriß der Chemischen –, B 20
Technik in USA, Chemische –, B 21
Technik, Werkstoffe der chemischen –, B 306
Technique of Organic Chemistry, Vol. VII, B 189
technischen Chemie, Ullmanns Encyklopädie der –, Bd. 5, B 93
technischen Elektrochemie, Handbuch der –, 4. Bd. B 220
Technologie, Chemische –, Bd. 4, B 46
Technologie des Erdöls, Kleine –, B 281
Technologie, Lehrbuch der chemischen –, B 260
Technology of Solvents, The – and Plasticizers, B 44
Terylene, V 19
THEORELL H. C 302
Theoretical Organic Chemistry, Introduction to –, B 168
Theoretische Metallkunde, B 283
Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und Spektroskopie, 3. Bd. 1. Hälfte, B 145
Thiophene Rings, Compounds with Condensed –, B 192
Thorium und Isotope; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: –, B 219
TISELIUS A. C 215, V 216
Titration, Die komplexometrische –, B 260
trajectoires de distillation des mélanges binaires, Sur l'établissement des –, 232
TREADWELL W. D. C 65, 93
Treffen für chemische Technik, Europäisches –, N 96, C 162
Trithione, Aus der Chemie der –, V 187
Trockenkautschuk, 156
Tropanalkaloide, Chemie und Biochemie der –, 25

U

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 5, B 93
Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, B 282
Union, Internationale – für reine und angewandte Chemie, N 174, C 215; Kolloquium, B 283
Universität Basel, C 17, 141, 215
Universität Bern, C 111, V 164, C 215
Universität Zürich, C 215
Université de Lausanne, C 111
USA, Chemische Technik in –, B 21

V

Vakuumspektroskopie, 298
VEILLON L. C 215
Veratrum-Alkaloid-Reihe, Neuere Ergebnisse in der –, V 117
Verbrennungsmotorenölen, Aktuelle Probleme bei –, 1

Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken, V 168

Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender an der ETH, V 18, 167, 281

Verfahrenstechnik, Chemische –, Bd. II, B 45

Versammlungen. Kongresse, V 17, 43, 66, 114, 142, 164, 187, 216, 256, 279, 303

Verteilungsverfahren im Laboratorium, B 190

VIGNEAUD V. DU, C 302

VIRTANEN A. I. C 65

Viruses, Some Chemical Studies on –, B 283

Vitamine, Chemie und Technik der –, II. Bd. 3. Lfg. B 188

Vitamine, Die wasserlöslichen –, 3. Lfg. B 188

Vitamins, The –, Vol. III, B 68

VOLMER M. C 162, 278

W

Waagen, Präzisions–, 110

Waschmittelchemie, Fortschritte und Probleme auf dem Gebiet der –, 175

Wasserstoffbrückenbindung, Neuere Ergebnisse zur Frage der –, V 19

Wasser, Vom –, XXI. Bd. B 145

wäßrigen Systemen, Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in –, B 281

Waves, Dielectrics and –, B 68

Werkstoffbegriffe, B 218

Werkstoffe der chemischen Technik, B 306

Werkstoff-Tabelle, Dechema–, 4. Lfg. B 191

WIEGNER, C 65

WIELAND H. C 278

WILHELM A. C 303

Wirtschaft, 21, 71, 121, 171, 221, 283

Wörterbuch der physiologischen Chemie, B 67

Z

Zink, B 189

Zucker aus Datteln, C 111

CHIMIA

Volumen 9 Fasc. 1 1955 Pag. 1 – 24

Aktuelle Probleme bei Verbrennungsmotorenölen*

Von P.-D. Dr. M. Brunner

Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich

1. Einleitung

Die Entwicklung des Motorfahrzeugs wie auch des Flugzeugs geht offensichtlich dahin, Menschen und Frachten zu allen Tages- und Jahreszeiten, bei jeder Witterung, immer schneller, sicherer und komfortabler zu befördern, gleichzeitig aber Unterhaltszeit und -kosten möglichst klein zu halten.

Viele Jahrtausende mußten verstreichen, ehe der Mensch, man kann sagen, fast plötzlich, innerhalb eines Menschenalters, es lernte, die im Erdöl schlummernden kalorischen Energien in geeigneten Maschinen, den Otto- und Dieselmotoren, in jüngster Zeit auch den Gasturbinen, in Energie der Bewegung überzuführen und so nutzbar zu machen.

Die nur schon in den letzten drei Jahrzehnten erfolgte Entwicklung der Verbrennungs-, insbesondere der Ottomotoren ist nun in verschiedener Beziehung sehr bemerkenswert. Oberstes Gebot für einen Motorenkonstrukteur war seit jeher, sowohl eine möglichst hohe *Hubraumleistung* als auch – besonders wichtig bei Flugmotoren – ein möglichst niedriges *Leistungsgewicht*, dabei aber – nicht minder wichtig – einen möglichst kleinen spezifischen, auf eine Pferdekraftstunde bzw. auf einen Tonnenkilometer bezogenen *Kraftstoffverbrauch* zu erreichen.

Ein niedriger Kraftstoffverbrauch trägt außer der Verringerung der Betriebskosten dazu bei, den *Aktionsradius* der Verkehrs- und Transportmittel oder, vorzugsweise bei Flugzeugen, auch die *Nutzlast* zu erhöhen. Wohl die vornehmste Aufgabe für den verantwortungsbewußten Motorenkonstrukteur liegt aber, auf weite Sicht betrachtet, darin, daß mit der besseren motorischen Ausnützung der im Erdöl steckenden Energie die Erdölvorräte selbst nach Möglichkeit geschont werden, eine bei der gewaltig zunehmenden Motorisierung und dem entsprechend anwachsenden Kraftstoffbedarf höchst bedeutsame Zielsetzung.

Wenn heute, verglichen etwa mit dem Jahre 1924/25, Ottomotoren eine fast doppelte, Flugmotoren eine bis dreimal höhere Hubraumleistung, dabei einen um gegen 50 % niedrigeren spezifischen Kraftstoffverbrauch aufweisen, so konnte dieser Fortschritt nur durch eine größere Zahl von parallel vor sich gehenden Einzelentwicklungen realisiert werden. So war es, um nur ein bezeichnendes Beispiel zu nennen, ganz ausgeschlossen, Hubraumleistung und Kraftstoffverbrauch durch die bekannten Mittel der Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses, der Überladung, der Erhöhung der Drehzahl zu verbessern, ohne gleichzeitig auch der Werkstoffeigenschaften, der Form des Verbrennungsraumes und der Ausgestaltung der verschiedenen beweglichen Motorteile zu gedenken, und im weiteren die Klopffestigkeit des Kraftstoffs sowie insbesondere die maßgeblichen Eigenschaften des *Schmieröls* entsprechend zu verbessern.

Gewöhnlich ist in diesem Wettstreit der Entwicklung der Motorenkonstrukteur der richtungsweisende Teil. Er zwingt, in seinen Konzeptionen der Realität oft weit vorauseilend, den Mineralölchemiker, ständig noch bessere, hochwertigere Kraft- und Schmierstoffe zu entwickeln, damit sie sich den erhöhten Anforderungen als gewachsen erweisen. Natürlich dürfen die ständig höheren Herstellungskosten solcher Betriebsstoffe nicht etwa wieder die erwähnten motorischen Vorteile zunichte machen.

Aber nicht nur der Motorenkonstrukteur trägt, wenn man so sagen darf, die Schuld an der Verschärfung der Anforderungen an die verschiedenen im Fahr- und Flugbetrieb benötigten Betriebsstoffe, insbesondere das *Schmieröl*, sondern es liegen noch ganz andere Gründe dafür vor:

Motorfahrzeug und Flugzeug sollen heute, im Gegensatz zu noch vor vierzig bis fünfzig Jahren, auch unter extremsten klimatischen Bedingungen zuverlässig und wirtschaftlich betrieben werden können. In diesem Zusammenhange sei nur darauf hingewiesen, daß heute das Auto mehr und mehr im Winterverkehr eingesetzt wird und daß mangels Einstellräume zahllose Motorfahrzeuge des Nachts selbst im Winter im Freien parkieren. Im weitern stellen der ausgesprochen intermittierende Betrieb eines großen Teils der Motorfahrzeuge, dann aber auch wieder schnelles Fahren, ferner die im Verhältnis zur Motorleistung immer kleiner werdende Ölfüllung höhere Ansprüche an das Schmieröl. Auch das Flugzeug soll trotz ungünstigster Witterungsbedingungen das ganze Jahr über flugplanmäßig seine Strecken abfliegen können, bei den hohen Steig- und Sinkgeschwindigkeiten in kurzer, oft nur nach Minuten zählender Zeit, von arktischem zu tropischem Klima und umgekehrt wechselnd. Zu allen diesen verschärften Betriebsbedingungen gesellt sich noch der Wunsch, das Überholungsintervall und den Schmierölwechsel bei den Motoren mehr und mehr auszudehnen, um die Unterhaltskosten möglichst niedrig zu halten.

* Antrittsvorlesung, gehalten am 23. Januar 1954 an der ETH.

2. Allgemeines über Motorenöl

In der vorliegenden Betrachtung soll, dem Umfang des Gebietes entsprechend, mehr in zusammenfassender Weise dargelegt werden, wie in den letzten Jahren die Entwicklung der Schmieröle für Verbrennungsmotoren, im folgenden kurz als *Motorenöle* bezeichnet, erfolgte, ferner, welche Probleme sich dabei stellten und heute noch stellen und welche Zielsetzungen sich dabei abzeichnen.

Die *Aufgaben*, die heute ein Motorenöl zu erfüllen hat, sind von einer Mannigfaltigkeit, wie sie andere Schmieröle kaum aufweisen. Neben der wichtigsten Aufgabe, die übereinandergleitenden Werkstoffe bis zu Temperaturen von 250 °C, bei hohen Gleitgeschwindigkeiten und Anpreßdrucken, durch einen kontinuierlichen, widerstandsfähigen Schmierfilm, der «Vollschmierung» möglichst nahekommend, voneinander zu trennen und so Reibungsverluste, unzulässige Erhitzung und unzulässigen Verschleiß möglichst zu vermindern, soll das Motorenöl auch die abdichtende Wirkung der Kolbenringe gegen die hochgespannten Verbrennungsgase unterstützen. Dabei muß es gleichzeitig die Rolle eines Wärmeableitungsmittels übernehmen, ferner den trotz allen Vorkehrungen unvermeidlichen Metallabrieb fortschaffen und endlich noch als Korrosionsschutzmittel gegen aggressive Verbrennungsgase und Auspuffgaskondensat wirken, ein wichtiger Punkt besonders bei der längeren Stillegung von Motoren.

Es ist, möchte man fast vermuten, eine gütige, der zunehmenden Motorisierung weitgehend entgegenkommende Vorsehung, daß in den meisten Erdölen neben den als Kraft- und Heizstoffe in Betracht kommenden Komponenten, wie Erd- und Flüssiggasen, Benzin, Petrol, Dieselkraftstoffen usw., sich auch gerade noch geeignete höhermolekulare Verbindungen, ebenfalls vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehend, vorfinden, aus denen sich die für den störungsfreien und wirtschaftlichen motorischen Betrieb so wichtigen Schmierstoffe in vollauf hinreichenden Mengen gewinnen lassen. Dabei hat es sich bald gezeigt, daß in diesen Kohlenwasserstoffgemischen mit Molekulargewichten von etwa 300 bis 800 eine Reihe wichtiger Eigenschaften in glücklicher Weise vereinigt sind, wie z. B. geringe *Verdampfbarkeit*, Möglichkeit der Herstellung verschiedener, den besonderen Verwendungszwecken angepaßter *Viskositätsstufen*, befriedigende *Schmierfähigkeit* sowie *thermische* und *oxydative Beständigkeit; Indifferenz* gegenüber den im Motorenbau vorkommenden Werkstoffen und den verwendeten Kraftstoffen, ferner befriedigendes *Verhalten in der Kälte*, bei der *Lagerung*, sowie schließlich auch günstige *hygienische Eigenschaften*.

Mit der Verschärfung der Anforderungen an das Motorenöl nach dem Ersten und besonders nach dem Zweiten Weltkrieg erwies es sich zunächst als zweckmäßig, unter den verschiedenen Erdölsorten vorzugsweise diejenigen zur Motorenölherstellung anzuwenden, die dank ihren günstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften hiezu besonders geeignet waren, d. h. solche, die günstige Schmiereigenschaften, eine flache Viskositätstemperaturkurve, gekennzeichnet durch einen hohen Viskositätsindex (V.I.) sowie eine hohe Oxydationsbeständigkeit aufweisen. Waren es zunächst die begehrten Öle pennsylvanischer Provenienz, welche den damaligen Anforderungen besonders gut entsprachen, so wurde es mit der inzwischen gewaltig zunehmenden Motorisierung für Krieg und Frieden nur allzubald offensichtlich, daß der tatsächliche Bedarf an hochwertigen Motorenölen die pennsylvanische Produktion um das Zehn- und schließlich um das Hundertfache überstieg. Dank verbesserten Raffinationsverfahren gelang es jedoch, wenn auch meist auf Kosten der Ausbeute, auch aus Erdölen anderer Provenienz durchaus brauchbare, ja für bestimmte Zwecke noch geeignetere Motorenöle herzustellen.

Mit der weiteren Entwicklung zeigte es sich aber, daß selbst die pennsylvanischen Öle, die inzwischen ebenfalls in den Genuß verbesserter Raffinationsmethoden gelangten, den ständig höher geschraubten Anforderungen, besonders den von schnellaufenden Dieselmotoren und Düsentriebwerken gestellten, nicht mehr voll entsprechen konnten. Zudem ergab sich durch die mehr und mehr in den Vordergrund tretende Verwendung des wohl mechanisch widerstandsfähigeren, aber korrosionsanfälligeren Bleibronce-Lagermetalls statt des früher üblichen Weißmetalls die Notwendigkeit, einerseits die Bildung von korrodierend wirkenden sauren Schmierölalterungsprodukten möglichst einzuschränken, andererseits das Lagermetall zu passivieren. Gerechterweise muß allerdings festgehalten werden, daß auch der Kraftstoff an der Bildung korrodierend wirkender Produkte in mehr oder weniger starkem Maße mitbeteiligt ist.

Bevor man jedoch zu einer eigentlichen Radikallösung schritt, nämlich zur Entwicklung eigentlicher vollsynthetischer, oxydationsstabiler Motorenöle von genau bekannter Konstitution, hat man versucht, und dies mit nicht geringem Erfolg, durch Einverleibung bestimmter chemischer Zusätze, sogenannter *Additives*, eine tragbare Zwischenlösung zu erreichen, eine Maßnahme, die sich schon aus rein wirtschaftlichen Erwägungen aufdrängte.

Einmal wurde es dadurch möglich, Schmierölfraktionen mit von Natur aus weniger günstigen Eigenschaften doch noch zu durchaus brauchbaren Motorenölen aufzuarbeiten, ein besonders bei dem in Kriegszeiten ungeheuer gesteigerten Bedarf nicht zu unterschätzender Vorteil. Sodann ist diese Lösung, von höherer Warte aus betrachtet, gleichbedeutend mit einer besseren Ausnützung der edleren Schmierölfraktionen des gesamten in der Welt geförderten Erdöls, ähnlich, wie dies auch beim Benzin durch Anwendung von Bleitetraäthyl und der Krackverfahren realisiert wird.

Endlich sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, sachgemäß hergestellte Schmierölregenerate durch erneuten Zusatz geeigneter Additives wieder in durchaus

hochwertige Motorenöle überzuführen, die sich nach unsern Erfahrungen in keiner Weise von bekannten und bewährten Markenölen unterscheiden.

3. Motorenöle mit «Additives»

Unter den wichtigsten Additives, die heute einzeln oder gesamthaft den zur Aufarbeitung von modernen Motorenölen vorgesehenen Mineralölraffinaten zugesetzt werden, sind zu nennen:

1. Mittel, welche den *Stockpunkt* des Öls erniedrigen und ihm eine bessere Fließbarkeit in der Kälte verleihen;
2. Mittel, welche die *Viskositätstemperaturkurve* verflachen, d. h. den Viskositätsindex erhöhen;
3. *Oxydationsinhibitoren*, welche die Bildung von sauren Ölalterungsprodukten und von Schlamm vermindern sollen;
4. *Korrosionsverhindernde Mittel;*
5. *Schlammdispergierende und säurebindende Zusätze*, sogenannte «Detergents», meist gleichzeitig auch Schwefelsäure bindend;
6. *Schaumverhindernde Mittel;*
7. *Farbstoffe.*

Nicht in allen Fällen ist ein Zusatz aller Additives notwendig, dies schon deshalb nicht, weil in einem einzigen Produkt oft mehrere Wirkungen vereinigt werden können.

Mit der allgemeineren Anwendung solcher Zusätze, die heute nicht mehr wegzudenken sind, ist eine neue Ära auf dem Schmiermittelgebiet angebrochen; dabei konnte es, wie dies meist zu geschehen pflegt, nicht ausbleiben, daß sich verschiedene neue Probleme und Schwierigkeiten ergaben, die selbst wieder zu mannigfachen und zum Teil auch eigentlich grundsätzlichen Untersuchungen Anlaß gaben.

Kälteverhalten. Paraffinfreie naphtenische Schmieröle zeigen beim Abkühlen, selbst auf Temperaturen wesentlich unter 0 °C, eine Zunahme der Viskosität, wie man sie auf Grund der Viskositätstemperaturfunktion erwartet. Sie verhalten sich dabei weitgehend wie NEWTONsche Flüssigkeiten. Der Übergang in den Stockpunkt, der Temperatur, wo infolge hoher Viskosität praktisch kein Fließen mehr stattfindet, erfolgt allmählich. Bei paraffinbasischen Ölen dagegen, die aus verschiedenen Gründen[1] oft absichtlich nicht ganz entparaffiniert werden, erfolgt durch *Paraffinausscheidung* eine zusätzliche, meist sprungweise Verdickung des Öls. Die beim weiteren Abkühlen zum Stockpunkt sich zu einem Netzwerk ausbildenden Paraffinkristalle verunmöglichen schließlich ein freies Fließen; die (scheinbare) Viskosität – es handelt sich nunmehr um ein thixotrope Eigenschaften aufweisendes System – hat den Wert von etwa 10000 cSt erreicht oder gar überschritten, so daß das Anlassen eines Fahrzeug- oder Flugmotors ernsthaft in Frage gestellt wird. Da jedoch die in den Lagern und Kolbengleitbahnen herrschenden Schergefälle wesentlich größer sind als die bei den üblichen laboratoriumsmäßigen Bestimmungen im Kapillar-Viskosimeter herrschenden, könnte man vermuten, daß unter solchen Bedingungen selbst bei einer scheinbaren Viskosität von 10000 cSt der Start noch leicht erfolgen würde, da unter dem im Motor herrschenden Schergefälle sich die Viskosität auf annähernd diejenige des Öls in den Poren des Paraffingerüstes reduziert, im günstigsten Falle auf diejenige, wie sie durch Extrapolation der bei 20–100 °C ermittelten Viskositätskurve auf die betreffende Kaltstarttemperatur erhalten wird.

Diese Vermutung, welche die zusätzliche Verdickung des Motorenöls durch Paraffinausscheidung als für den Kaltstart nicht so bedeutungsvoll erscheinen läßt, hat sich leider nach unsern Beobachtungen in der Praxis nicht bestätigt. Bei der bei tiefer Temperatur stark verminderten Klemmenspannung und Kapazität der Starterbatterie dreht der Motor nur sehr langsam durch, wodurch sich offenbar das zu einer wirksamen Verminderung der scheinbaren Viskosität nötige hohe Schergefälle nicht innert nützlicher Frist ausbilden kann. Die zunehmende Entladung der Batterie führt sodann bald zu einer entsprechenden Erniedrigung der Anlaßdrehzahl pro Minute, was wiederum das Schergefälle vermindert, damit aber die Reibungswiderstände nicht im erwarteten Maß verringert. Der Start muß deshalb mißlingen.

Den Bemühungen der Schmierölchemiker ist es jedoch gelungen, eine solche unerwünschte Ausscheidung von Paraffinkristallen zwar mengenmäßig nicht oder nicht wesentlich zu vermindern, jedoch letztere am gegenseitigen Verfilzen zu verhindern, so daß der Kristallbrei noch eine gewisse Fließbarkeit beibehält. Durch Zusatz von sogenannten *Stockpunkterniedrigern*, die vermöge ihrer chemischen Konstitution und der dadurch bedingten Löslichkeitseigenschaften im richtigen Moment an den ausfallenden Paraffinkristallen adsorbiert werden, kann das Kälteverhalten bzw. die Fließbarkeit von nicht vollständig entparaffinierten Schmierölen ohne Benachteiligung der übrigen Eigenschaften wesentlich verbessert werden. Erfreulich ist dabei, daß die früher auf diesem Gebiete herrschende Empirie in jüngster Zeit eigentlicher wissenschaftlicher Forschung Platz gemacht hat. Dank derselben wurde es möglich, die verschiedenen Zusammenhänge zu erkennen, die zwischen chemischer Konstitution des Stockpunkterniedrigers und seiner Wirksamkeit bestehen, insbesondere des Einflusses der Länge des Alkylrestes der Estergruppen bei Zusätzen auf Polyacrylesterbasis. Solche Produkte verdicken das Öl zwar etwas, bewirken aber gleichzeitig eine willkommene Erhöhung des V.I. Selbstverständlich wirken sie nur bei paraffinhaltigen Schmierölen, nicht aber bei naphtenischen, die einen sogenannten Viskositätsstockpunkt zeigen.

[1] Ein Entzug mehr oder weniger hoher Anteile an festen paraffinartigen Verbindungen, die einen V.I. von im Mittel etwa 200 aufweisen, ist gleichbedeutend mit einer unerwünschten Erniedrigung des V.I. des Öls, ganz abgesehen von der geringeren Ausbeute an Schmieröl selbst.

Viskositätsverlauf. In verschiedener Beziehung von besonderer Wichtigkeit, sowohl bei der Verwendung des Motorenöls in Flug- als auch in Fahrzeugen, ist ein möglichst flacher Verlauf der Viskosität mit der Temperatur, der in einem hohen «Viskositätsindex» zum Ausdruck kommt. Nicht nur wird dadurch (ein genügend tiefer Stockpunkt vorausgesetzt) ein besseres *Startvermögen* bei tiefen Wintertemperaturen erzielt, sondern das Öl wird nach dem Start auch rascher an die Schmierstellen gepumpt. Anderseits wird es bei den hohen Lager- und besonders den noch höheren Kolbentemperaturen wieder nicht allzu dünnflüssig, womit sowohl der Schmierfilm tragfähiger bleibt als auch ein besseres Abdichtungsvermögen gewährleistet wird. Im allgemeinen ist bei gleicher Viskositätsstufe auch die *Verdampfbarkeit* solcher Öle geringer, eine Eigenschaft, die sich in einem günstigen, niederen Ölverbrauch äußert. Es ist deshalb nicht von ungefähr, daß gerade die pennsylvanischen Öle, welche diese Eigenschaften von Natur aus in besonders hohem Maße aufweisen, so begehrt sind.

Die außerordentlich scharfen Anforderungen, wie sie heute der Winterbetrieb des Motorfahrzeugs mit sich bringt, verlangen nach Ölen von möglichst tiefer Viskosität bei der zu erwartenden Kaltstarttemperatur, damit die durch die tiefe Temperatur ohnehin schon stark geschwächte Batterie den Motor auf die zum erfolgreichen Anlassen nötige Drehzahl zu bringen vermag. Nach kurzer Betriebszeit herrschen jedoch an den Kolben wieder ähnliche Temperaturen wie beim Sommerbetrieb, so daß eine bestimmte Mindestviskosität auch wieder nicht unterschritten werden darf, damit Abnützung und Ölverbrauch nicht allzustark ansteigen. Ein hoher V. I. ist deshalb gerade für die Schweiz mit ihren schroffen Temperaturwechseln von größter Bedeutung; ein solcher ermöglicht auch, die zu führenden Motorenölviskositätsgrade stark einzuschränken, und die Zeit liegt sicher nicht allzufern, wo allgemein im Sommer und Winter dasselbe *Universalöl* verwendet werden kann, z. B. ein SAE-10/20-Öl von etwa 30–40 cSt/50 °C und einem V. I. von mindestens 120, besser um 150 herum. Ein derartiges Öl – es beginnen bereits solche im Handel zu erscheinen – weist z. B. bei –30 °C erst eine Viskosität von etwa 3500–4000 cSt auf, so daß, zum mindesten aus Viskositätsgründen, einem erfolgreichen Kaltstart nichts im Wege steht. Anderseits ist bei 250 °C die Viskosität erst auf 1,5 cSt gesunken, einen Wert, auf den bei dieser Temperatur auch die Viskosität eines SAE-30/40-Öls von 70 cSt/50 °C und einem V. I. = 100 absinkt.

Leider ist es nun nicht möglich, durch Raffination mit selektiv wirkenden Lösungsmitteln in wirtschaftlicher Weise Öle von derart hohem V. I. herzustellen, nicht einmal aus den pennsylvanischen, so daß sich die Frage stellte, wie hier, abgesehen von der eigentlichen Synthese chemisch definierter Verbindungen mit Schmierölcharakter, weitere Verbesserungen erzielt werden könnten.

Ein beinahe schon als klassisch anzusprechendes Verfahren zur Herstellung von Motorenölen hohen Viskositätsindexes ist das belgische *Elektrionverfahren.* Es ergibt gleichzeitig Schmieröle mit vorzüglichen schlammdispergierenden Eigenschaften. Die in Wasserstoffatmosphäre vorgenommene Behandlung des compoundierten Öls mit stillen elektrischen Entladungen, unter Mitwirkung von Protonen und Elektronen, führt hier zum Aufbau hochmolekularer, im Öl kolloidal gelöster Verbindungen, welche die Viskositätsstufe erhöhen, gleichzeitig aber die gewünschte Verflachung der Viskositätskurve herbeiführen.

Mit der Entwicklung der Polymerisationstechnik auf dem Gebiete der organischen Kunststoffe und der Herstellung von Polymeren hoher thermischer und chemischer Beständigkeit, von bestimmten, durch das mittlere Molekulargewicht und die Verteilungsfunktion gegebenen Löslichkeitseigenschaften, lag es nahe, dem Mineralölraffinat zur künstlichen Erhöhung des V. I. Polymere geeigneter Konstitution zuzusetzen. Die besondere Kunst ist dabei, solche Polymere ausfindig zu machen, die auch bei tiefer Temperatur mit dem Öl stabile Mischungen ergeben, es nicht allzu stark verdicken, jedoch seine Viskositätstemperaturkurve möglichst stark verflachen. Zudem müssen solche Zusätze chemisch und thermisch sehr beständig und vor allem mechanisch, gegen Scherwirkungen, widerstandsfähig sein. Andernfalls wäre mit einem starken Rückgang des V. I. während des Betriebes des Motors zu rechnen.

Mit dem Einverleiben solcher meist auf Basis von Polyisobutylen und Polyacrylsäureester aufgebauten Polymeren geeigneten mittleren Molekulargewichts, die zu einer Erhöhung des V. I. um 20 bis 50 und mehr führen, haben sich verschiedene Fragen ergeben, die auch heute noch der Abklärung harren, dies, obschon solche Zusätze bereits jahrelang praktisch angewandt werden. Es erhebt sich z. B. die Frage, ob der höhere V. I. solcher mit Polymeren versetzten Öle auch zu einem niedrigeren Ölverbrauch führt, wie dies bei Mineralölen mit zunehmendem natürlichem V. I. (bei gleicher Viskositätsstufe bei z. B. 50 °C) beobachtet wird. Die Beantwortung dieser Frage bereitet insofern Schwierigkeiten, als die durch den Zusatz bewirkte Verdickung des Öls, die sich auch in einer höhern Viskosität des Öls an den obern Kolbenpartien äußert, nicht zugleich auch einer verringerten Verdampfbarkeit entspricht, welche einen wichtigen verbrauchsbeeinflussenden Faktor darstellt. Öle mit künstlich erhöhtem V. I. lassen demzufolge etwa einen Verbrauch erwarten, welcher nur wenig geringer ist, als ihn das zusatzfreie Basisöl aufweisen würde.

Im weitern verhält sich ein mit Polymeren aufgedicktes Öl nun nicht mehr wie das Basisöl als NEWTONsche Flüssigkeit, sondern es zeigt, je nach der Menge des Zusatzes, eine mehr oder weniger ausgesprochene *Strukturviskosität.* Bei sehr hohem Schergefälle – bei hoher Drehzahl und kleinem Spiel der Gleitflächen kann es gegen 10^6 sec^{-1} betragen – fällt demzufolge die «schein-

bare» Viskosität des verdickten Öls temporär fast auf die Viskosität des zusatzfreien Basisöls bei der betreffenden Temperatur zurück. Die auftretenden Reibungsverluste entsprechen somit annähernd der Viskosität des Basisöls bei der betreffenden Temperatur und nicht der in den üblichen Viskosimetern bei niederem Schergefälle bestimmten und auf hohe Temperatur extrapolierten. Dieses Verhalten ist insofern als Vorteil zu werten, als infolge geringerer Reibungsverluste bei gleicher Motorleistung ein etwas geringerer spezifischer Treibstoffverbrauch erwartet werden kann. Nach UMSTÄTTER gestatten überdies strukturviskose Öle eine etwas höhere Belastbarkeit, bzw. ergeben bei gleicher Belastbarkeit eine längere Lebensdauer der Lager.

Ein weiterer Vorteil sowohl der elektrionisierten als auch der mit genau bekannten Polymeren versetzten Öle liegt, wie neuere amerikanische Versuche ergeben haben, darin, daß zufolge der relativ starken Verdickung des Basisöls schon durch geringe Zusätze solcher Mittel eine entsprechende Menge an Bright-Stock eingespart werden kann. Da Bright-Stock die Rückstandsbildung und insbesondere auch den Oktanbedarf in einem Ottomotor mehr erhöht als die geringe Menge der dem Öl zugesetzten Polymeren, wirkt sich eine Verringerung oder gar eine Eliminierung desselben nur vorteilhaft aus. Bei sehr dünnflüssigen Ölen (SAE-5- und SAE-10W) kann einer durch den Mangel an Bright-Stock sich eventuell ergebenden höheren Motorabnützung durch Zusatz besonderer schmierfähigkeitserhöhender Additives begegnet werden.

Trotzdem wurde bei Fahrzeugmotorenölen schon die Frage aufgeworfen, ob sich ein durch Zusatz von Polymeren auf 120 und darüber erhöhter V.I. in der Praxis überhaupt derart günstig auswirke, wie auf Grund der im Laboratorium mit den üblichen Viskosimetern durchgeführten Viskositätsbestimmungen zu erwarten wäre. Dabei wurde darauf hingewiesen, daß einerseits gewisse Polymere das Öl bei tiefer Temperatur stärker verdikken, als auf Grund einer Extrapolation der Viskositätswerte auf z. B. −30 °C zu erwarten wäre, anderseits, wie erwähnt, bei den hohen Schergefällen bei einem mit hoher Drehzahl laufenden Motor die scheinbare Viskosität des aufgedickten Öls fast wieder auf diejenige des dünnflüssigeren Basisöls zurückfällt. Es ist deshalb möglich, daß die tatsächlich im Motor zur Auswirkung gelangende Viskositätskurve wesentlich steiler verläuft als erwartet, d. h. der effektive V.I. wesentlich unter dem im Laboratorium bestimmten liegt und fast wieder denjenigen des zusatzfreien Basisöls erreicht. Interessant ist immerhin, daß bei Flugmotorenölen ein Zusatz von Polymeren zur V.I.-Erhöhung noch nicht als zweckmäßig erachtet, sondern ein natürlicher V.I. von 90 bis 95 gefordert wird.

Schmierfähigkeit. Die scharfe Raffination der Schmierölfraktion des Erdöls mit Lösungsmitteln zur Erzielung von Motorenölen, die einerseits einen möglichst hohen V.I., anderseits eine geringere Neigung zur Rückstandsbildung im Motorinnern ergeben, hatte, wie es sich in der Folge zeigte, den Nachteil, daß dem Öl auch aktive Stoffe entzogen wurden, die teils als natürliche Schmierfähigkeitsverbesserer, teils auch als Oxydationsinhibitoren wirkten. Die Folge davon war, daß bei gleicher Viskosität die Tragfähigkeit eines Schmierfilms bis zum Anfressen der Gleitflächen wie auch die Oxydationsstabilität des Raffinats geringer wurden. Die Fortschritte, die aber inzwischen auf dem Gebiete der Schmierfähigkeitsverbesserer und Oxydationsinhibitoren gemacht wurden, ließen es als aussichtsreich erscheinen, dem Raffinat Wirkstoffe solcher Art nachträglich zuzusetzen, und zwar noch erheblich wirksamere und stabilere, als sie im rohen Schmieröldestillat selbst vorhanden sind.

Im allgemeinen ist bei der Schmierung eines gut eingelaufenen, mechanisch in Ordnung befindlichen und betriebswarmen Ottomotors eine besonders stark erhöhte Schmierfähigkeit des Motorenöls zwar erwünscht, aber nicht unbedingt erforderlich. Unsere Versuche haben z. B. gezeigt, daß bei mit Bleibenzin betriebenen Motoren im Schmieröl schon nach kurzer Betriebszeit ein grauer Schlamm anfällt, vorwiegend aus festen Bleiverbindungen bestehend, die, so unerwünscht sie sonst sind, wenigstens den Vorteil zeigen, die Tragfähigkeit des Schmierfilms ganz beträchtlich zu erhöhen und damit die Anfreßgefahr stark beanspruchter Motorteile erheblich herabzusetzen. Indessen zeigen auch verschiedene heute dem Motorenöl beigemischte Inhibitoren und «Detergents» die unbeabsichtigte, aber natürlich gerne in Kauf genommene Begleiterscheinung, daß sie seine Schmierfähigkeit erheblich verbessern, so daß schon das Frischöl eine gegenüber gewöhnlichem Regular-Mineralöl erhöhte Schmierfähigkeit aufweist. Öle mit solchen Zusätzen eignen sich demzufolge besonders für Rennmotoren und abnorm hoch beanspruchte Motoren im allgemeinen, dann auch in den Fällen, wo ein schonendes Einfahren eines fabrikneuen Motors nicht möglich oder nicht erwünscht ist. In allerneuester Zeit werden Schmieröle mit erhöhter Schmierfähigkeit für zahlreiche amerikanische Automotoren, die mit hydraulischen Ventilstößeln ausgerüstet sind, zur Verringerung der Abnützung von den Motorenfabriken besonders empfohlen.

Kürzlich hat das in seiner Wirkung den kolloidalen Graphit erheblich übertreffende kolloidale *Molybdändisulfid* als Motorenölzusatz viel von sich reden gemacht. Während seine schmierfähigkeitserhöhende und die Abnützung vermindernde Wirkung unbestritten ist, erheben sich jedoch auch hier die schon beim Graphit aktuell gewesenen Fragen aufs neue, nämlich die Frage der Neigung zur Sedimentierung in den verschiedenen modernen Motorenölen mit den chemisch oft recht verschiedenen Additives sowie den Altölen verschiedenen Alterungs- und Verschmutzungsgrades. Ferner stellt sich die Frage, ob nicht der größte Teil dieses dispergierten Zusatzes mit der Zeit durch die heute vielfach

angewandten wirksamen Ölfilter dem Ölkreislauf bald entzogen wird, alles Fragen, die noch der experimentellen Abklärung bedürfen.

Dispergier- und Neutralisationszusätze. Trotz der erhöhten Oxydationsfestigkeit, der geringeren Neigung zur Verschlammung und der erhöhten Schmierfähigkeit befriedigen diese als Premium-Öle bezeichneten Motorenöle bei sehr starker Beanspruchung des Motors nicht ganz, vor allem nicht bei schnellaufenden Dieselmotoren. Bei letzteren ist die Verschmutzung des Öls durch ölfremde Bestandteile, z. B. Ruß, von nicht vollständig verbranntem Kraftstoff herrührend, stärker als beim Benzinmotor; dazu kommt hier noch die größere Neigung zur Bildung mehr oder weniger harter Beläge und zum Kolbenringverkleben. Dieses Verhalten wird, wie auch die stärkere Abnützung von Zylindern und Kolben, wieder begünstigt durch die Schwefelsäure, die sich bei der Verbrennung schwefelhaltiger Dieseltreibstoffe bei Luftüberschuß bildet. Alle diese Faktoren führen zu einer erheblichen Verschlammung des Öls und Verschmutzung des Motorinnern, damit aber auch zu erhöhter Gefahr von Motorstörungen.

Glücklicherweise ist es auch hier gelungen, durch schlammdispergierende und schwefelsäurebindende Motorenölzusätze wirksame Abhilfe zu schaffen. Diese meist auf Basis öllöslicher metallorganischer Barium- oder Calciumverbindungen, oft noch gemischt mit Zink-dithiophosphat als Inhibitor aufgebauten Additives, die sogenannten *Detergents* oder *Inhibitor-Detergent-Kombinationen*, werden dem Basisöl in Mengen von 2–20% zugesetzt und bilden ohne Zweifel einen wichtigen Markstein in der Entwicklung der Motorenöle. Wer je einmal Gelegenheit hatte, demontierte Fahrzeugdieselmotoren zu inspizieren, welche das eine Mal mit einem vorzüglichen Premium-Öl, das andere Mal mit einem eigentlichen «Heavy-Duty»-Öl mit aktiven Detergents geschmiert worden waren, wird ohne Zweifel von dem gewaltigen Unterschied in der Sauberkeit des Motors stark beeindruckt werden.

Immerhin soll nicht verschwiegen werden, daß diese eigentlich recht ölfremden metallorganischen Additives auch nicht eitel Freude brachten. Öle mit Zusätzen dieser Art erfordern eine besondere Pflege und überlegte Anwendung. Einmal sind diese Zusätze meist wasserempfindlich, verlangen deshalb trockene Lagerung, fallen bei intermittierendem Fahrbetrieb oft frühzeitig aus und werden wirkungslos, bilden mit Spuren von Wasser (z. B. ins Schmieröl gelangendes Auspuffgaskondensat) Schlamm, geben unter Umständen zu erhöhter Verschmutzung im Verbrennungsraum, eventuell auch zu Glühzündungen und damit zur Erhöhung des Oktanbedarfs der Ottomotoren Anlaß. Aus diesem Grunde haben sich für die Schmierung von Flugmotoren eigentlich HD-Öle noch nicht allgemein einführen können. Endlich können sich Schwierigkeiten ergeben wegen mangelnder Verträglichkeit der verschiedenen im Handel befindlichen Additives.

Immerhin ist es bereits gelungen, in unablässiger Weiterentwicklung verschiedene der genannten Nachteile der HD-Öle auszumerzen, so daß heute einer allgemeineren Anwendung derselben für Viertakt-Otto- und besonders für schnellaufende Dieselmotoren nichts mehr im Wege steht.

Dem Materialprüfer allerdings bereiten die verschiedenen Motorenöl-Additives schon beim Frischöl, weit mehr noch beim gebrauchten Öl nicht geringe zusätzliche Schwierigkeiten, sowohl bei der Analyse selbst als auch bei der Beurteilung der Analysenergebnisse. Mehr und mehr ergibt sich deshalb die Notwendigkeit, die übliche laboratoriumsmäßige, chemisch-technische Schmierölprüfung durch kostspielige und zeitraubende Prüfstandsversuche sowie praktische Versuchsfahrten zu ergänzen, soll die *Wirkung* dieser verschiedenen Additives und nicht nur ihre *Anwesenheit* auch nur einigermaßen zuverlässig erfaßt werden.

4. Synthetische Motorenöle

Mit der weiteren Verschärfung der Betriebsbedingungen, mit welcher bei der zukünftigen Entwicklung der Motoren zu rechnen ist, werden die Chancen für eine weitgehende Anwendung vollsynthetischer Öle ständig größer. Bereits schon vor einigen Jahren sind in Deutschland mit Erfolg vollsynthetische Motorenöle auf Basis verzweigten Polyäthylens, in den USA solche auf Polyalkylenglykolbasis praktisch ausprobiert worden. Eine allgemeinere Anwendung derselben scheiterte jedoch zufolge des Zweiten Weltkrieges, zum Teil aber auch am hohen Gestehungspreis und nicht zuletzt an der Tatsache, daß mittlerweile die Öle auf Mineralölbasis durch die erwähnten Zusätze derart verbessert wurden, daß sie vorläufig den gestellten Anforderungen recht gut zu genügen vermochten.

Indessen hat sich bei stark beanspruchten Flugzeugdüsentriebwerken, z. B. beim «Comet» (de Havilland) u. a., bereits die Notwendigkeit ergeben, vollsynthetische Schmieröle, wie anzunehmen ist, auf Basis inhibierter Sebacinsäureester, anzuwenden. Dieselben sind dank ihrer außerordentlich flachen Viskositätskurve (V.I. = 150 bis 160) und hohen Kältebeständigkeit bei – 50 °C noch flüssig, anderseits verdampfen sie zufolge ihres im Verhältnis zur Viskosität außerordentlich niedrigen Dampfdruckes in den nach dem Abstellen der Turbine gegen 230–250 °C heiß werdenden Lagern praktisch nicht, ergeben dabei auch keine schädlichen Rückstände und übertreffen die Schmierfähigkeit selbst der besten Mineralraffinate um ein beträchtliches. Zur Anwendung in Kolbenmotoren sind sie noch zu kostspielig, es sei denn, daß ihrer Regenerierung besondere Aufmerksamkeit geschenkt werde.

Wie auf vielen anderen Gebieten, z. B. auch den Kunststoffen, können wir bezüglich der Motorenöle feststellen, daß zufolge der immer größer werdenden Anforderungen, die an Motor und Betriebsstoff gestellt werden, dem Techniker die von der Natur zur Verfügung

gestellten Produkte selbst nach tiefgreifenden Veredlungsverfahren und Einverleibung besonderer Wirkstoffe nicht mehr genügen, so daß er nach eigentlichen *vollsynthetischen Produkten* Ausschau halten muß, die mit den Mineralöl-Kohlenwasserstoffen chemisch nichts mehr gemein haben. Als gutes Vorzeichen bei dieser Entwicklung kann aber der Umstand betrachtet werden, daß es dank der neueren Entwicklung der Erdölchemie möglich sein wird, diese rein synthetischen Öle trotz ihrer von den Erdöl-Kohlenwasserstoffen zum Teil beträchtlich abweichenden Konstitution, ebenfalls auf Erdöl als primärem Ausgangsmaterial aufzubauen; ein Umstand, der sich auf die Herstellungskosten solcher Produkte nur günstig auswirken und ihnen in nicht allzu ferner Zeit eine allgemeinere Anwendung sichern dürfte.

Die Luftkonditionierungsanlage in der chemischen Industrie

Von P. Studer, Ingenieur

Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft, Winterthur

Die chemische Industrie im gesamten gesehen, einschließlich ihrer verwandten Gebiete, dürfte heute wohl die vielfältigsten Probleme und Anforderungen an die Technik der Luftkonditionierung stellen.

Unter verwandten Gebieten sind dabei diejenigen Industrien verstanden, die zur Herstellung irgendeines Teil- oder Fertigfabrikates weit in die Chemie hineingreifen. Man denke da beispielsweise an die Herstellung der Kunststoffe und Kunststoff-Fasern, wie Grilon, Nylon usw., die bis zum Stadium ihrer mechanischen Verarbeitung ein rein chemisches Produkt darstellen.

Auch bestimmte Gebiete der Lebensmittel- und Genußmittelindustrie können dazu gezählt werden.

Daß die *industrielle Luftkonditionierung*, deren Anwendung sich früher fast ausschließlich auf Textilfabriken beschränkte, kein Luxus mehr, sondern eine absolute Notwendigkeit ist, dürfte heute im Zeitalter der Maschine, der Massenherstellung und der möglichst weitgehenden Ausschaltung des Menschen auf dem Sektor der eigentlichen Fabrikation, kaum mehr ernstlich bestritten sein. So gibt es zum Beispiel eine ganze Anzahl relativ billiger Massenprodukte, zu deren rationeller Fabrikation eine einwandfrei arbeitende Luftkonditionierung Bedingung ist.

Die Massenherstellung, erwähnt seien hier als weiteres Beispiel die Tablettierung sowie die Abfüllung und Verpackung in der chemischen Industrie, erfordert sehr präzis und mit kleinen Toleranzen arbeitende Maschinen. Dieselben müssen nun ihrerseits, um einen möglichst störungsfreien Lauf zu erzielen, unabhängig von den Außenbedingungen arbeiten können, was nur mit einer die Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen über das ganze Jahr ausschaltenden Luftkonditionierung erreicht werden kann.

Auf Grund der Forderungen der verschiedenen Arbeits- und Fabrikationsgebiete in der chemischen Industrie lassen sich die Luftkonditionierungsanlagen rein summarisch in folgende vier Hauptgruppen unterteilen, wobei selbstverständlich innerhalb derselben noch eine ganze Reihe Variationen möglich ist:

1. Anlagen, die dem *reinen Komfort* des Menschen dienen, d. h. Einhaltung bestimmter optimaler Arbeitsbedingungen in bezug auf Temperatur, Raumfeuchtigkeit, Staubgehalt, CO_2-Gehalt, Abfuhr der Ekelstoffe usw. Dabei sind diese optimalen Bedingungen für verschiedene Beschäftigungsarten ebenfalls verschieden, indem beispielsweise ein körperlich Arbeitender andere Temperaturen und Feuchtigkeiten als die angenehmsten empfindet, als eine Person mit absolut ruhender Beschäftigung.

2. Anlagen zur Einhaltung eines ganz *bestimmten Raumklimas nach den Forderungen der Fabrikation*, wobei hier häufig die Komfortansprüche des Menschen berücksichtigt werden können, jedoch vom fabrikationstechnischen Standpunkt aus die Konstanz des einzuhaltenden Klimas primären Charakter haben kann.

3. Anlagen zur Einhaltung eines bestimmten Raumklimas, *unabhängig irgendwelcher Komfortansprüche des Menschen*. Es handelt sich hier um Trockenanlagen, Klimaanlagen für Brutschränke, Anlagen für Abfüllschränke mit extrem trockener Luft zum Abfüllen hochhygroskopischer Produkte usw.

4. Anlagen zur *Entfernung oder Verdünnung anfallender Lösungsmitteldämpfe, Gase, Nebel, Staub*. Diese Anlagen dienen einerseits dazu, das Bedienungspersonal vor den schädlichen Einwirkungen der betreffenden Stoffe auf den menschlichen Organismus zu bewahren, und anderseits zur Verhinderung des Entstehens explosiver Gas- bzw. Dampfluftgemische (Benzol – Aceton – Äther usw.). Je nach Verwendungszweck können diese Anlagen zusätzlich mit Absorptionsanlagen (Waschtürmen, Kohlefiltern usw.) kombiniert sein.

Welche Forderungen werden nun vom Betrieb aus an das Klima und damit an die Luftkonditionierungsanlage gestellt? Es seien in der Folge eine Anzahl typischer Arbeits-, Fabrikations-, Lagerräume usw. aufgeführt, für die eine bestimmte Luftbehandlung oder das Einhalten bestimmter Luftzustände unerläßlich oder zum mindesten erwünscht ist.

1. Büroräume

Die Luftkonditionierung dient in diesen Räumen dem *reinen Komfort, d.h. um die Arbeitsbedingungen des Personals auf einem Optimum zu halten.*

Es kommen einfache Zu- und Abluftanlagen zur Anwendung mit einem Frischluftanteil entsprechend der Besetzung, und zwar etwa 20 bis 40 m³/h und Person.

Die einzublasende Luft ist zu filtrieren, nach Bedarf zu heizen oder zu kühlen und in ziemlich weiten Grenzen zu entfeuchten oder zu befeuchten.

Die Beheizung der Räume geschieht in der Regel so, daß etwa 30 bis 50 % der Transmissionsverluste durch örtliche Heizflächen gedeckt, die mit Vorteil unter den Fenstern eingebaut werden. Die restlichen 70 bis 50 % werden durch die Luftkonditionierung gedeckt, die ihrerseits auf äußere Temperaturstürze nach oben oder unten sehr rasch zu reagieren vermag.

Die Erfahrung hat hier gezeigt, daß in unseren Breitengraden die Arbeitsintensität in gut belüfteten Räumen mit Sommer- und Wintertemperaturen sowie relativen Feuchtigkeiten, die dem Wohlbefinden des Menschen entsprechen, entschieden steigt, und zwar, wie Untersuchungen ergeben haben, bis etwa 20 %.

2. *Allgemeine Laboratorien*

Die Belüftung dient hier *normalerweise dem reinen Komfort der Insassen*. Es handelt sich somit um einfache Zu- und Abluftanlagen ohne Einhaltung allzu scharfer Klimabedingungen. Bei Anwesenheit von Kapellen wird die Abluft ausschließlich durch dieselben abgesogen. Andernfalls wird sie durch Absaugöffnungen in den Arbeitstischen dem Raum entnommen, um anfallende Gerüche, Gase und Dämpfe, auch aus den Schubladen, auf direktestem Weg abzuführen.

Mit Vorteil wird auch hier der örtlichen Heizung nur eine Grundlast zugeteilt, während der Rest der Transmissionsverluste durch die Lüftung gedeckt wird.

Einige Speziallabors ausgenommen, bei welchen infolge der Art oder der erhöhten Menge des Anfalls irgendeines Stoffes eine intensivere Durchlüftung notwendig ist, genügt ein acht- bis zehnfacher stündlicher Luftwechsel.

Besondere Sorgfalt verlangen biologische Laboratorien, indem hier auf jeden Fall eine Überdrucklüftung vorzusehen ist, wobei in die Zuluftanlage unter Umständen zusätzlich zu den normalen Filtern Elektrofilter oder Keimfilter eingebaut werden müssen.

Als weitere Maßnahme zur Keimfreimachung der Zuluft kann auch die Bestrahlung derselben in Frage kommen.

3. *Pharmakologische Laboratorien*

Pharmakologische Laboratorien, in welchen Tierversuche gemacht werden, sind im allgemeinen ähnlich den Operationsräumen zu behandeln, d. h. die Luftkonditionierungsanlagen sind auch hier in der Regel für Heizung und Kühlung vorzusehen, wobei das Hauptgewicht analog den biologischen Laboratorien auf einer einwandfreien Filtrierung sowie Temperaturhaltung und zugfreien Einführung der Zuluft liegt.

Ein acht- bis zehnfacher Luftwechsel pro Stunde wird in der Regel auch für diese Räume genügen.

4. *Pharmakologische Tierräume*

In den Tierställen und Zuchträumen gilt es ein den natürlichen Lebensbedingungen der Tiere entsprechendes Raumklima zu schaffen, wobei besonders bei den Versuchstieren von ausschlaggebender Wichtigkeit ist, daß die einmal eingestellten Raumbedingungen absolut konstant gehalten werden.

Versuche haben gezeigt, daß die notwendige Luftmenge zur Abfuhr der aus der Atmung und Ausscheidungen aus der Haut der Tiere sowie aus feuchter Unterlage, Harn usw. anfallenden Feuchtigkeit im allgemeinen genügt, um gleichzeitig auch die übrigen schädlichen Gase, wie Ammoniak, CO_2, Ekelstoffe usw., abzuführen.

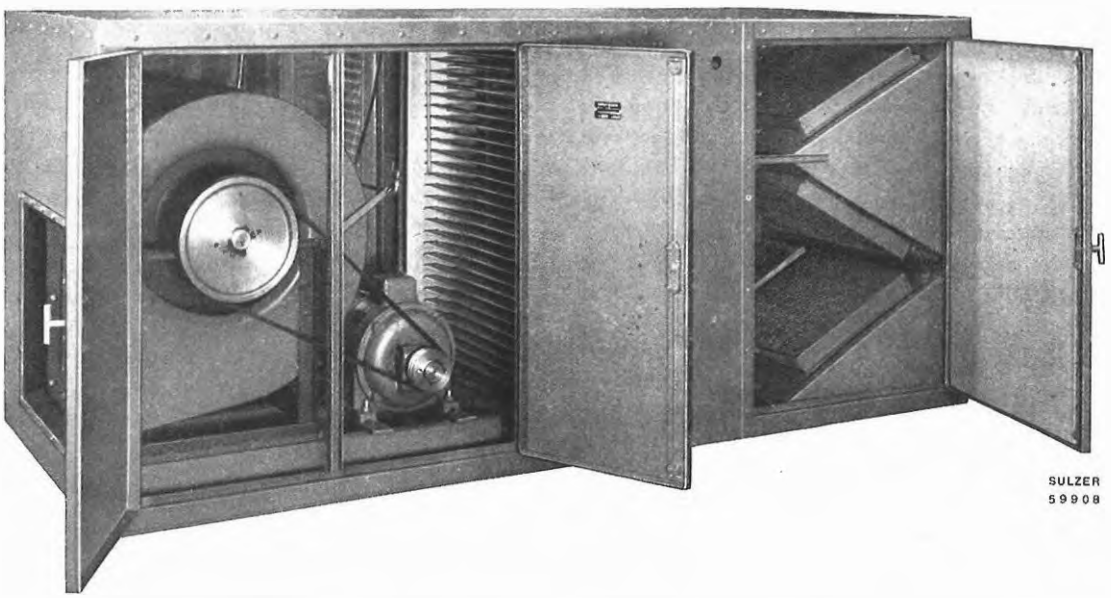


Abb. 1. Sulzer-Zuluftapparat, enthaltend Filter, Heiz- und Kühlbatterie sowie Ventilator mit Motor

Zur Erreichung gesunder Luftverhältnisse kann bei einer Raumtemperatur von etwa 20 bis 22 °C mit einer relativen Feuchtigkeit von etwa 65 bis 60 % gerechnet werden. Durchschnittlich können mit einem ungefähr acht- bis zehnfachen stündlichen Luftwechsel die erwähnten Verhältnisse in bezug auf die Feuchtigkeit erreicht werden.

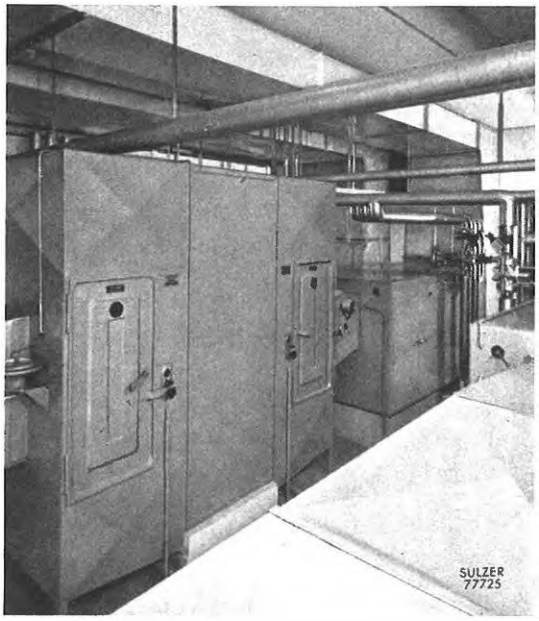


Abb. 2. Klimazentrale mit Elektrofilter und Sulzer-Zuluftapparaten im Laborgebäude einer chemischen Fabrik

Besondere Aufmerksamkeit ist der *möglichst zugfreien Einführung der Zuluft* zu schenken, da besonders Tiere im Versuchsstadium außerordentlich empfindlich auf Zugerscheinungen reagieren, womit unter Umständen lange und kostspielige Versuchsreihen in Frage gestellt werden können.

Aus dem gleichen Grunde kommt für diese Anlagen nur eine *vollautomatische Regulierung* der Temperatur und Feuchtigkeit mit den notwendigen Sicherheitsvorrichtungen gegen zu kaltes Einblasen der Zuluft bzw. Ausbleiben der Wärme in Frage.

5. *Betriebs- und Fabrikationsräume*

Diese Räume stellen eine weitere große Gruppe in der Luftbehandlung dar. Da es sich bei den heutigen Fabrikationsprozessen gewöhnlich um eigentliche Maschinenräume mit Autoklaven, Rührwerken, Mischtrommeln, Reaktoren usw. handelt, werden hier, einige bestimmte Fabrikationsräume mit besonderen Verhältnissen ausgenommen, die Anforderungen durch den Menschen auf gute Luftverhältnisse maßgebend sein.

Durchschnittlich wird für diese Räume ein etwa sechsfacher stündlicher Luftwechsel genügen, unter der Voraussetzung, daß kontinuierlich oder periodisch anfallende Gase oder Dämpfe nicht in den Raum gelangen, sondern möglichst an ihrer Entstehungs- oder Austrittsstelle erfaßt und abgeführt werden. Zu diesem Zwecke sind die Abluftanlagen entsprechend zu disponieren oder aber es sind Hauben, Verschalungen usw. zur Erfassung dieser flüchtigen Stoffe vorzusehen.

Gegebenenfalls sind in diese Absaugeanlagen, wie bereits eingangs erwähnt, Absorptionsanlagen (Waschtürme, Kohlefilter usw.) einzubauen. Normalerweise erhalten diese Räume Lüftungsanlagen, die mit leichtem Überdruck arbeiten. Die Heizung geschieht, auch hier wieder gewisse Sonderfälle ausgenommen, am zweckmäßigsten ausschließlich durch die Lüftung, seien es einzelne Luftheizapparate oder aber eine Zentralanlage.

Besondere Aufmersamkeit ist den Baumaterialien der Abluftanlagen zu schenken.

6. *Façonnierung – Tablettierung*

Die Luftkonditionierungsanlagen dieser Räume haben verschiedenen Zwecken zu dienen. Einerseits sollen sie für angenehme Luftverhältnisse für das Personal sorgen, d. h. nebst dem Heizen und Kühlen soll eine möglichst *gute Entstaubung* erreicht werden. Andererseits soll durch Einhalten einer bestimmten maximalen relativen Feuchtigkeit die Staubbildung reduziert werden, sofern eine solche Feuchtigkeit infolge Verarbeitung stark hygroskopischer Materialien überhaupt zulässig ist.

Eine relative Feuchtigkeit von etwa 60 % dürfte die obere Grenze darstellen, da höhere Feuchtigkeiten bei ausgeführten Anlagen auf gewissen Tabletten Fleckenbildung ergaben, ferner Störungen im eigentlichen Preßvorgang.

Auch hier wieder: Absaugung des Staubes möglichst an der Entstehungsstelle, und zwar so, daß sich das Bedienungspersonal auf jeden Fall außerhalb der Zone des Staubanfalls befindet, da gewisse Stoffe in der bei der Verarbeitung auftretenden Menge durch das Einatmen gesundheitsschädigend wirken können.

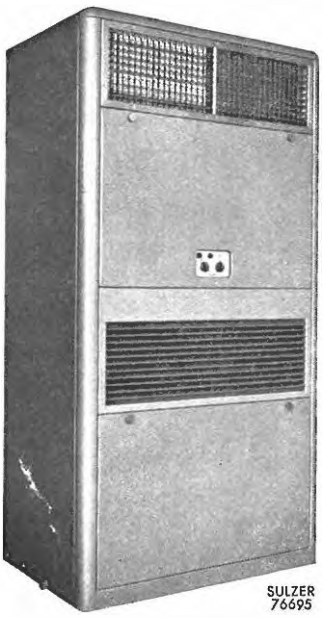


Abb. 3. Sulzer-Klimaapparat mit eingebauter Freon-Kältemaschine zur Konditionierung größerer Räume

7. *Ampullenabfüllräume*

Ganz speziell hohe Ansprüche an die Staubfreiheit der Raumluft stellen die Ampullenabfüllräume. Trotz großer Sorgfalt des Personals, Überkleidern aus dichter und wenig faserndr Baumwolle, Gummiüberschuhen usw. ist es schwierig, die Anforderungen an die Reinheit des Ampulleninhaltes in denjenigen Räumen zu erfüllen, die als Ganzes konditioniert werden.

Wo es die Fabrikation und die örtlichen Verhältnisse erlauben, beschränkt man sich deshalb mit Vorteil darauf, nur die unmittelbare Umgebung der Füllstation staubfrei zu halten, indem man die Reinluft durch einen Kanal bis über die Apparatur führt und senkrecht nach unten ausbläst, oder noch besser, indem man sie von unten rings um den Füllapparat nach oben austreten läßt. Dadurch wird ein *Reinluftmantel* geschaffen, der den Zutritt von Staub aus dem Abfüllraum auf ein absolutes Minimum zu beschränken vermag.

Es kann damit nicht nur eine viel bessere Luftreinheit am Apparat selbst erreicht werden, sondern auch eine Anlage- und Betriebskostenersparnis, da man mit einer kleineren Reinluftmenge auskommt.

Durch eine solche Lüftungsanlage, die in ihrer Leistung natürlich nicht mehr ausreicht, den ganzen Abfüllraum zu konditionieren, wird die Zugänglichkeit zu allen Teilen der Füllapparatur nicht behindert, während der erreichbare Grad der Staubfreiheit in der Regel normalen Ansprüchen genügt.

Eine sehr gute Lösung ergibt die Kombination beider Systeme, d. h. *Raumluftkonditionierung durch eine normale Klimaanlage und Schaffung eines Schleiers hochfiltrierter Luft um die Füllapparatur herum.*

Den ganzen Abfüllapparat in einen Kasten einzuschließen, dürfte infolge der Behinderung in der Handhabung nur in Spezialfällen in Frage kommen.

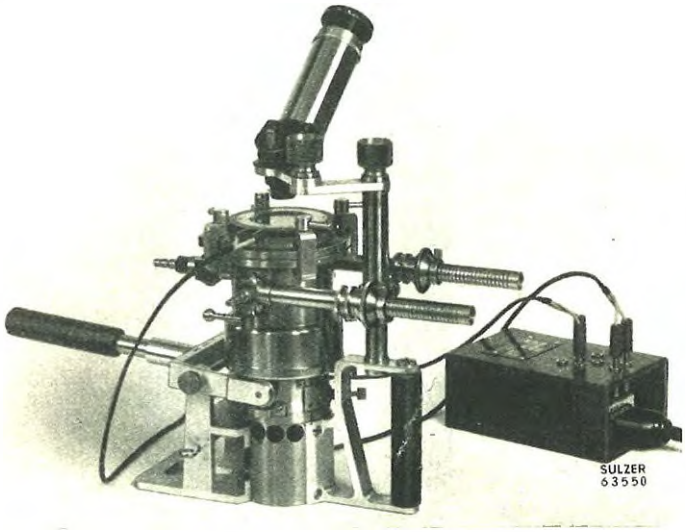


Abb. 5. Kondensationskernzähler nach dem Prinzip der WILSON-Kammer. Feststellung von Kondensationskernen von etwa 0,1 bis 0,002 μ Durchmesser

Zur Messung und vor allem zur raschen Messung des Gehaltes an Feinstaub im Raum oder in der Einblasluft hat sich speziell der *Kondensationskernzähler* sehr gut geeignet, der Teilchengrößen zwischen etwa 0,002 μ und 0,1 μ anzeigt.

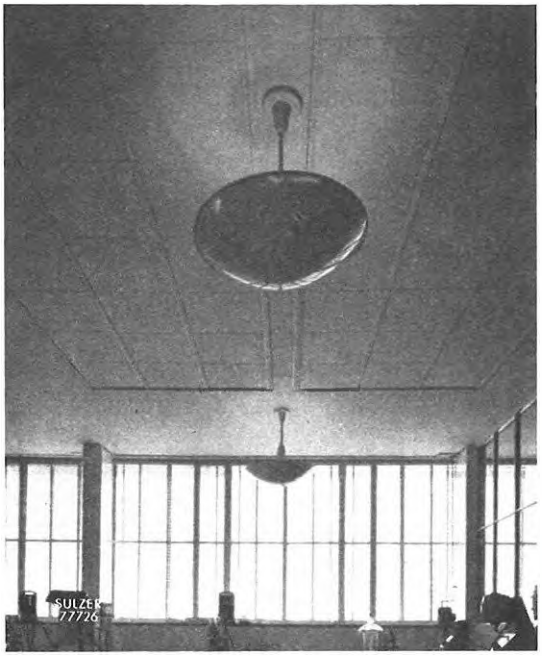


Abb. 4. Zulufteintritt durch eine perforierte, zur Reinigung wegnehmbare Metalldoppeldecke in einem Ampullenabfüllraum

Eine Kontrolle nach Gewicht oder nach dem Schwärzungstest wird kaum in Frage kommen, da es sich infolge der bei diesen Anlagen zur Verwendung gelangenden Filter um sehr kleine Gewichtsmengen und Fraktionen handelt, für welche, um meßbare Mengen zu erhalten, längere Zeit (mehrere Tage oder Wochen) benötigt würde.

Bei einer ausgeführten Anlage, welche den Raum als Ganzes konditionierte, wurden mit dem Kondensationskernzähler folgende Kernzahlen in der oben erwähnten Größenordnung gemessen:

Außenluft	60000 Kerne/cm³
Nach den Filtern der Luftkonditionierungsanlage	5000 Kerne/cm³
Im Raum selber. . . .	22000 Kerne/cm³

Diese Zahlen zeigen eindrücklich, daß im Raum selbst durch die Personen, durch die Bunsenbrenner zum Zuschmelzen der Ampullen usw. eine gewisse Menge Staubteilchen bzw. Kondensationskerne anfällt, was die vorerwähnte Lösung bestätigt, um den Füllapparat einen Reinluftschleier zu legen.

8. *Kapellen*

Kapellen erhalten in der Regel einen etwa zweihundertfünfzigfachen Abluftwechsel/h, was auf das betreffende Labor, in welchem sich die Kapelle befindet, einen durchschnittlich etwa achtfachen Luftwechsel ergibt.

Die Abluft wird im Innern der Kapelle oben und unten entnommen. Die Ersatzluft strömt durch Schlitze unmittelbar über dem Kapellentisch aus dem umliegenden Raum nach.

Die Disposition der Abluftanlage wird so getroffen, daß auf jeden Fall der Transportkanal unter Unterdruck steht und daß die Gase auf kürzestem Weg ins Freie befördert werden. Ob bei der Vornahme bestimmter Arbeiten in den Abluftkanal noch eine Absorptionsanlage einzubauen ist, muß von Fall zu Fall entschieden werden.

9. *Trockenräume*

Sehr hohe Anforderungen an die Luftkonditionierungsanlage und deren Automatik stellen die Trockenräume.

Vorgängig der Berechnung und Dimensionierung der Anlage muß das Verhalten des Trockengutes während des Trockenprozesses genau ermittelt werden, eventuell unter Vornahme von Versuchen.

Es sind folgende Fragen abzuklären:

a) Wasser- bzw. Lösungsmittelentzug während des Trockenprozesses, d. h. Naß- und Trockengewicht des Trockengutes.
b) Bis zu welcher Höhe kann die Trockentemperatur gesteigert werden, ohne daß am Trockengut chemische, physikalische oder Farbveränderungen auftreten.
c) Minimale zulässige Dauer des Prozesses. Treten bei sehr rascher Trocknung Oberflächenverkrustungen, welche die Tiefentrocknung erschweren, oder direkt Oberflächenzerstörungen auf.
d) Bestimmung der Feuchtigkeit der eintretenden Trockenluft.
e) Bestimmung des maximal zulässigen Feuchtigkeitsgefälles zwischen eintretender und austretender Luft. Dieser Wert beeinflußt direkt die Leistung der Anlage.
f) Für die Bestimmung der Reglerart ist ferner von größter Wichtigkeit, ob in dem zu messenden Luftstrom hygroskopischer Staub, wie Zucker, Salz usw., herrührend vom Trockengut, mitgerissen wird.

Die Regulierung ist zu bauen entweder für *Konstanthaltung der Trockenluft* innerhalb der kleinstmöglichen Toleranzen, oder aber unter Zwischenschaltung eines Programmreglers für *Veränderung des Trockenluft-Zustandes entsprechend dem Fortschreiten des Trockenprozesses.*

Die Trockenluft wird aus Wirtschaftlichkeitsgründen entsprechend dem Fortschreiten des Trockenprozesses mit mehr oder weniger Umluft gemischt, sofern es sich um Wasser handelt, das zu verdunsten ist. Handelt es sich dagegen um Lösungsmittel, so wird in der Regel reine Frischluft verwendet, die nach erfolgter Lösungsmittelaufnahme als Abluft ins Freie ausgeblasen wird.

Daß die Luft das Trockengut gleichmäßig und im Sinne einer Parallelschaltung um- oder durchströmen muß, braucht kaum besonderer Erwähnung.

Als hauptsächlichste Trockenarten dürften die folgenden in Frage kommen:

I. *Trocknung mit unterkühlter und nacherwärmter Luft.* Die Unterkühlung kann dabei mittels Kaltwasser aus dem Leitungsnetz erfolgen, sofern die Temperatur des ersteren tief genug ist, oder kleine Wassermengen auszuscheiden sind, oder aber unter Verwendung einer Kältemaschine für direkte oder indirekte Kühlung.

II. *Trocknung mit Silikagel,* wobei bei diesem System für kontinuierliche Trocknung, oder unterbrochene, jedoch über eine längere Zeitdauer erfolgende Trocknung, der eigentliche Trockenteil doppelt ausgeführt werden muß. Während der eine Teil in den Trockenprozeß eingeschaltet ist, muß der andere regeneriert werden. – Für die Regenerierung kann mit einem Wärmeaufwand von etwa 1500 bis 1700 kcal/kg Wasser gerechnet werden.

III. Für spezielle Zwecke besteht zudem die Möglichkeit der *Trocknung mit Aluminiumoxyd oder aber mit Zinkchlorid, Lithiumchlorid, Calciumchlorid* usw.

Welches Verfahren in einem besonderen Fall anzuwenden ist, wird in erster Linie durch das Trockengut selbst bestimmt, ob das physikalische nach Position I oder das chemische nach Positionen II und III; dann aber auch durch wirtschaftliche Faktoren, Stromverbrauch, Bedienung usw.

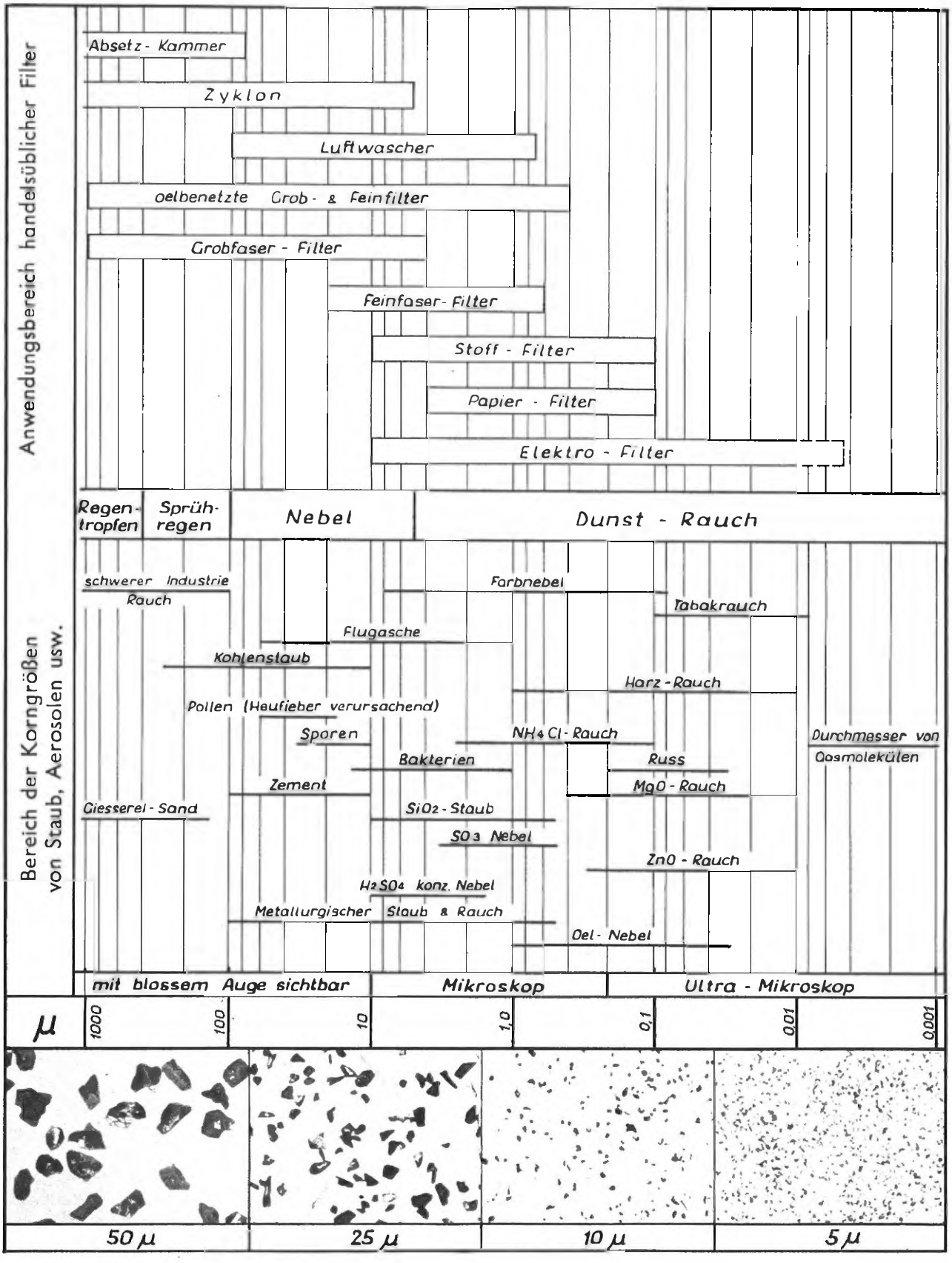
Für nachstehende Materialien bzw. Fabrikate können beispielsweise die folgenden Trockentemperaturen angenommen werden:

Chinin	etwa 60 °C
Casein	etwa 40–70 °C
Kopra	etwa 60 °C
Stärke	etwa 60–70 °C
Dragées, je nach Art und Beschaffenheit der Oberfläche, deren Anzahl Schichten und Material	etwa 30–50 °C
Lösungsmittel enthaltende Materialien, entsprechend der Verdampfungstemperatur des betreffenden Lösungsmittels	etwa 60–100 °C

10. *Versuchs- und Kontrollräume*

Es handelt sich hier in der Regel um relativ kleine Räume oder Schränke, die dazu dienen, das Verhalten irgendwelcher Fertigfabrikate, speziell pharmazeutischer Produkte, unter tropischen oder arktischen Bedingungen festzustellen. Normalerweise müssen die hierzu vorgesehenen Anlagen beiden Anforderungen gerecht werden, so daß sie über einen sehr großen Regelbereich zu arbeiten haben, und zwar für Temperaturen zwischen etwa −20 und +40 °C und relative Feuchtigkeiten zwischen etwa 20 und 95 %.

Für pharmazeutische Versuche muß die einzublasende Luft unter Umständen noch steril sein.



SULZER 77445 Silicium-Carbid Vergrößerung 100 : 1 1 mm = 10 μ

Abb. 6. Filtertypen und Teilchengrößen

11. Lagerräume

Besonders zur Lagerung pharmazeutischer Produkte sind die Räume innerhalb gewisser Grenzen auf konstanter Temperatur zu halten. Diese Forderung bezieht sich speziell auf den Sommer, indem die Raumtemperatur den Wert von etwa 18 bis 20 °C nicht überschreiten sollte, damit die Stoffe, die unter Umständen gewisse Zeit in diesen Lagern bleiben, «fabrikationsfrisch» in den Handel gelangen.

Es handelt sich hier in der Regel um einfache Anlagen zur Kühlung im Sommer und Heizung im Winter sowie einer gewissen Lüftung über das ganze Jahr.

12. Garderoben

Als letzte Gruppe seien noch die Garderoben erwähnt, und zwar speziell diejenigen, in welchen mit starken Gerüchen behaftete Überkleider und Berufsmäntel aufgehängt werden.

Diese Räume erfordern eine einfache Lüftungsanlage für Frischluftbetrieb.

Ein etwa acht- bis zehnmaliger stündlicher Luftwechsel wird befriedigende Verhältnisse schaffen, wobei darauf zu achten ist, daß die Abluft durch die Schränke abzusaugen ist, während die Zuluft direkt in den Garderoberaum eingeblasen werden kann.

Ausführung der Anlagen

Welche Mittel stehen nun heute dem Lüftungsfachmann zur Erfüllung all dieser zum Teil vollständig diametral auseinandergehenden Forderungen zur Verfügung?

Die einfacheren Apparate, wie Ventilatoren – seien sie normaler oder funkensicherer Bauart, korrosionsfeste Abluftventilatoren usw. –, Pumpen, die dazugehörigen Motoren verschiedener Fabrikate und Konstruktion, Lufterhitzer und Luftkühler in normaler Lamellenbauart, Klappen usw., werden in ihrer Wirkungsweise und Bauart als bekannt vorausgesetzt, so daß von einer näheren Erläuterung an dieser Stelle abgesehen wird.

Es sei lediglich auf einige Fragen etwas näher eingetreten, die bei der Projektierung oder dem bevorstehenden Einbau einer Lüftungs- oder Luftkonditionierungsanlage nicht so ohne weiteres beantwortet werden können.

a) Filter

Welche Filterart ist für einen ganz bestimmten Zweck zu verwenden?

Maßgebend für die Wahl eines Filters sind nun nicht nur rein technische, sondern auch wirtschaftliche Faktoren, wie Kraftverbrauch, Aufwendung an Bedienung und Preis des Filtermaterials. Ganz allgemein ist ein höherer Ausscheidungsgrad immer verbunden mit einem größeren Kraftverbrauch oder aber mit erhöhtem Platzbedarf und damit erhöhten Installationskosten. Als einzige Ausnahme, speziell in bezug auf den Kraftverbrauch, ist hier das *Elektrofilter* zu erwähnen.

Der Fortschritt der Technik allgemein, die modernen Fabrikationsmethoden, die Verwendung von Präzisionsmaschinen, die immer höheren Anforderungen an die Fabrikate selber und nicht zuletzt der Ruf nach verbesserten Arbeitsbedingungen für das Personal führten in den letzten Jahren dazu, daß dem Staubproblem ganz speziell in der Industrie zwangsweise immer mehr Bedeutung zugemessen wurde.

Ganz besondere Aufmerksamkeit wird dem Staub in der chemischen Industrie mit ihren zum Teil hoch staubempfindlichen Produkten, wie beispielsweise diejenigen der Pharmazeutik, entgegengebracht.

Der Einbau auch der einfachsten Zuluftanlage ohne einen sich für den betreffenden Zweck eignenden Filter dürfte praktisch kaum mehr in Frage kommen.

Weitgehende Versuche der filterbauenden Firmen und Laboratorien haben dazu geführt, daß heute für jeden Fall, seien es Komfort- oder Industrielüftungen, der geeignete und wirksame Filter zur Verfügung steht.

Die vorstehende Abb. 6 gibt eine generelle Übersicht über die ungefähren Verwendungsgebiete der einzelnen Filtertypen.

Stoffilter werden nach Angaben der Lieferanten mit einer größeren Anzahl Lagen und sehr kleiner Beaufschlagung für Ausscheidung von Korngrößen bis etwa 0,1 μ ausgeführt.

Besondere Beachtung verdienen die Elektrofilter, die sich zur Ausscheidung von allen Korngrößen bereits seit Jahren in der Industrie eingeführt haben. *Als großer*



Abb. 7. Ansicht eines Elektrofilters für eine Leistung von 120000 m³ Luft pro Stunde

Vorteil ist zu erwähnen, daß der Durchflußwiderstand mit zunehmender Verschmutzung nur sehr schwach ansteigt. Die Abscheiderplatten können trocken oder zur besseren Haftung der Staubteilchen mit Öl benetzt verwendet werden.

Die Ionisationselektroden arbeiten mit einer Spannung von etwa 12000 Volt Gleichstrom, die Abscheiderplatten mit einer solchen von etwa 6000 Volt.

Das Elektrofilter weist im Vergleich zu anderen Filtern gleichen Abscheidungsgrades sehr kleine Dimensionen auf. Die Reinigung beschränkt sich auf einfaches Abspritzen mit Warmwasser.



Abb. 8. Hochspannungsgerät zum Elektrofilter

Anschlußleistung für

kleine bis mittlere Anlagen . .	etwa 60–200 Watt
mittlere bis große Anlagen . .	etwa 200–500 Watt

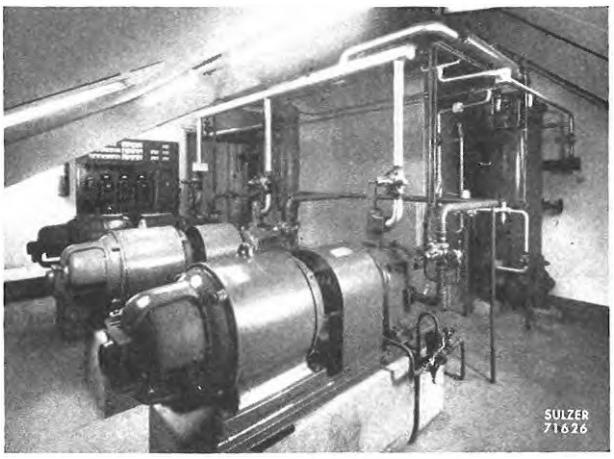


Abb. 9. Kälteanlage mit drei Freon-Rotationskompressoren für eine totale Kälteleistung von 140000 kcal/h

Als Sonderfilter sind noch diejenigen aus porösem Material, keramischer Masse usw. zu erwähnen, die allerdings infolge ihres sehr hohen Widerstandes nur für ganz kleine Luftmengen in Frage kommen dürften.

Für den Staubgehalt in der Luft können allgemein folgende Werte angenommen werden:

	Staubgehalt in mg/m³ Luft
Ländliche und halbstädtische Gegenden	0,05 bis 0,5
Großstädtische Bezirke	0,1 bis 1,0
Industriegegenden	0,2 bis 5,0
Gewöhnliche Fabriken und Werkstätten	0,5 bis 10
Sehr staubreiche Fabriken und Minen .	10 bis 1000

b) Kälteerzeugungsanlagen

Wo bei der Luftkonditionierung die natürlichen zur Verfügung stehenden Kühlmittel, wie kalte Außenluft oder Quell- bzw. Leitungswasser, zur Kühlung oder Feuchtigkeitsausscheidung nicht mehr ausreichen, wird die künstliche Kühlung mit Hilfe von Kältemaschinen angewendet.

Der maschinellen Kühlung der Luft ging noch die Verwendung von Blockeis voraus. Diese Kühlungsart wird heute nur noch in Eisenbahnwagen gebraucht, wo das Eis an beiden Enden der Wagen in geeignete Behälter eingefüllt und von der Raumluft mittels Ventilatoren bespült wird.

Die heute am meisten gebrauchten Kältemaschinen benützen als Kältemittel *Freon oder Ammoniak.*

Freon wird dank seiner Geruchlosigkeit und Unschädlichkeit auf den menschlichen Organismus in der Regel da verwendet, wo bei allfälligen Undichtheiten irgendwo im System die Möglichkeit besteht, daß Gas, sei es auf direktem oder indirektem Weg, in den Luftstrom und damit in die Aufenthaltsräume gelangt.

Dagegen wird das billigere *Ammoniak* eher in industriellen Anlagen angewendet oder wo die vorerwähnte Möglichkeit nicht besteht, indem beispielsweise Wasser als Zwischenkälteträger abgekühlt wird, das nun seinerseits den einzelnen Kühlern zufließt.

Ammoniak ist für den menschlichen Organismus schädlich. Dank seines außerordentlich intensiven und stechenden Geruches werden jedoch schon kleinste Mengen entweichenden Gases sofort bemerkt, so daß Undichtheiten unverzüglich behoben werden können.

Zur Übertragung der Kälte an die Luft bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

1. *Direkte Verdampfung* (Schema 1 und 2): Der Verdampfer liegt direkt im Luftstrom. Diese Lösung wird da angewendet, wo es sich um einfache Anlagen handelt oder wo die Luft lediglich einmal und auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt werden muß.

2. *Indirekte Verdampfung* (Schema 3 und 4): Im Verdampfer wird vorerst Wasser (eventuell Sole) abgekühlt, das nun seinerseits als Kälteträger den Verbrauchern zu-

geführt wird. – Indirekte Verdampfung wird angewendet, wo es sich um kompliziertere Regelprobleme handelt, wo verschiedene Kälteverbraucher, die unter Umständen mit verschiedenen Temperaturen arbeiten, vorhanden sind, oder wo die Kälteanlage rein örtlich auf eine größere Distanz von der Luftkonditionierungsanlage entfernt ist.

Die Kälteanlagen arbeiten heute meistens mit Kolben- oder Rotationskompressoren, automatisch gesteuert und mit Antrieb durch Elektromotoren. Rotationskompressoren haben allgemein den Vorteil, daß sie infolge ihres völlig erschütterungsfreien Ganges an beliebiger Stelle im Gebäude aufgestellt werden können.

Um eine Anpassung der Kälteanlage an den jeweiligen Verbrauch in gewissen Grenzen zu ermöglichen, werden die Kompressoren mit einer besonderen Vorrichtung versehen, die eine Reduktion bis auf 50 % der Vollleistung gestattet.

Zur Kühlung der Kondensatoren wird in der Regel Wasser oder Luft verwendet, wobei in letzterem Falle zur Erhöhung des Wärmedurchgangskoeffizienten die Kühlfläche wo immer möglich mit Wasser berieselt wird. Eine weitere Lösung zur Abführung der Kondensatorwärme besteht darin, das Kühlwasser im Kreislauf durch einen speziellen Rückkühler zu führen und in demselben mittels Düsen fein zu zerstäuben. Dadurch wird das Wasser auf die Feuchttemperatur der durch den Rückkühler geblasenen Luft abgekühlt.

Für diese Lösung, die besonders da angewendet wird, wo praktisch zur Kühlung kein Wasser zur Verfügung steht, hat sich der «Tangential-Rückkühler» bereits mehrfach bewährt.

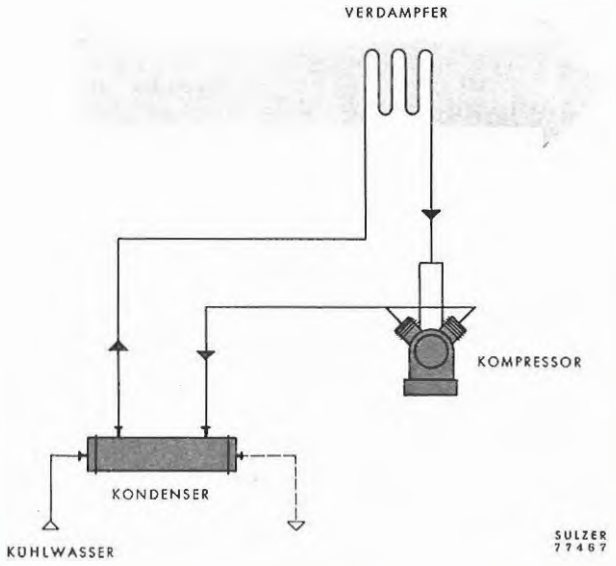


Abb. 10. Kälteschema 1

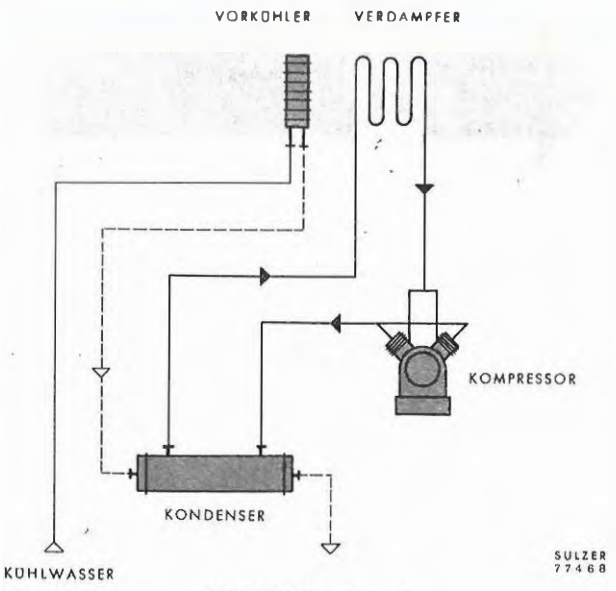


Abb. 11. Kälteschema 2

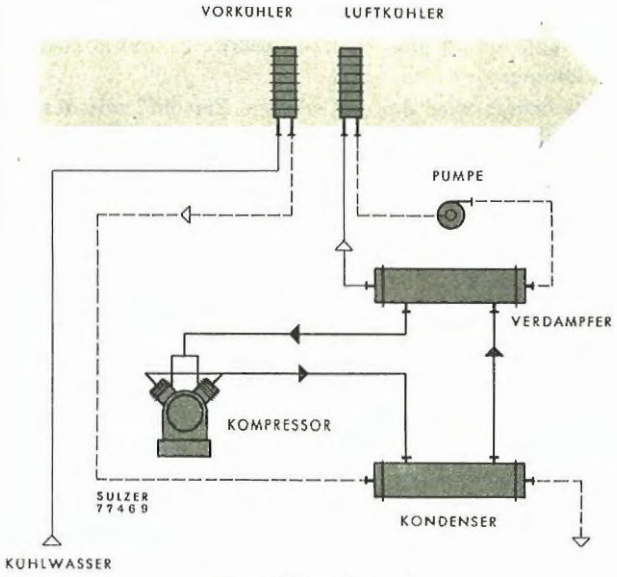


Abb. 12. Kälteschema 3

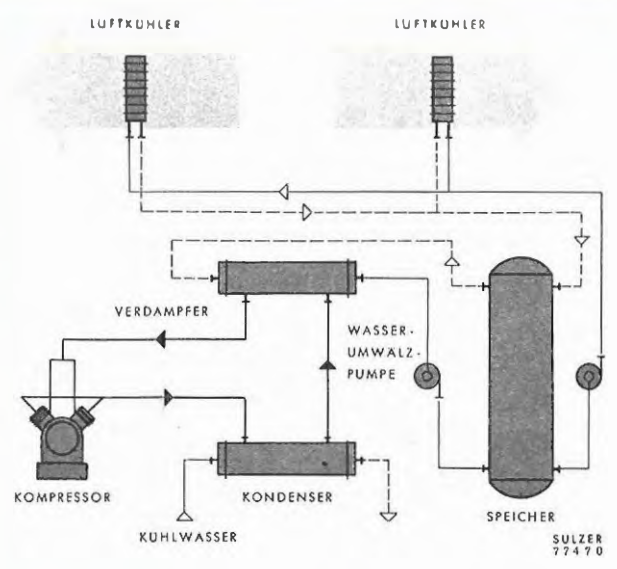


Abb. 13. Kälteschema 4

c) *Automatik*

Vorerst wird sich hier die Frage stellen, welche Anlagen von Hand gesteuert werden können und welche mit einer automatischen Regulierung zu versehen sind.

Prinzipiell können einfache Abluftanlagen, sofern es sich nicht um gewisse Zeitschaltungen handelt, für welche ein Programmschalter notwendig wird, von Hand geschaltet werden. Allenfalls noch Zuluftanlagen für Magazine usw., die Frischluft ohne irgendwelche Behandlung fördern.

Sobald es sich aber um Lufterwärmung oder Kühlung, um Befeuchtung oder Trocknung handelt, ferner um Mischungen von Frisch- und Umluft in Abhängigkeit irgendwelcher Temperatur, so wird in einem Betrieb praktisch nie die Möglichkeit bestehen, alle diese Forderungen durch Handregulierung erfüllen zu können, da es kaum möglich ist, die Veränderungen des Außenklimas, Sonneneinstrahlung, allfällig variierender Wärmeanfall im Raum selber usw. dauernd ermitteln und auswerten zu können.

Einerseits wird das notwendige Personal mit den erforderlichen Kenntnissen meist nicht zur Verfügung stehen und andererseits würden sich die Betriebskosten höher stellen als mit einer Automatik einschließlich Amortisation derselben. – Es stehen heute drei Arten von automatischer Regulierung zur Verfügung:

1. Elektrische Regulierung
2. Elektronische Regulierung
3. Pneumatische Regulierung

In bezug auf Regelgenauigkeit können die elektrische und die pneumatische Automatik ungefähr als gleichwertig angesprochen werden. Letztere hat den Vorteil größerer Robustheit, benötigt jedoch ständig Druckluft.

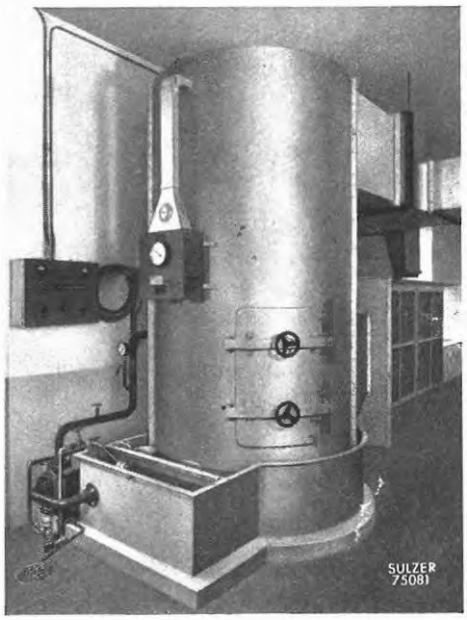


Abb. 14. Tangential-Rückkühler mit Reinigungsbassin und Wasserumwälzpumpe

Für Räume mit Explosionsgefahr wird nur pneumatische Regulierung in Frage kommen.

Die elektronische als jüngste Regulierung zeichnet sich durch größere Regelgenauigkeit und -geschwindigkeit aus als ihre beiden älteren Schwestern. Als einen weiteren Vorteil besitzen die elektronischen Regler absolut keine beweglichen Teile, da hier die durch Temperatur- oder Feuchtigkeitsschwankungen hervorgerufenen Spannungsänderungen im Fühler direkt übertragen, verstärkt und ausgewertet werden.

Eine ganze Anzahl komplizierter und heikler Regelprobleme, wie Trockenanlagen, speziell in der Pharmazeutik, werden heute ausschließlich durch elektronische Regulierungen gesteuert.

d) *Material*

Ein nicht zu vernachlässigendes Problem in der chemischen Industrie bildet immer die Frage über die Art der zur Verwendung gelangenden Materialien.

	Material
Für normale Zwecke ohne irgendwelche Anforderungen an Korrosionsbeständigkeit:	
Ventilatoren	Stahlblech
Kanäle, Klappen, Luftwascherteile usw. Luftaustritte	Stahlblech Galvanisiertes Eisenblech Eternit Aluminium oder dessen Legierungen
Anlagen mit leichten Anforderungen an Korrosionsfestigkeit (Säuren):	
Ventilatoren	Stahlblech mit Säureschutzanstrich Stahlblech verbleit oder hartgummiert
Kanäle, Klappen, Luftwascherteile usw. Luftaustritte	Aluminium oder dessen Legierungen Eternit Kunststoffe
Hochsäurefeste Anlageteile:	
Ventilatoren	Rostfreier Stahl (V2A, V4A usw.) Stahl verbleit Kupfer Steinzeug Holz Kunststoffe
Kanäle, Klappen, Luftwascherteile usw. Luftaustritte	Rostfreier Stahl (V2A, V4A usw.) Stahl verbleit Blei Kupfer Steinzeug Glas Holz Kunststoffe

Vorstehende Aufstellung gibt ein Bild über die für die verschiedenen Anforderungen zur Verfügung stehenden Materialien:

Zur letzten Gruppe ist zu erwähnen, daß ein Teil der Materialien nicht unbedingt säurefest ist, d. h. nicht allen Arten der anfallenden Säuren widersteht, so daß vorgängig der Wahl die Art der zu erwartenden Stoffe abgeklärt werden muß.

Grundsätzlich sei abschließend noch festgehalten, daß eine Lüftungs- oder Luftkonditionierungsanlage irgendwelcher Art und Größe die an sie gestellten Forderungen nur zu erfüllen vermag, wenn der Festlegung des Problems, der Disponierung und Projektierung eine intensive Dreieck-Zusammenarbeit – Chemiker – Betriebsingenieur – Lüftungsfachmann – zugrunde liegt.

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. Werner Kuhn, Inhaber des Lehrstuhles für physikalische Chemie, ist für die neue Amtsperiode zum Rektor der Universität Basel gewählt worden.

«Battelle Memorial Institute» in Genf. Die offizielle Einweihung des neuerrichteten Forschungsinstitutes fand am 26. November 1954 statt.

Enrico Fermi, Professor der Universität Chicago (Illinois), früherer Inhaber des Lehrstuhls für theoretische Physik an der Universität Rom und Träger des Nobelpreises für Physik 1938, ist im Alter von 53 Jahren in Chicago gestorben. Der bekannte Gelehrte war an der Entwicklung der Atomwaffen durch erfolgreiche Konstruktion des ersten Atomreaktors in den Vereinigten Staaten maßgebend beteiligt.

Das *Journal für praktische Chemie*, eine der ältesten chemischen Zeitschriften der Welt, 1828 von Otto Linné Erdmann und dem Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig, begründet, setzt jetzt sein Erscheinen im gleichen Verlag fort.

Korrosionstagung in Frankfurt am Main. Über 700 Fachleute besuchten am 11. und 12. November 1954 die von der Dechema organisierte Veranstaltung.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Birchler Walter Dr., Hofwiesenstraße 220, Zürich 57
Hock Heinz Dr., Im Sesselacker 29, Basel
Pfluger Frl. Trix, dipl. Ing.-Chem., Seestraße 44, Thalwil
Schärrer Kurt, dipl. Chem., Domat-Ems GR
Schenk Peter Dr., im Guggenbühl, Thayngen
Zarkh Jean, dipl. Ing.-Chem., 17, route du Signal, Lausanne

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

Vortragstagung über Industriehygiene und Arbeitsphysiologie

Vom Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie der ETH Zürich unter der Leitung von Prof. Dr. med. E. Grandjean veranstaltet, bezweckte die Tagung, die Vertreter der Industrie mit den Maßnahmen der *Industriemedizin* vertraut zu machen, die im Auslande eine starke Verbreitung erfahren hat.

Als Leiter der arbeitsmedizinischen Abteilung der Philips Glühlampenfabriken, Eindhoven (Holland), umriß Prof. Dr. med. G. C. E. Burger die Aufgaben des Industriearztes. Dieser muß mit den Verhältnissen des betreffenden Unternehmens sehr gut vertraut sein, um Neueintretende entsprechend ihrer geistigen und körperlichen Leistungsfähigkeit dem richtigen Arbeitsplatz zuzuweisen. Durch Reihenuntersuchungen lassen sich Erkrankungen im Frühstadium erkennen; periodische Untersuchungen ermöglichen es, bestimmte Krankheitsformen festzustellen und den Einsatz von Ungeeigneten in gewisse Arbeitsprozesse zu verhüten. Die Beobachtung des Arbeitsklimas (Temperatur, Feuchtigkeit, Strahlungen, schädliche Chemikalien usw.) erlaubt es, gesundheitliche Schädigungen zu vermeiden. Auch in kleineren Betrieben läßt sich die Arbeitsmedizin erfolgreich durchführen, wenn jene gemeinschaftlich die Dienste eines Arbeitsarztes in Anspruch nehmen. Die Unkosten von rund 0,3 bis 0,5 % der Saläre werden durch Senkung der Unfallprämien und Verringerung der Personalausfälle wettgemacht. Zudem fördert der gute Gesundheitszustand Arbeitsfreude und Leistung.

Die *Entstaubung der Luft* in den Betrieben behandelte Dr. Ing. H. Koch vom Institut für Arbeitsschutz, Soest i. W. Die Reaktion des Körpers gegenüber der schädlichen Staubwirkung ist weniger abhängig von der Staubkonzentration als von der eingeatmeten Menge. Maßgebend für die Wirksamkeit von Absaugevorrichtungen ist deren Form und die Lage an der stauberzeugenden Quelle. Wird der Staub weggeblasen, so besteht die Gefahr, daß er sich andernorts niederschlägt. Die Kombination von Saug- und Blas-Vorrichtungen ist wärmesparend, doch muß die Rückluft zuverlässig entstaubt sein. Natürlicher Luftwechsel ist ungenügend, da er von Windrichtung und -geschwindigkeit abhängt. Bei der künstlichen Entlüftung ist die Bildung von Wirbelstellen im Raume zu vermeiden. Die Ventilationsanlagen (Labyrinthfilter, Elektrofilter, Zyklone als Vorreiniger) sind ständig auf ihre Leistungsfähigkeit hin zu überwachen und müssen regelmäßig gereinigt werden.

Prof. Dr. med. E. Grandjean, ETH Zürich, befaßte sich mit der *Auswirkung des Lärms* auf den menschlichen Körper. Der Lärm wird auch dann subjektiv störend empfunden, wenn objektiv keine Leistungseinbuße feststellbar ist. Arbeiten in einer lärmigen Umgebung stellt bedeutende Ansprüche an Konzentration und Geschicklichkeit, verbunden mit einer starken Nervenbelastung, die zu gesundheitlichen Störungen führen kann.

Die psychologische Wirkung des Lärms ist durch die individuelle Einstellung bedingt. Daher stört im allgemeinen der Lärm einer Maschine denjenigen weniger, der mit ihr arbeitet, als seine Umgebung. Je unsympathischer der an der Maschine Beschäftigte und je unbeliebter das hergestellte Produkt, desto lästiger wird der erzeugte Lärm empfunden. Die physiologische und die psychologische Belastung des modernen Menschen erfordern gebieterisch eine systematische Lärmbekämpfung.

Die *Hörschäden durch Lärm*, wie sie z. B. bei Kesselschmieden eintreten, führt Prof. Dr. med. L. RÜEDI, Zürich, auf Zerstörungen im Innenohr zurück. Ein völliger Hörverlust kann nicht mehr behoben werden. Dagegen läßt sich der Widerstand gegen die Schädigungen der Hörorgane durch die regelmäßige Zufuhr von Vitamin A verstärken. Ebenso verschafft die Schalldämpfung Abhilfe, die durch ohrverschließende Maßnahmen (Einsteckoliven, ohrbedeckende Schalen) verbessert werden kann. Durch Einfügung von Schallfiltern wird Schutz gegen den Lärm gewährt, ohne die Konversationsmöglichkeit zu unterbinden.

Dr. Ing. H. KOCH, Soest i. W., sprach über die *technische Lärmabwehr an der Quelle*. An Hand zahlreicher Lichtbilder zeigte der Vortragende, wie sich Schallerzeuger im Betriebe geräuschloser gestalten lassen. So das Aufeinanderschlagen harter Teile, von Riemenschlössern, ungenau eingebauten Zahnrädern, ausgelaufenen Lagern u. dgl. Schallausstrahlende Maschinengehäuse und schwingende Abdeckbleche lassen sich mit schallschluckenden Belägen versehen, Hohlräume durch Füllungen mit Sand und Kies an der Geräuschübertragung verhindern. Statt schwerer Maschinenfundamente werden mit Vorteil Gummi-, Kork- oder Eisenfilzunterlagen verwendet. Auch Leitungen und Transmissionen sind gegen die Schallübertragung zu sichern.

Bekämpfung der Schallverbreitung. Prof. Dr. W. FURRER, ETH Zürich, wies darauf hin, daß der von einer Lärmquelle verursachte Luftschall nur sehr bedingt durch Akustikplatten u. dgl. absorbiert wird. Die Abnahme des Lärms findet erst in einiger Entfernung vom Entstehungsorte statt, so daß der dort Beschäftigte nicht geschützt wird. Hier hilft nur der individuelle Ohrschutz.

Die Luftschalldämmung baulicher Konstruktionen wird durch deren Gewicht bestimmt. Eine Doppelwand erhöht die Schalldämmung gegenüber der Einfachwand, wobei die Schutzwirkung gegen die Lärmübertragung durch Randeinspannungen, Schallbrücken usw. beeinträchtigt wird. Für die Körperschalldämmung genügt das Gewicht allein nicht; eine Abtrennung des schallführenden Bauteils durch elastische Zwischenlagen ist notwendig. Die heutigen Erfahrungen erlauben für alle praktischen Fälle die genügend genaue Berechnung und Dimensionierung von schalldämmenden Konstruktionen.

A. EBERT

Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender an der ETH

Generalversammlung vom 27. November 1954

Die etwa 140 Teilnehmer zählende Versammlung tagte in dem kürzlich vollständig renovierten und den neuesten Anforderungen entsprechenden Hörsaal des Technisch-chemischen Institutes der ETH. Nach Erledigung der statutarischen Traktanden sprach Prof. Dr. A. GUYER über Ausbildungs- und Lehrplanfragen an der Abteilung für Chemie und berührte dabei die Frage des Nachwuchses, der bei der heutigen relativ geringen Frequenz der großen Nachfrage seitens der Industrie in den nächsten Jahren nicht mehr genügen wird. Die Ausführungen über den neuesten Unterrichtszweig der Verfahrenstechnik wurden durch anschauliche Experimente ergänzt.

Die anschließende Besichtigung führte die Teilnehmer durch das neue Technisch-chemische Institut, die Halle für Verfahrenstechnik und Teile des neuen Organisch-chemischen Institutes. Beachtung fanden auch verschiedene Räume für spezielle Zwecke, so der technische Versuchsraum, das Hochdrucklaboratorium und der Destillationsraum. Der Rundgang gab ein eindrucksvolles Bild von den auf Grund des Bauprogramms der ETH in den Jahren 1953/54 fertiggestellten Neubauten, aber auch von den umfangreichen Anpassungsarbeiten und Neueinrichtungen im alten Teil des Chemiegebäudes.

A. BIELER

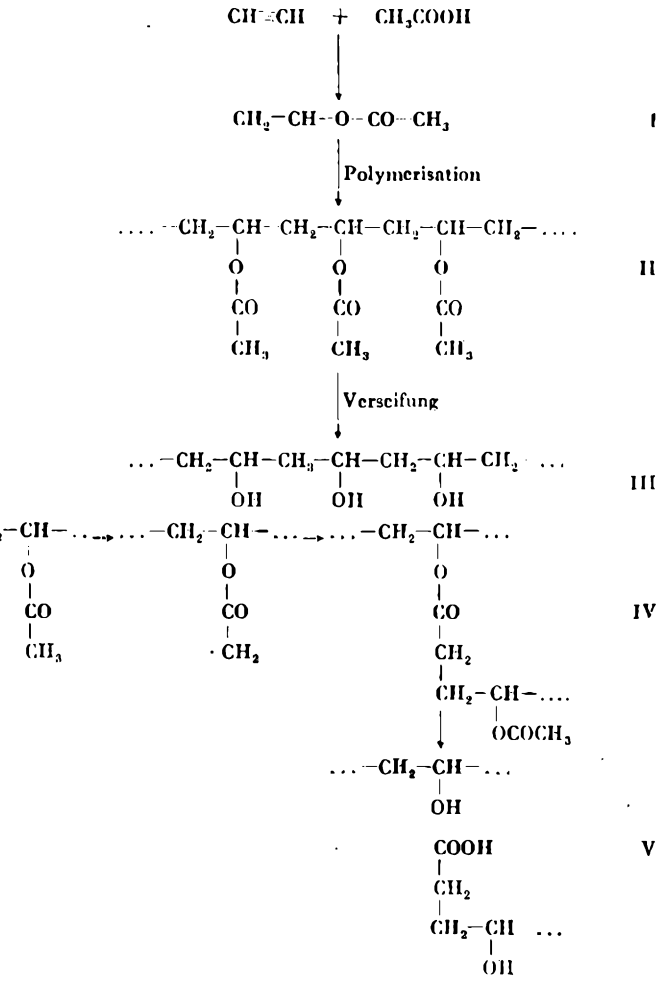
Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 14. Oktober 1954

I. SAKURADA (Kyoto), *Fasern aus Polyvinylalkohol*

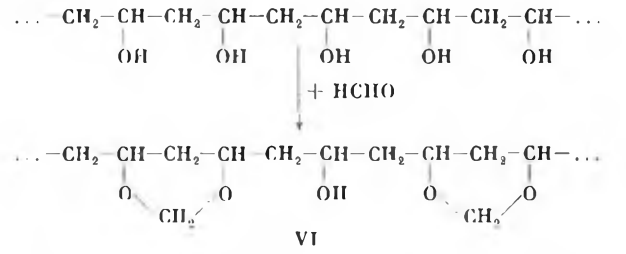
Aus Polyvinylalkohol aufgebaute Fasern für textile Zwecke werden in Japan unter dem Namen *Vinylon* hergestellt. Die Vorarbeiten begannen Ende der dreißiger Jahre; seit einigen Jahren erfolgt die Produktion in technischem Ausmaße, 1953 wurden rund 4000 Tonnen Vinylonfasern hergestellt.

Die Vinylonfaser basiert auf Acetylen, Essigsäure und Formaldehyd als Ausgangsstoffen. Aus Acetylen und Essigsäure gewinnt man Vinylacetat (I), das zu Polyvinylacetat (II) polymerisiert wird. Durch Verseifung dieser hochmolekularen Verbindung wird der Polyvinylalkohol (III) hergestellt. Es hat sich dabei merkwürdigerweise gezeigt, daß unter bestimmten Reaktionsbedingungen Polyvinylacetate von recht verschiedenem Polymerisationsgrad (n = 3000–10000) immer Polyvinylalkohol von praktisch gleicher durchschnittlicher Molekülgröße (n = 2000) ergeben. Sehr lange Polyvinylacetatmoleküle werden also bei der Verseifung zu Bruchstücken von einer mittleren Kettenlänge von 2000 Vinylalkoholteilen gespalten. Bei der Vinylacetatpolymerisation erfolgt zum Teil eine Vernetzung (IV), die aber bei der Verseifung gelöst wird und sich im Endprodukt nur noch durch die Anwesenheit von Carboxylgruppen an einzelnen Kettenenden bemerkbar macht (V).



Bei der Verseifung müssen mindestens 99 % der Acetylgruppen hydrolysiert werden, um technisch brauchbare Produkte zu liefern.

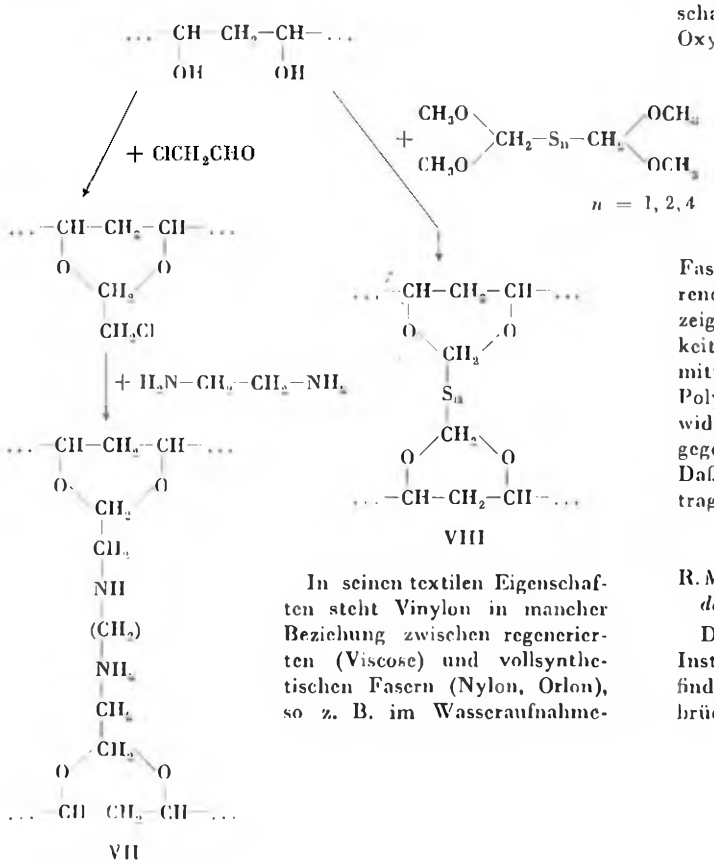
Der Polyvinylalkohol ist in Wasser löslich. Die Faserherstellung kann nach dem Trocken- oder Naßspinnverfahren erfolgen. Technisch wird eine 12–18prozentige wässerige Polyvinylalkohollösung in ein Fällbad gesponnen, das rund 38 % Na_2SO_4 und 35 % $(NH_4)_2SO_4$ in Wasser enthält. An Stelle von Ammonsulfat kann auch Zinksulfat (20–30 g/l) verwendet werden. Durch zwei an den Spinnvorgang anschließende Prozesse wird die Faser wasserunlöslich und gegenüber chemischen und mechanischen Einflüssen resistent gemacht: Die Faser wird zunächst getrocknet und eine Viertelminute bis fünf Minuten lang auf 210–230 °C erhitzt. Aus Röntgendiagrammen geht hervor, daß sich dadurch die einzelnen Polyvinylalkoholfadenmoleküle dichter und geordneter zusammenlagern. Der zweite Prozeß ist ein chemischer: Durch Behandlung mit Aldehyden werden zwei benachbarte OH-Gruppen über eine Methylenbrücke zu einem Acetal kondensiert (VI).



VI

Meist wird dafür Formaldehyd verwendet (z. B. 20 % H_2SO_4, 25 % Na_2SO_4, 4 % CH_2O bei 75 °C während 40 Minuten). Die Acetalbildung soll nur intramolekular erfolgen.

Eine Vernetzung durch Acetalbildung konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Eine Faser, bei der mindestens die Hälfte aller OH-Gruppen formalisiert ist, ist gegenüber Wasser praktisch unempfindlich geworden. An Stelle von Formaldehyd können auch andere Aldehyde verwendet werden. Auf diesem Wege ist die Einführung von solchen Gruppen, wie Amino-, Mono- und Polysulfidresten, möglich, die zur Vernetzung zwischen den einzelnen Fadenmolekülen dienen (Vinylon AN und S, VII und VIII). Dadurch wird die Elastizität und die Beständigkeit gegen Wasser erhöht.



VII VIII

In seinen textilen Eigenschaften steht Vinylon in mancher Beziehung zwischen regenerierten (Viscose) und vollsynthetischen Fasern (Nylon, Orlon), so z. B. im Wasseraufnahmevermögen (5,0 % bei 20 °C und 65 % relative Luftfeuchtigkeit) und im spezifischen Gewicht (1,26). Die Trockenreißfestigkeit beträgt 2–6 g pro Denier. Die Naßfestigkeit ist um etwa 20 % geringer. Den andern vollsynthetischen Fasern ist Vinylon deutlich unterlegen in bezug auf die Erholung bei Dehnung. Sehr gut ist die Scheuerfestigkeit.

Der Querschnitt der Vinylonfaser ist unregelmäßig, meist nierenförmig. Es läßt sich deutlich eine ziemlich dicke Haut mit einer feinen, homogenen Struktur und ein grobkörniges Inneres unterscheiden.

Die Widerstandsfähigkeit von Vinylon gegen Alkalien wird als sehr gut, gegen Säuren als gut bezeichnet. In Wasser von 100° soll Vinylon nur maximal 2 % schrumpfen. Die Faser erweicht bei etwa 200°, so daß man beim Bügeln vorsichtig arbeiten muß.

Vinylon läßt sich mit substantiven Farbstoffen färben. Ihr Aufziehvermögen ist allerdings in vielen Fällen, besonders wenn die Farbstoffe mehr als eine Sulfogruppe enthalten, geringer als auf Cellulosefasern. Merkwürdigerweise haben auch Vertreter einer ganz andern Farbstoffklasse, die Acetatseidendispersionsfarbstoffe, Affinität zur Vinylonfaser.

H. Zollinger

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 17. November 1954

J. R. Whinfield (Harrogate, England), *Terylene*

Vor der erstmals im neuen Hörsaal des Technisch-chemischen Institutes der ETH tagenden Chemischen Gesellschaft Zürich sprach J. R. Whinfield über Herstellung und Eigenschaften des von ihm 1941 zusammen mit J. T. Dickson erfundenen Terylenes. Der Referent gab einen Überblick über die Entwicklung des Produktes, welches in den USA von Du Pont als «Dacron» auf den Markt gebracht wird und demnächst in England von der I.C.I. in einer neuen Anlage in Wilton in großem Maßstab hergestellt werden soll.

Das durch Kondensation von Terephtalsäuredimethylester mit Äthylenglykol und nachfolgende Polymerisation hergestellte Terylene ist ein Polyester, der als endlose oder als Stapelfaser mit den bekannten Polyamiden in erfolgreichen Wettbewerb getreten ist. Das Hauptproblem für die wirtschaftliche Erzeugung des Terylenes besteht für den Chemiker in der Beschaffung der Terephtalsäure, welche heute vorwiegend durch Oxydation von Paraxylol mit Salpetersäure gewonnen wird. Als erfolgversprechend gilt auch ein neueres, auf der Umlagerung von Kaliumphtalat beruhendes Verfahren.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Terylene waren Gegenstand eingehender Untersuchungen. Die Prüfungen auf Reißfestigkeit im trockenen und nassen Zustand, die Bestimmung der Bruchdehnung und des Elastizitätsmoduls ergaben Werte, welche denen von natürlichen und anderen künstlichen Fasern überlegen oder mindestens gleichwertig sind, während die Feuchtigkeitsaufnahme besonders geringe Werte zeigte. In chemischer Beziehung ist die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmittel untersucht worden. Trotzdem es ein hydrolysierbarer Polyester ist, zeigt es sich doch gegenüber Alkalien relativ widerstandsfähig. Sehr gute Beständigkeit weist Terylene gegenüber Hitze, Sonnenlicht und Witterungseinflüssen auf. Daß es praktisch knitterfrei ist, wurde am Schlusse des Vortrages eindrücklich demonstriert. A. Bieler

Sitzung vom 1. Dezember 1954

R. Mecke (Freiburg im Breisgau), *Neuere Ergebnisse zur Frage der Wasserstoffbrückenbindung*

Der Referent berichtete über die am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Freiburg im Breisgau im Gange befindlichen Untersuchungen auf dem Gebiete der Wasserstoffbrückenbindung, welche in vollem Flusse sind und besonders

für biochemische Probleme wichtig erscheinen. Entgegen einer auf der Annahme von Dipolkräften beruhenden elektrostatischen Erklärung für die Brückenbindung nimmt der Referent hiefür echte kovalente Bindungen an. Die experimentellen Untersuchungen erfolgten hauptsächlich mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie, welche entscheidet, ob eine Wasserstoffbindung vorliegt oder nicht. Als erste Testsubstanz wurde Wasser mit seiner auf der Wasserstoffbrückenbindung beruhenden starken Anomalität verwendet und sein Verhalten in verschiedenen organischen Lösungsmitteln untersucht. Als weitere Testsubstanz unter den hydroxylhaltigen organischen Verbindungen diente vor allem Phenol. Anhand zahlreicher Beispiele wurde die Wechselwirkung der Hydroxylgruppe mit organischen Verbindungen gezeigt. Die Assoziation kann dimer sein, wie bei den Monocarbonsäuren, oder polymer, wie bei den Alkoholen. Nebst der zwischenmolekularen Wasserstoffbrückenbindung wurde anhand von Benzoin und ähnlicher Verbindungen auch die intramolekulare Bindung untersucht. Die systematisch durchgeführten Versuche erlauben die Aufstellung einer Skala der Wasserstoffbrückenbindung, woraus sich Möglichkeiten für die Voraussage derartiger Wechselwirkungen ergeben.

A. Bieler

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Die Papierelektrophorese. Von Ch. Wunderly. 128 Seiten, 46 Abbildungen. Verlag Sauerländer, Aarau 1954. Broschiert Fr. 10.40. – 128 Seiten, 548 Literaturzitate, ein Autorenregister mit rund 800 Namen: diese Zahlen sagen deutlicher als viele Worte, was der bekannte Schweizer Spezialist mit seiner Zusammenfassung über die Papierelektrophorese anstrebt. Wohl kaum eine physikalisch-chemische Methode hat sich so rasch in fast jedem Gebiet der Naturwissenschaften und der Medizin ihr Anwendungsgebiet erobert wie die Papierelektrophorese. Nicht nur moderne Forschungslaboratorien, sondern auch Kliniken und jeder Praktiker haben die Möglichkeit, sich die apparativ anspruchslose Methode ohne große Umstände ihren Zwecken entsprechend dienstbar zu machen. – Wunderlys Büchlein macht im ersten Teil in gedrängter Form mit den Grundlagen der Methodik und den verschiedenen Versuchsanordnungen bekannt. Überdies weist es jedem den Weg in die in wenigen Jahren fast ins Unübersehbare angeschwollene Originalliteratur. Anerkennenswert sind die Bemühungen, die Empirie, mit der die Methode noch behaftet ist, mehr und mehr durch exakte Deutungen zu ersetzen. Der Naturwissenschafter wird auch den übersichtlich dargestellten Vergleichsresultaten aus Versuchen, die Papier- und «klassische» Elektrophorese einander gegenüberstellen, seine besondere Aufmerksamkeit zuwenden. – Im zweiten Teil werden manche der vielen bekannten Anwendungsmöglichkeiten der Papierelektrophorese gestreift: wissenschaftliche und klinische Untersuchungen von Serum und andern Körperflüssigkeiten bei Mensch und Tier, Untersuchungen von Proteinen aller Art, Kohlehydraten, Nukleinsäuren, Aminosäuren, physiko-chemische Untersuchungen (Bestimmung von isoelektrischen Punkten u.a.) und Versuche mit radioaktiven Isotopen. – Schließlich fallen der übersichtliche Druck, die klaren Illustrationen und das attraktive Gewand des Bändchens dem Leser angenehm auf. – Das Büchlein kommt dem Bedürfnis eines weiten Leserkreises in Labor, Klinik und Praxis entgegen und dürfte dank seiner leichtfaßlichen Form nicht nur dem wissenschaftlichen Versuchsleiter, sondern vor allem auch dem ausführenden Hilfspersonal eine wertvolle Hilfe sein.

P. Kistler

Micro and Semimicro Methods. Von N. D. Cheronis. XXIII + 628 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.00. – Der 6. Band der von A. Weissberger betreuten Reihe «Technique of Organic Chemistry» ist Fritz Emich, dem Begründer der Mikrochemie, gewidmet und bringt eine kritische und praktische Bearbeitung der präparativen und qualitativ-analytischen Methoden zuhanden von Chemikern und fortgeschrittenen Studenten. Das Ziel des Gesamtwerks, zur rationelleren Anwendung der organisch-chemischen Methoden beizutragen, könnte nicht besser verfolgt werden als durch Ausbreitung mikrochemischer Verfahren. Haben doch die Erfolge Pregls das Lebenswerk Emichs so in den Schatten gestellt, daß man unter Mikrochemie meist nur quantitative Elementaranalyse versteht. Es gibt darum wenig Organiker, die über praktische Erfahrung mit kleinen und kleinsten Substanzmengen verfügen, obwohl der Wert der allgemeinen Mikrochemie nicht hoch genug veranschlagt werden kann. Daher ist ein von berufener Seite herausgebrachtes mikrochemisches Buch sehr zu begrüßen. Der Autor geht überall sorgfältigst auf alle Einzelheiten ein und bietet so dem Leser die genaue Anleitung, welche der erfahrene Organiker hier ebenso braucht wie der Anfänger. Zuerst werden Geräte und allgemeine Operationen erörtert, und zwar stets in Halbmikro- wie in Mikroausführung. Neben hochentwickelten käuflichen Apparaten findet man selbst zusammengestellte Geräte von genialer, für die echte Mikrochemie typischer Einfachheit. Dann folgen über hundert Beispiele aus der organisch-präparativen Chemie. Das Einarbeiten in die Mikrotechnik wird durch 0,1- bis 3-g-Ansätze erleichtert. Bemerkenswert sind 10 Mikrosynthesen von ^{14}C- und ^{15}N-markierten Verbindungen. Der analytische Teil umfaßt den Nachweis funktioneller Gruppen mit tabellarischer Übersicht über geeignete Teste und mit genauer Beschreibung von mehr als 40 Nachweisen, ferner die Charakterisierung von etwa 22 Stoffklassen durch Derivate, deren Herstellung den präparativen Teil um viele Mikropräparate im Maßstab von 10–50 mg bereichert. Zuletzt folgt eine kurze Übersicht über Probleme der quantitativen Bestimmung funktioneller Gruppen. Auf die quantitative Mikroanalyse, für die es gute Lehrbücher gibt, wird nicht eingegangen. – Hervorzuheben sind noch das sehr ausführliche Register, 221 Abbildungen, guter Druck und gediegene Ausstattung sowie das reichliche Schrifttum, das sich angenehmerweise auf jeder Seite in Fußnoten findet. Dem vorzüglichen Buch möchte ich größte Verbreitung wünschen. Es wäre erfreulich, wenn auch das deutsche Sprachgebiet ein solches Werk aufweisen könnte.

Gertrud Bussmann

Qualitative Schnellanalyse. Nach Charlot, Bézier, Gauguin, Odekerken, bearbeitet von A. Schleicher. VI + 82 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1954. Gebunden DM 7.80. – Die qualitative Schnellanalyse der Kationen nach G. Charlot verläßt den klassischen Trennungsgang vollständig. An seiner Stelle wird eine Auswahl von möglichst spezifischen Einzelreaktionen angeführt. Dies ist vom analytischen Standpunkte aus im allgemeinen nicht empfehlenswert. Um die erwähnten Kationen einwandfrei zu ermitteln, genügt die bescheidene Auswahl von Einzelreaktionen erfahrungsgemäß noch nicht. Für verschiedene bemerkenswerte neuere Reagenzien vermißt man eine kurz gefaßte Erklärung zum Reaktionsvorgang. Es wäre zweckmäßig, wenn in einer späteren Auflage diesen Punkten Rechnung getragen werden könnte. – Bei der Bestimmung der Anionen sind nur Einzelreaktionen angegeben, die gut ausgewählt wurden, aber meines Erachtens pro Anion ebenfalls nicht ausreichen, um eine zuverlässige Schnellanalyse zu ermöglichen. Positiv zu bewerten ist die Halbmikromethodik, welche noch weiter ausgebaut werden sollte. Der kleine Band enthält eine Anzahl wertvoller Hinweise. Er bietet eine Ergänzung zu bereits vorhandenen analytischen Vorschriften.

O. Gübeli

Grundriß der Chemischen Technik. Von F. A. Henglein. Achte, völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage. 762 Seiten. Mit 4 mehrfarbigen Tafeln, 460 Abbildungen und 223 Tabellen. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 49.80. – Beim heutigen Stand der chemischen Technik ist es nicht leicht, das ganze Gebiet in einem einzigen Band zu behandeln. Daß dieses Vorhaben im «Henglein» geglückt ist, wissen wir schon seit dem Erscheinen der ersten Auflage im Jahre 1936. Das aus den Vorlesungen des Verfassers an der Technischen Hochschule Karlsruhe hervorgegangene Werk hat nun neben einer beträchtlichen Erweiterung eine Neubearbeitung erfahren, wobei die didaktischen Gesichtspunkte speziell berücksichtigt worden sind. Es verfolgt einen doppelten Zweck, indem es als Lehrbuch für Studierende der Chemie und des Ingenieurfaches, ferner aber auch als Übersichtsbuch für Chemiker und Ingenieure in der Praxis gedacht ist. – Im allgemeinen Teil wird die Verfahrenstechnik mit besonderer Berücksichtigung der theoretischen Grundlagen behandelt. Daran schließen sich Kapitel über chemische Fabriken und über den Aufbau und die wirtschaftliche Bedeutung der chemischen Industrie. Der spezielle Teil umfaßt die anorganische und organische chemische Technologie in systematischem, durch übersichtliche Tabellen unterstütztem Aufbau. Die gegenüber früher geänderte Einteilung erfolgt vor allem im Hinblick auf die Unterscheidung zwischen niedrigmolekularen und makromolekularen Stoffen. – Die zahlreichen

Abbildungen und etwas kleinen, aber deutlichen Zeichnungen ergänzen den Text auf das beste. Der Benützung des Buches als Nachschlagewerk dient ein umfangreiches und gut bearbeitetes Sachverzeichnis. Wertvoll sind auch die zahlreichen, besonders die neuere Literatur berücksichtigenden Zitate, welche dem Leser das Auffinden von Publikationen über bestimmte Gebiete sehr erleichtern.
A. Bieler

Chemische Technik in USA. Herausgeber: Rationalisierungs-Kuratorium der Deutschen Wirtschaft, RKW-Auslandsdienst, Heft 23. 156 Seiten, 54 Abbildungen und 13 Tabellen. Carl Hanser, München 1954. Broschiert DM 10.40. – Die Schrift enthält Eindrücke und Erfahrungen, welche eine Gruppe von Fachleuten auf einer Studienreise in Amerika gewonnen hat. Einem ersten Teil über das Chemie-Ingenieur-Wesen, Organisations- und allgemeine Fabrikationsfragen folgt ein zweiter Teil über spezielle Arbeitsmethoden und Apparate. Besonderer Wert wird auf die Beschreibung von Einrichtungen und Neuerungen gelegt, die in Europa noch wenig oder gar nicht bekannt sind.
A. Bieler

Synthetic Rubber. Von G.S. Whitby. XII + 1044 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 18.00. – Dieses schon lange von allen Fachleuten erwartete Buch ist nun endlich erschienen. Es handelt sich um ein ausgezeichnetes Nachschlagewerk, welches sowohl dem am synthetischen Kautschuk interessierten Wissenschaftler als auch dem in der herstellenden und angewandten Industrie tätigen Technologen unentbehrlich sein dürfte. 38 Autoren haben sich zusammengefunden, um unter den Auspizien der «Division of Rubber Chemistry» der «American Chemical Society» über ihre Spezialgebiete erschöpfend und gründlich zu berichten. – Nach einer ausgezeichneten Einführung, welche vom Herausgeber Whitby in souveräner Manier geschrieben wurde, und einem historischen Überblick wird die Herstellung der zur Fabrikation von synthetischen Kautschuken nötigen Monomeren, Butadien, Styrol, Acrylsäurenitril usw., behandelt. Eine eingehende Würdigung erfahren selbstverständlich auch die Polymerisationstechnik und die Aufklärung der Struktur der synthetischen Elastomere. Spezielle Kapitel sind der Verarbeitung, der physikalischen Prüfung und Auswertung und speziellen Anwendungsgebieten, wie z. B. denjenigen der isolierten Leiter und Kabel, gewidmet. Es werden nicht nur Styrolkautschuke, sondern auch die nitrilhaltigen Elastomere, Neoprene, Butylkautschuke, Esterkautschuke usw. behandelt. Ein ausgezeichnetes Autoren- und Schlagwortregister sowie umfangreiche bibliographische Angaben weisen dem Werk in der Fachbücherei eines jeden Kautschuktechnologen seinen festen Platz zu.
R. Herzog

Gesammelte Berichte aus Betrieb und Forschung der Ruhrgas Aktiengesellschaft, Berichtsheft 4. Bearbeiter: F. Herning. 51 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1954. Broschiert DM 12.–. – Die acht Aufsätze des Heftes behandeln Fragen der Gasleitungen, der Druckregelung, der Ölvergasung und der Entfernung von Stickoxyd aus Koksofengasen.
A. Bieler

Crystal Structures. Index to Organic Compounds. Von R.W.G. Wyckoff. 33 Seiten, als Ergänzung zu Section III. Interscience Publishers, Inc., New York 1954 (s. Chimia 7, 294, 1953). – Zur Abteilung III (Organische Substanzen) von Wyckoffs *Crystal Structures*, einer Kristallstruktursammlung in Ringbuchform, ist ein Inhaltsverzeichnis erschienen. Der derzeitige Bestand des Werkes – rund 1500 Substanzen – ist nach chemischen Namen geordnet.
H. Bürki

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Electrometric pH Determinations. Theory and Practice. Von R.G. Bates. XIII + 331 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 7.50.

Isotopic Gas Analysis for Biochemists. Von R. F. Glascock. VIII + 247 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 5.80.

Structure of Molecules and Internal Rotation. Von S. Mizushima. X + 244 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 6.00.

Physical Methods and Organic Chemistry, Part III. 2. Auflage. (Technique of Organic Chemistry, Vol. I.) Herausgegeben von A. Weissberger. XI + 434 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 8.50.

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. VI. Herausgegeben von W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky und E. K. Rideal. XIII + 467 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 10.50.

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage. Band IV: *Allgemeine chemische Methoden*, Teil 2. Herausgegeben von E. Müller. XXVIII + 1004 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955. Gebunden DM 152.–.

Physicochemical Calculations. Von E. A. Guggenheim und J. E. Prue. XII + 491 Seiten. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1955. Gebunden hfl. 26.50.

Cellulose and Cellulose Derivatives. 2., verbesserte Auflage. Von E. Ott, H. M. Spurlin und M. W. Graffelin. Teil II. VIII + 545 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.00.

Verteilungsverfahren im Laboratorium. Von E. Hecker. Nr. 67 der Monographien zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik». 229 Seiten + Tabellenheft. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Broschiert DM 19.–.

Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 82: *Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Veredlung von Aluminium-Oberflächen.* Herausgegeben von L. Brandt. 33 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1954. Broschiert DM 9.60.

The Vitamins: Chemistry, Physiology, Pathology, Vol. III. Von W. H. Sebrell und R. S. Harris. XI + 665 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 15.00.

Vorlesungen über pharmazeutische Chemie und Arzneimittelsynthese für Studierende und Apotheker. Von W. Hückel. II. Band: *Organischer Teil.* XI + 717 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1955. Gebunden DM 79.–, broschiert DM 75.–.

Lehrbuch der anorganischen Chemie. 34.–36. Auflage. Von A.F. Hollemann/E. Wiberg. XXVIII + 661 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1955. Gebunden DM 28.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten Oktober und November 1954 folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppe	Oktober 1954	November 1954
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	37811	39282
b) Chemikalien*	11086	11345
c) Farbwaren	29732	30452
d) Technische Fette, Öle usw.	2933	2252
	81562	83331
Zum Vergleich 1953	64522	71587

* ohne Zollpositionen 1084–7

Ende November 1954 wurde mit Spanien ein Handelsabkommen unterzeichnet, das insbesondere auch auf dem Chemiesektor gewisse Neuerungen bringt. Spanien hat bestimmte Waren, an deren Bezug die spanische Wirtschaft besonders interessiert ist, in einen speziellen Katalog aufgenommen. Für diese Produkte kann die spanische Regierung in beliebigem Umfange Einfuhrlizenzen erteilen, ohne durch bilaterale Kontingente in der Bewegungsfreiheit eingeschränkt zu werden. In diesem Katalog figurieren neben Maschinen auch die chemischen Erzeugnisse. Für diese chemischen Produkte sind aber im neuen Abkommen auch bilaterale Kontingente in der bisherigen Höhe festgelegt worden. Praktisch bedeutet dieses kombinierte System, daß den Chemiekontingenten der Charakter von spanischen Minimalabnahmegarantien zukommt, daß aber die Behörden Spaniens Einfuhrlizenzen erteilen können, die über diese bilateralen Kontingente hinausgehen. Das neue Verfahren sieht auf dem Papier für die chemische Industrie recht günstig aus. Ob es sich in der Praxis als vorteilhaft erweisen

wird, können erst die nächsten Monate zeigen. Die Crux im schweizerisch-spanischen Wirtschaftsverkehr liegt ja nach wie vor darin, daß die schweizerischen Bezüge nicht genügen, um den Clearing so zu alimentieren, daß für die Bezahlung der schweizerischen Lieferungen laufend genügend Mittel vorhanden sind. Es muß deshalb durchaus damit gerechnet werden, daß nach einiger Zeit trotz dem neuen Abkommen im Verkehr mit Spanien wieder Schwierigkeiten auftauchen werden.

In früheren Jahren gehörte jeweils die Neuregelung der Wirtschaftsbeziehungen mit der Bundesrepublik Deutschland zu den schwierigsten Problemen der schweizerischen Handelspolitik. Seitdem sich nun die deutsche Wirtschaft von den Nachkriegsschwierigkeiten weitgehend erholt und einer recht liberalen Handelspolitik zugewandt hat, lassen sich auch die schweizerisch-deutschen Abkommen jeweils verhältnismäßig leicht erneuern. So konnte denn auch der Vertrag für das Jahr 1955 nach verhältnismäßig kurzen Verhandlungen unterzeichnet werden. Was die chemische Industrie anbetrifft, so bestand das wichtigste schweizerische Postulat in einer Erhöhung des Farbstoffkontingentes. Den schweizerischen Wünschen wurde in dem Sinne teilweise Rechnung getragen, daß Deutschland für Farben ein erhöhtes Messekontingent zur Verfügung stellte. Das ordentliche Vertragskontingent konnte dagegen leider nicht aufgestockt werden. Von den übrigen chemischen Produkten, die unsere Industrie nach Deutschland liefert, sind nur noch etwa 25 % kontingentiert, so daß das für diese Erzeugnisse vereinbarte Kontingent von zwei Millionen DM ausreichen dürfte. Über Zollprobleme konnte trotz ihrer Dringlichkeit in den letzten Verhandlungen nicht gesprochen werden. Die Diskussion über diese Fragen mußte einmal mehr verschoben werden, bis einerseits über die zukünftige Gestaltung des neuen schweizerischen Tarifs Klarheit besteht und bis anderseits die gegenwärtige Revision des deutschen Tarifs, die allerdings keine grundsätzlichen Änderungen bringen wird, abgeschlossen ist.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Vitamine und verwandte Stoffe

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

HP 299106 (P 50). β-Carotin. Man kondensiert 2,6-Dimethyl-8-[2',6',6'-trimethyl-cyclohexen-(1')-yl]-octatrien-(2,4,6)-al-(1) mit Acetylendimagnesiumbromid, dehydratisiert die erhaltene Dioxyverbindung mit 40 C-Atomen, hydriert die Dreifachbindung partiell und isomerisiert die am Schluß erhaltenen *cis*-Formen zum All-*trans*-β-carotin.

HP 299101 (P 50). Lactoflavin-5'-monophosphorsäureester. Man phosphoryliert Dihydrolactoflavin mit einer Chlorphosphorsäure, hydrolysiert zum monophosphorylierten Derivat und oxydiert.

HP 299109 – 299112 (P 50). Dito. Man kondensiert 1-D-1'-Ribitylamino-6-arylazo-3,4-dimethyl-benzol (erhalten durch Phosphorylierung von Ribitylamino-dimethyl-benzol und Kupplung mit einem Aryldiazoniumsalz bzw. durch Phosphorylierung von Ribitylamino-arylazo-dimethyl-benzol) mit Barbitursäure bzw. nach Reduktion mit Alloxan.

HP 299878 (51). Dito. Man phosphoryliert Lactoflavin mit Metaphosphorsäure, hydrolysiert die erhaltenen Polyphosphate und isoliert das Lactoflavin-5'-phosphat aus dem erhaltenen Gemisch durch Kristallisation und Salzbildung.

HP 298874 (51). Dihydrovitamin K_1 und dessen Abkömmlinge. Kondensation von Phytol bzw. Isophytol und ihren Abkömmlingen mit 2-Methyl-1,4-naphtohydrochinon in Gegenwart von Bortrifluorid.

American Cyanamid Company, New York:

HP 298679 (P 50). 5,6,7,8-Tetrahydro-10-formyl-pteroyl-glutaminsäure; wirkt wie der *Leuconostoc-citrovorum*-Faktor.

HP 300199 (P 51). Folsäure und verwandte Verbindungen. Man läßt auf ein 2-Acylamino-4-oxy-6-methyl-pteridin Brom einwirken und setzt das Bromierungsprodukt mit entsprechenden Derivaten der *p*-Amino-benzoesäure um.

Adolf Christian Josef Opfermann, Bergisch-Gladbach:

HP 300196 (P 50). Pantothenaldehyd; haarwuchsfördernd. Umsetzung von α,γ-Dioxy-β,β-dimethyl-butyrylamid mit Acrolein.

2. Steroide

Ciba AG., Basel:

HP 298333 (49). Δ^4-3,20-Diketo-17α-methyl-21-acetoxy-pregnen (17α-Methyl-desoxycorticosteron-acetat). Aus der entsprechenden 21-Halogenverbindung, welche durch Umsetzung eines Δ^4-3-Keto-17α-methyl-ätiocholensäurehalogenids mit Diazomethan und anschließende Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure erhältlich ist.

American Cyanamid Company, New York:

HP 301958 (P 51). Δ^7-3,17-Dioxy-androsten. Reduktion des entsprechenden $\Delta^{5,7}$-Diens.

3. Östrogene ohne Phenanthrenkern

Ciba AG., Basel:

HP 298328 – 298330 (48). α,α-Dimethyl-β-naphtyl-(2)-valeriansäure. Methylierung von β-Naphtyl-valeriansäure oder Hydrierung von β-Naphtyl-β-äthyliden-α,α-dimethyl-propionsäure oder Reduktion der Aldehydgruppe von β-Naphtyl-γ-methyl-γ-carboxy-valeraldehyd.

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen:

HP 298684 (P 50). Dipropargyläther des 4,4'-Dioxy-α,β-diäthyl-stilbens; langandauernde Hormonwirkung.

4. Chemotherapeutika, Desinfektionsmittel

a) Chloramphenicol

Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 299102 (P 50) und **301581** (50). Reduktion des entsprechend substituierten Serins oder seiner Alkylester.

Centre National de la Recherche Scientifique, Paris:

HP 301250 (P 51). Man behandelt 2-Dichlormethyl-4-carbalkoxy-5-(*p*-nitro-phenyl)-oxazolin mit $LiAlH_4$ und hydrolysiert.

Carlo Erba S.p.A., Mailand:

HP 301957 (P 51). Aus threo-1-(*p*-Nitro-phenyl)-2-amino-propandiol-(1,3) und Pentachloraceton.

b) Verwandte des Chloramphenicols

Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 298327 (P 50). threo-2-Dichlormethyl-4-oxymethyl-5-nitrophenyl-Δ^2-oxazolin. Einwirkung von Alkali auf den Salpetersäureester von erythro-1-Nitrophenyl-2-dichloracetamido-3-acyloxy-propanol-(1).

HP 301253 (P 49). threo-1-Biphenylyl-2-acetamido-propandiol-(1,3). Reduktion der entsprechenden 1-Oxo-Verbindung.

HP 301254 (P 49). threo-1-Biphenylyl-2-amino-propandiol.

c) Andere Antibiotika

Commercial Solvents Corporation, Terre Haute (USA):

HP 297990 (P 50). Salz aus Penicillin und N-Methyl-(2-oxy-1,2-diphenyl-äthyl)-amin; ergibt einen lange bestehenbleibenden Penicillinspiegel im Blut.

Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 298331 (P 51). «Sistomycosin», Antibiotikum aus *Streptomyces viridosporus*.

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen:

HP 301247 (P 50). «Rhodomycine», Antibiotika aus Streptomyceten, insbesondere einer neuen Art von *Streptomyces purpurescens*.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

HP 301249 (P 50). «Endomycin», Antibiotikum aus *Streptomyces endus*.

d) Sulfonamide

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen am Rhein:

HP 297987 (P 48). Von 1,3-Dioxanen mit primären oder sekundären Aminogruppen abgeleitete Amide des Sulfanilamids; wirken auch blutstillend.

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen:

HP 297991 (P 44). Salzartige Verbindungen aus 4-Amino-benzolsulfonamiden und 4-(α-Amino-alkyl)-benzolsulfonamiden bzw. -benzolsulfonen.

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

HP 301593 (51). 2-(*p*-Phtalimido-benzolsulfonamido)-thiazol; Magen-Darm-Chemotherapeutikum. Aus Sulfanilamido-thiazol und Phtalsäureanhydrid.

c) Thiosemicarbazone, Isothiocyanate, Thioharnstoffe

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen:

HP 298325 (P 50). 3-Oxy-4-carboxy-phenylisothiocyanat und seine Derivate mit abgewandelter Oxy- oder Carboxygruppe; Tuberkulosemittel. Einwirkung von Thiophosgen auf *p*-Amino-salicylsäure oder ihre Derivate.

HP 301245 (P 50). 3-Oxy-4-carboxy-phenylthioharnstoff. Einwirkung von Ammoniak auf das entsprechende Isothiocyanat.

HP 298682 (P 50). Thiosemicarbazone der Formel R—CH=CH—C(R')=N—NH—CS—NH_2, worin R einen allenfalls substituierten Benzolring und R' einen aromatischen oder heterozyklischen Rest bedeutet; wirken tuberkulostatisch und entzündungswidrig bei guter Verträglichkeit.

HP 299877 (P 50). Thiosemicarbazone von Benzaldehyden, welche in p-Stellung zur Aldehydgruppe einen zweiten, unsubstituierten Benzolring direkt oder über eine kohlenstoffhaltige Brücke gebunden enthalten. Besonders wirksam gegen Tuberkelbazillen vom Typus *bovinus*.

f) Malariamittel

The Wellcome Foundation Ltd., London:

HP 297992 (P 50). 2,4-Diamino-5-(*p*-chlor-phenyl)-6-äthyl-pyrimidin. Umsetzung von β-Alkoxy-β-äthyl-α-(*p*-chlor-phenyl)-acrylnitril mit Guanidin.

Robert Cooley Elderfield und Eleanor Werble, New York:

HP 299876 (P 50). 6-Methoxy-8-(4'-amino-1'-methyl-butylamino)-chinolin (Primaquin); außerdem gegen gewisse Arten von Arthritis wirksam. Man erhitzt 1,4-Dibrompentan mit einem Alkali-phtalimid, setzt das gebildete 1-Phtalimido-4-brom-pentan mit 6-Methoxy-8-amino-chinolin um und spaltet aus dem Reaktionsprodukt mit Hydrazinhydrat Phtalsäure ab.

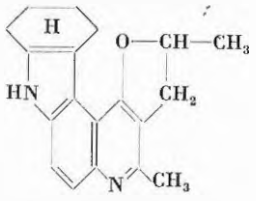
Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

HP 301596 (P 51). 2,4-Diamino-5-(4'-chlor-phenyl)-6-äthyl-pyrimidin. Kondensation von 2-(4'-Chlor-phenyl)-3-oxo-valeriansäure-äthylester mit Guanidin und Überführung der Oxygruppe des erhaltenen 4-Oxy-pyrimidinderivates in die Aminogruppe.

g) Amöbizide

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen:

HP 297989 (P 50). Verbindung der Formel



Man setzt die 6-Hydrazino-Verbindung des entsprechenden Furanochinolins mit Cyclohexanon zum Hydrazon um und schließt zum Indolring.

HP 298683 (P 50). Neutrale Salze von 7-Jod-8-oxy-chinolin-5-sulfonsäure mit 7-Halogen-4-amino-chinolinen, deren Aminogruppe durch einen stärker basischen Rest substituiert ist; Mittel gegen Tropenkrankheiten, insbesondere Amöbenruhr.

Ciba AG., Basel:

HP 298335 (50). Monosemicarbazon des 4,7-Phenathrolin-5,6-chinons.

Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 299533 (P 51). 7-Aminomethyl-8-oxy-halogenchinoline, wobei die Aminogruppe durch zwei Alkyl- oder Oxyalkylreste substituiert ist oder Bestandteil eines heterozyklischen Ringes bildet; Mittel gegen Amöbenruhr. Kondensation von 8-Oxy-halogenchinolin mit Formaldehyd und dem entsprechenden sekundären Amin.

h) Andere Chemotherapeutika

Cilag AG., Schaffhausen:

HP 297993 (51). 2,4-Dioxy-phenyl-thioäther; wirken bakteriostatisch, vermizid und fungizid.

Ciba AG., Basel:

HP 298336 (50). Monoxim des 4,7-Phenanthrolin-5,6-chinons; bakteriostatisch wirksam.

HP 301251/2 (50). 5,6,7,8-Dipyrido-(5',6',2'',3'')-chinoxalin und das 1,2,3,4-Tetrahydro-Derivat; gegen Viren wirksam. Umsetzung von 4,7-Phenanthrolin-5,6-chinon bzw. 5,6-Dioxy-4,7-phenanthrolin mit Äthylendiamin oder Äthylenharnstoff.

HP 301583 (51). Salz aus 8-Oxy-chinolin und Dichloressigsäure; wasser- und lipoidlöslich.

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

HP 299532 und **300714** (51). Cumalinsäuren, die in 4- und 6-Stellung durch Alkylreste substituiert sind; antibakterielle Wirkung. Umsetzung von β-Chlorisocrotonsäureestern mit Homologen des Acetessigesters bzw. Einwirkung von starken Säuren auf Homologe des Acetessigesters.

HP 301594 (P 51). 1-Isonicotinyl-2-aldosyl-hydrazine; tuberkulostatisch wirksam.

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

HP 301592 (P 50). 1,2,3,4-Tetrahydro-fluorenone; Mittel gegen durch Fungi hervorgerufene Krankheiten. Zyklisation von 2-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-benzoesäurederivaten, insbesondere -halogeniden.

5. Auf das autonome Nervensystem wirkende Mittel

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 298323 (51). N,N-Diphenyl-N',N'-dialkyl-alkylendiamine, die in *o*-Stellung durch einen Methyl- oder Äthylrest und allenfalls in *o'*-Stellung durch einen Methylrest substituiert sind, sowie die entsprechenden Alkylenimino- und Morpholino-Verbindungen; antiallergisch wirksam. Umsetzung des substituierten Diphenylamins mit einem reaktionsfähigen Ester des entsprechenden basischen Alkohols.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

HP 298685 (P 51). 3-Chlor-10-(3'-dimethylamino-propyl)-phenthiazin; zeigt Antihistamin-, spasmolytische, anästhetische, analgetische und sympathikolytische Wirkung. Umsetzung von Dimethylamin mit 3-Chlor-10-(3'-halogen-propyl)-phenthiazin.

Schering Corporation, Bloomfield (USA):

HP 299098 (P 48). Verbindungen der Formel Py-CH(R_2)-(CH_2)$_n$-R_1, worin Py einen gegebenenfalls halogen-, alkyl- oder arylsubstituierten Pyridinring, R_1 eine Dialkylamino-, Piperidino-, Pyrrolidino- oder Morpholinogruppe, *n* 2–4 und R_2 einen Alkyl-, Aryl- oder heterozyklischen Rest bedeutet; Antihistaminika.

HP 300198 (P 50). 2,6-Dimethyl-N-methyl-3-benzhydryliden-piperidin; Antihistamin-, Antiacetylcholin-, antispasmodische und analgetische Wirkung. Aus 2,6-Dimethyl-N-methyl-3-piperidyl-diphenylcarbinol durch Abspaltung von Wasser.

Dr. sc. Henri Morren, Brüssel:

HP 299879 (P 51). 1,4-Di-aralkyl-piperazine; Antihistaminika.

Bristol Laboratories Inc., New York:

HP 301244 (P 49). 2-Benzyl-phenyl-β-dimethylamino-äthyl-äther. Antihistaminikum. Umsetzung eines β-Dimethylamino-äthylhalogenids mit einem 2-Benzyl-alkaliphenolat.

Ciba AG., Basel:

HP 301595 (52). 1-Hydrazino-phtalazin; Adrenalin-Antagonist, blutdrucksenkend. Aus 1-Mercapto-phtalazin und Hydrazin.

Sandoz AG., Basel:

HP 301955 (51). 1-Alkyl-4-phenylamino-piperidine, deren Aminogruppe außerdem durch einen weiteren Phenylrest oder durch einen Thenyl-, *p*-Chlor-phenyl- oder Benzylrest substituiert ist; Antihistaminika.

Farbwerke Höchst AG., Frankfurt am Main-Höchst:

HP 301956 (P 50). Brommethylat des Diphenyl-piperidinoäthyl-acetamids; wirkt stark dämpfend auf die ganglionären Synapsen des parasympathischen Systems, während die Base selbst atropinartig wirkt.

6. Spasmolytika, Hypnotika, Analgetika, Antipyretika, Lokalanästhetika, Analeptika

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

HP 297994 (50). (+)-3-Methoxy-N-methyl-morphinan. Man behandelt D,L-3-Oxy-N-methyl-morphinan mit einem Methylierungsmittel, führt das D,L-3-Methoxy-N-methyl-morphinan mittels einer optisch aktiven Säure in die entsprechenden Salze über und kristallisiert diese fraktioniert.

HP 299103 und 299535 (51). In der Äthergruppe mehr als 1 C-Atom enthaltende Äther des (+)-3-Oxy-N-methyl-morphinans; hustenlindernde Mittel ohne die analgetische Wirkung der (−)-Verbindungen.

HP 299531 (51). 2,4-Dioxo-3,3-dialkyl-5-methyl-piperidine und ihre N-Methylderivate; bewirken einen tiefen und langdauernden Schlaf. Umsetzung der in 5-Stellung unsubstituierten Verbindungen mit einem Ameisensäurecester in Gegenwart eines Alkalimetalls und Reduktion der entstandenen 5-Oxymethylen-Verbindungen.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 298324 (51). Von Mono- oder Dialkylamino-carbonsäuren, Mono-, Di- oder Trialkyl-aminoalkylaminocarbonsäuren oder Pyrrolidino- bzw. Piperidinocarbonsäuren abgeleitete N-Acylderivate des Iminodibenzyls; Lokalanästhetika. Einwirkung der entsprechenden Aminoverbindungen auf N-Halogenalkanoyliminodibenzyl.

HP 299099 (50). 1,2-Diaryl-3,5-dioxo-pyrazolidine, welche in 4-Stellung durch einen durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Kohlenwasserstoffrest substituiert sind; analgetisch, antipyretisch und zum Teil antiphlogistisch wirksam. Umsetzung von reaktionsfähigen Malonsäurederivaten mit 1,2-Diaryl-hydrazinen, wobei man entweder von entsprechend substituierten Malonsäurederivaten ausgeht oder den Rest in 4-Stellung nachträglich einführt.

HP 301597 (50). 1,2-Diphenyl-3,5-dioxo-4-äthoxyäthyl-pyrazolidin. Einwirkung eines Hydrierungsmittels auf 1,2-Diphenyl-3,5-dioxo-pyrazolidin und Äthoxyacetaldehyd.

Laboratoires Sapos, Prof. Edouard Frommel et Philippe Gold, Genf:

HP 298332 (52). α-Alkyl- und α-Alkenyl-phenylacetylharnstoffe; Antiepileptika mit geringer Toxizität.

Farbwerke Höchst AG., Frankfurt am Main-Höchst:

HP 298334. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methyl-isopropyl-amino-5-pyrazolon. Umsetzung der 4-Methylaminoverbindung mit Aceton in Gegenwart von amalgamiertem Zink und Säure.

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen:

HP 298680 (P 50). Furano-(2,3;4',3')-chinoline; Analgetika bzw. Analeptika. Man verätherт 4-Oxy-chinoline mit Allylhalogeniden oder ihren Homologen, erhitzt die Äther auf höhere Temperatur, wobei der Alkylenrest nach der 3-Stellung wandert, und zyklisiert.

HP 299107 und **299108** (P 50). Dito. Man kondensiert aromatische Amine mit α-Acyl-γ-butyrolactonen unter Wasserabspaltung und behandelt die gebildeten Ketimide mit energisch wirkenden Kondensationsmitteln; bei Einwirkung von Thioharnstoff entstehen die entsprechenden Thiopheno-Derivate.

Ciba AG., Basel:

HP 299105 (50). 2-Cyclohexyl-1-(3'-piperidino-propyl)-cyclohexanol; Spasmolytikum. Hydrierung der 2-Cyclohexyliden-Verbindung.

HP 301584 (51). 3-Phenyl-3-äthyl-2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyridin; wirkt antikonvulsiv. Intramolekulare Kondensation von funktionellen Derivaten der 2-Phenyl-2-äthyl-penten-(3)-1,5-disäure (Amid-halogenid, Diamid).

HP 301585 (51). 3-Phenyl-3-äthyl-2-oxo-6-thioketo-piperidin; wirkt antikonvulsiv. Schwefelung des 2,6-Dioxoderivates z. B. mit Phosphorpentasulfid.

Eli Lilly & Co., Indianapolis:

HP 300193 (P 48). Spiro-2-äthyl-3,5-dimethyl-cyclopentan-1,5'-thiobarbitursäure; wirkt einschläfernd und anästhetisch mit kurzer Wirkungsdauer. Kondensation von 1,1-Dicarbäthoxy-2-äthyl-3,5-dimethyl-cyclopentan mit Thioharnstoff.

Abbott Laboratories, North Chicago:

HP 301246 (P 51). Dialkylaminoalkylester von α-Aryl-β-oxycarbonsäuren bzw. von α-Aryl-α-(1-oxy-cycloalkyl)-carbonsäuren; Spasmolytika.

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 301248 (51). In 2-Stellung durch einen basischen Rest substituierte Chromone; Analgetika, Antipyretika und Spasmolytika. Man kondensiert o-Acyl-phenole mit Estern von basisch substituierten Carbonsäuren und zyklisiert die erhaltenen Diketone.

Sterling Drug Inc., New York:

HP 301586 (P 50). Chlorhydrat des 4-Amino-2-propoxy-benzoesäure-diäthylaminoäthylesters; Lokalanästhetikum.

7. Blutkreislauf

Troponwerke Dinklage & Co., Köln-Mülheim:

HP 297988 (P 49). 1-(3',4'-Dioxy-phenyl)-2-(α-methyl-γ-phenyl-propylamino)-äthanol-(1); Kreislaufmittel. Reduktion des entsprechenden Acetophenons.

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

HP 299530 (51). 4-(β-Amino-γ-brom-propyl)-imidazol-dihydrobromid; protrahierte blutdrucksenkende Wirkung. Einwirkung von Bromwasserstoff auf β-Amino-γ-imidazolyl-(4)-propanol.

Ciba AG., Basel:

HP 300195 (51). 2-(N-Phenyläthyl-methylaminomethyl)-tetrahydrofuran; Mittel gegen Störungen des Herzrhythmus. Einwirkung von Formaldehyd und eines Reduktionsmittels auf 2-(N-Phenyl-äthyl-aminomethyl)-tetrahydrofuran.

HP 301952 (P 51). 1-Hydrazino-isochinolin; blutdrucksenkend. Aus Hydrazin und Isochinolinen mit reaktionsfähigen Substituenten in 1-Stellung.

Cilag AG., Schaffhausen:

HP 300197 (51). Salpetersäureester von Aryl-oxyalkylaminalkyl-äthern oder Thioäthern; bewirken eine Erschlaffung der glatten Muskulatur, besonders der kleinen Blutgefäße, und senken den Blutdruck.

Farbwerke Höchst AG., Frankfurt am Main-Höchst:

HP 301949 (P 50). Teilweise depolymerisierte und sulfurierte Alginsäure; heparinartige Wirkung.

Dr. Karl Thomae GmbH., Biberach an der Riß (Deutschland):

HP 301953 (P 50). Halbester der Nicotinsäure mit Äthylen- oder Diäthylenglykol-monoäthern; wirken hyperämisierend auf die Haut.

8. Verschiedenes

Ciba AG., Basel:

HP 298677 (50). Ester aus p-Butylamino-benzoesäure und Polyäthylenglykolmonomethyläthern.

American Cyanamid Company, New York:

HP 299875 (P 50). 2-Acetylamino-1,3,4-thiodiazol-5-sulfonamid; hemmt die Kohlensäureanhydrase, Diuretikum.

W. Hemmeler

Informations Informationen Notizie

Symposium über «Kristallisationserscheinungen bei Hochpolymeren». Die Rubber-Stichting führt am 28. Januar 1955 in Delft (Holland) eine Diskussionstagung durch. Die Veranstaltung wird mit einer Reihe von Vorträgen anerkannter Spezialisten eingeleitet.

3. Internationaler Kongreß für Biochemie in Brüssel. Die von der «Société Belge de Biochimie» veranstaltete Tagung ist auf den 1. bis 6. August 1955 festgesetzt worden. Die «Internationale Union für Biochemie» hat das Patronat für diesen Kongreß übernommen.

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

CHIMIA

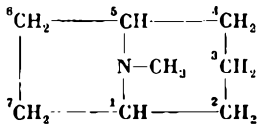
Volumen 9 Fasc. 2 1955 Pag. 25–48

Chemie und Biochemie der Tropanalkaloide[1]

Von Prof. Dr. A. STOLL und Dr. E. JUCKER

Pharmazeutisch-Chemisches Laboratorium Sandoz AG., Basel

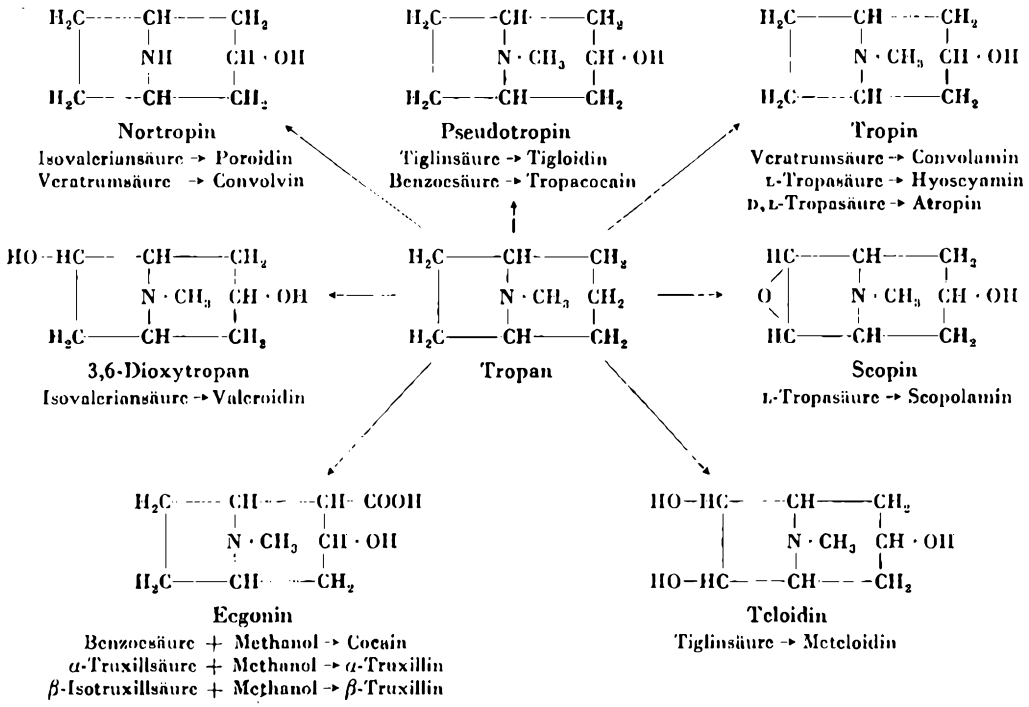
Vor etwa 125 Jahren isolierten unabhängig voneinander die deutschen Forscher MEIN[2], sowie GEIGER und HESSE[3] aus der Tollkirsche das erste Tropanalkaloid Atropin und erschlossen so ein interessantes und wichtiges Gebiet pflanzlicher Heilmittel. Seither sind aus den Solanaceen, Convolvulaceen, Dioscoreaceen und Erythroxylaceen etwa 25 Pflanzenbasen gewonnen worden, die alle esterartig zusammengesetzt sind und daher bei der Hydrolyse in eine Säure und ein basisches Spaltstück zerfallen. Die Basen sind Aminoalkohole und leiten sich vom Grundkörper Tropan ab:



Tropan

Die einzelnen Alkamine der Tropanbasen unterscheiden sich voneinander durch ihren Sauerstoffgehalt. Alle bis jetzt in der Natur aufgefundenen Tropanderivate tragen an C3 eine Hydroxylgruppe. Weitere Hydroxylgruppen können an C6 und an C7 auftreten, ferner ein Epoxydring von C6 nach C7, sowie eine Carboxylgruppe an C2. Der Säurerest der natürlichen esterartigen Tropanalkaloide haftet stets am Hydroxyl des Kohlenstoffatoms 3.

Die folgende schematische Zusammenstellung enthält die wichtigsten Tropanbasen bekannter Struktur und illustriert zugleich ihre gegenseitigen Beziehungen:



Die Tropanalkaloide haben das Interesse der Chemiker und auch der Pharmakologen und Ärzte seit jeher in hohem Maße beansprucht. So ist es verständlich, daß es an Untersuchungen zur Ermittlung ihrer Konstitution und der Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung nicht gefehlt hat. Es kann hier schon erwähnt werden, daß es wenig andere Naturstoffgebiete gibt, bei welchen die Zusammenhänge zwischen chemischem Auf-

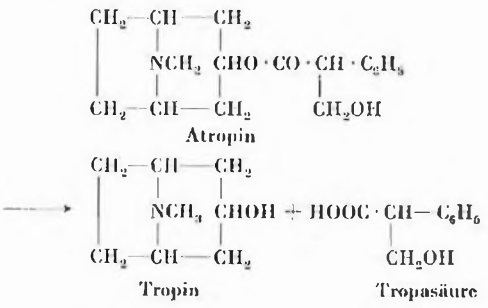
[1] Nach einem Vortrag, gehalten von Dr. E. JUCKER vor der Berner Biochemischen Vereinigung und der Berner Chemischen Gesellschaft am 10. Juni 1954.

[2] MEIN, *Ann. Chem.* *6* (1833) 67.

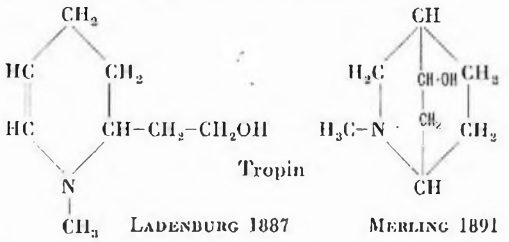
[3] PH. L. GEIGER und K. HESSE, *Ann. Chem.* *5* (1833) 43, *6* (1833) 44, *7* (1833) 269.

bau und pharmakodynamischer Wirkung, zum Teil durch synthetische Untersuchungen, so klar erkannt worden sind.

Es würde weit über den Rahmen dieses Referates hinausführen, wenn man auch nur die wichtigsten Konstitutionsbeweise bei Tropanalkaloiden aufführen wollte. Wir greifen deshalb nur ein besonders schönes Beispiel heraus und versuchen an der Konstitutionsaufklärung des Atropins einen Einblick in solche Untersuchungen zu vermitteln. Wir dürfen uns um so eher auf dieses Beispiel beschränken, als die Konstitutionsaufklärung des Atropins, die wir in erster Linie den fundamentalen Untersuchungen WILLSTÄTTERS[4] verdanken, nicht nur zu den genialsten Leistungen der organischen Chemie gehört, sondern auch ein besonders typisches Beispiel für analytisch-chemische Untersuchungen in der Tropanreihe darstellt.



Nachdem KRAUT[5] und auch LOOSEN[6] gezeigt hatten, daß Atropin bei der Einwirkung verdünnter Lauge, z. B. Bariumhydroxyd, in inaktive Tropasäure und Tropin zerfällt, und 1879 von LADENBURG auch der umgekehrte Vorgang, nämlich die Vereinigung des Alkamins mit der Säure, durchgeführt worden war, blieb lediglich noch die Frage nach der Struktur des Atropin-Alkamins offen, da der Bau der Tropasäure bald aufgeklärt war. Als WILLSTÄTTER um die Jahrhundertwende seine grundlegenden Untersuchungen an Tropanalkaloiden begann, lagen zwei Konstitutionsvorschläge für Tropin vor; der eine stammte von LADENBURG[7], der andere von MERLING[8]:



[4] Literaturzusammenstellung vgl. z. B. R. H. F. MANSKE und H. L. HOLMES, *The Alkaloids*, Chemistry and Physiology, Vol. I, Academic Press Inc., Publishers, New York 1950. Vgl. ferner RICHARD WILLSTÄTTER, *Aus meinem Leben*, herausgegeben und mit einem Nachwort versehen von ARTHUR STOLL, Basel 1949 (Verlag Chemie, Weinheim), S. 56–8, 66, 72–5, 81–3, 449–50.

[5] K. KRAUT, *Ann. Chem. 128* (1863) 280, *133* (1865) 87, *148* (1868) 236.

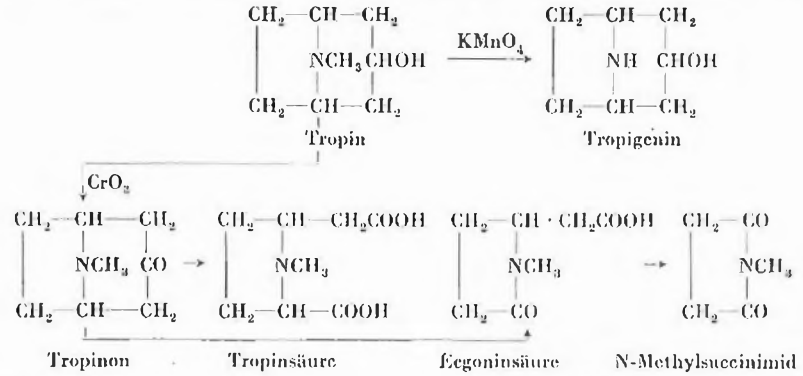
[6] W. LOOSEN, *Ann. Chem. 131* (1864) 43, *138* (1866) 230.

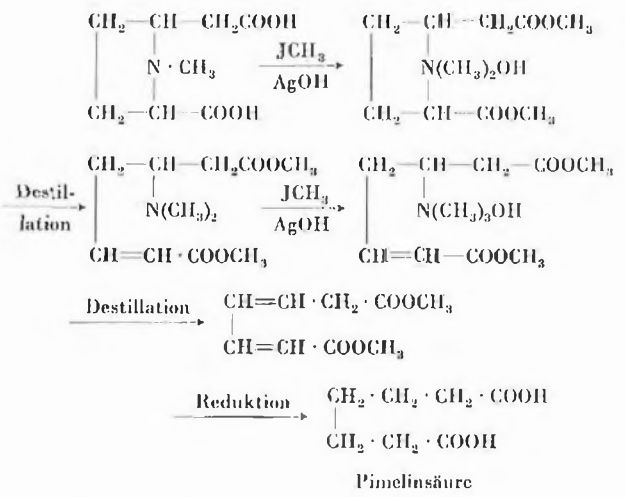
[7] A. LADENBURG, *Ann. Chem. 217* (1883) 117; *Ber. dtsch. chem. Ges. 20* (1887) 1647.

[8] G. MERLING, *Ber. dtsch. chem. Ges. 24* (1891) 3108.

Obwohl diese beiden Formeln den tatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechen, haben sie seinerzeit die synthetische Arzneimittelforschung stark angeregt und letzten Endes zur Synthese verschiedener, wertvoller Anästhetika geführt.

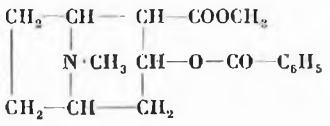
WILLSTÄTTER[4], der Mitte der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts als junger Chemiker bei Professor Einhorn, dem Erfinder des Novocains, in München tätig war, interessierte sich in erster Linie für die Konstitutionsaufklärung des Cocains, die EINHORN trotz jahrelangen Untersuchungen nicht gelungen war. Die geniale Idee, von der Konstitutionsaufklärung des Tropins ausgehend den Aufbau des Cocains aufzuklären, führte ihn schließlich zum vollen Erfolg. Das folgende Formelschema gibt einen Überblick über die wichtigsten Abbaureaktionen, die zur Aufstellung der Tropinformel geführt haben:



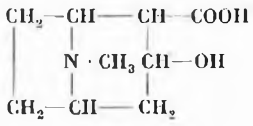


Diese Tropinformel konnte in der Folgezeit noch durch eine Synthese des Alkamins bestätigt werden. Da die Synthese der Tropasäure vorher schon gelungen war, kam dieser Aufbau des Tropins einer Totalsynthese des Atropins gleich.

Bald nach der Konstitutionsaufklärung des Tropins gelang es WILLSTÄTTER, den Strukturbeweis für Ecgonin und damit auch für Cocain zu liefern. Wir werden später noch Gelegenheit haben, im Zusammenhang mit der Betrachtung der stereochemischen Verhältnisse auf die Ecgoninformel zurückzukommen:

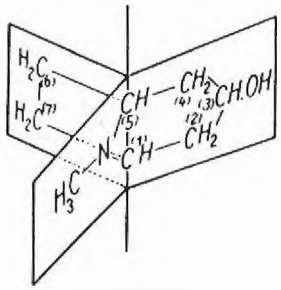


Cocain



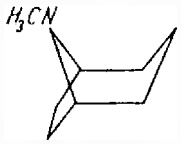
Ecgonin

Nach diesen kurzen Betrachtungen über die klassischen Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung des Tropins und des Ecgonins möchten wir nun zu den neuesten analytischen Arbeiten übergehen, in deren Verlauf die Konfiguration der einzelnen Tropanalkaloide restlos aufgeklärt werden konnte. Diese stereochemischen Untersuchungen wurden erst in den letzten Jahren durchgeführt; die Grundlage dafür schuf aber WILLSTÄTTER schon um 1900, als es ihm gelang zu zeigen, daß die beiden Aminoalkohole Tropin und Pseudotropin, die bei der Reduktion des Tropinons in wechselndem Mengenverhältnis entstehen, stereoisomer sind. WILLSTÄTTER hat angenommen, daß das Tropanringsystem als auf drei Ebenen verteiltes Gebilde anzusehen ist, und daß es sich beim Tropin und Pseudotropin um *cis-trans*-Isomere handelt, deren Isomerie durch die Lage der an C3 haftenden Hydroxylgruppe in bezug auf die Ebene der Stickstoffbrücke bedingt ist:

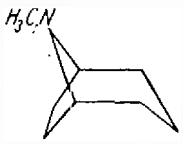


Tropin
Pseudotropin

Entsprechend dem heutigen Stand des Wissens über die räumlichen Formen von Cyclohexan-Verbindungen müssen wir beim Tropan mit dem Vorliegen einer Wannenform und einer Sesselform rechnen:



Wannenform des Tropans

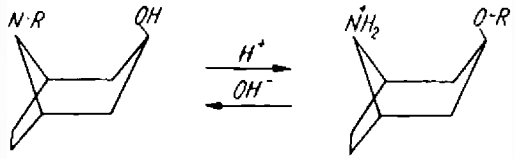


Sesselform des Tropans

Aus physikalisch-chemischen Untersuchungen scheint für Pseudotropin die Wannenform wahrscheinlicher zu sein als die Sesselform[9].

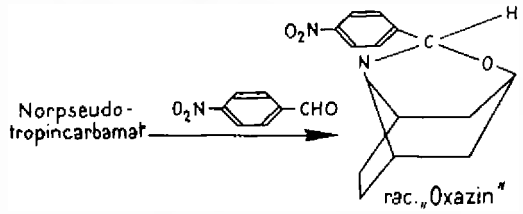
Seit etwa drei bis vier Jahren sind nun an verschiedenen Instituten eingehende Untersuchungen zur Aufklärung der absoluten Konfiguration der Tropanalkaloide durchgeführt worden. Sie sind erst vor wenigen Monaten zu einem vorläufigen Abschluß gelangt, so daß wir heute über die absolute Konfiguration des Tropins und Pseudotropins, ferner des Valeroidins, Scopolamins, Meteloidins sowie des Cocains und seiner Isomeren Bescheid wissen. Besonders die Lösung dieser Fragen hat die eingangs erwähnten interessanten Beziehungen zwischen Konstitution, Konfiguration und physiologischen Eigenschaften von Tropanverbindungen aufgedeckt. Wir wollen im folgenden versuchen, einen Überblick über die wichtigsten Konfigurationsbeweise zu geben.

FODOR[10] fand, daß N-Acyl-pseudonortropine (Acetyl-, Benzoyl-) unter dem Einfluß von Wasserstoffionen zu O-Acyl-pseudonortropinen umgelagert werden, die ihrerseits bei der Einwirkung von Hydroxylionen wieder N-Acylderivate liefern.



R = Acetyl oder Benzoyl

Diese Acylwanderungen bleiben beim N-Benzoylnortropin aus, so daß für dieses auf *trans*-Lage, für Pseudotropin dagegen auf *cis*-Lage des Hydroxyls zur Stickstoffbrücke geschlossen werden kann. In Anlehnung an die Steroid-Nomenklatur ist der richtige Name für Tropin Tropan-3α-ol und für Pseudotropin Tropan-3β-ol. Die Betrachtungen FODORS stehen mit den neuesten Theorien und auch mit der Konformationstheorie im Einklang. Nach der klassischen Lehre ist jedoch als absoluter Konfigurationsbeweis für Tropin bzw. für Pseudotropin nur ein Brückenschlag zwischen dem C3-Hydroxyl und dem Stickstoffatom anzusehen. Ein solcher Brückenschlag gelang vor wenigen Monaten HARDEGGER und OTT[11] beim Nor-pseudotropin. Norpseudotropincarbamat wurde durch Umsatz mit *p*-Nitrobenzaldehyd in das racemische *p*-Nitrophenyltetrahydro-*m*-oxazinderivat übergeführt, was die Befunde FODORS bestätigt.



Parallel mit dem Konfigurationsbeweis des Tropins und Pseudotropins wurde auch die Konfigurationsaufklärung bei komplizierten Substitutionsprodukten des Tropans angestrebt, wobei zunächst das Valeroidinalkamin 3,6-Dioxytropan und das natürliche Scopolamin

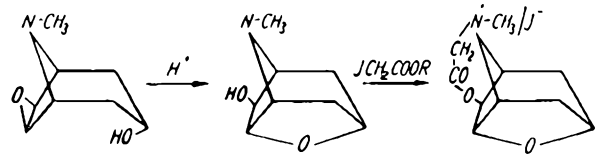
[9] B. L. ZENITZ, C. M. MARTINI, M. PRUZNAR und F. C. NACHOD, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 5564.

[10] G. FODOR und K. NÁDOR, *Nature 169* (1952) 462; *J. Chem. Soc. 1953*, 721.

[11] E. HARDEGGER und H. OTT, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 1186.

zur Untersuchung gelangten. Ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Verbindungen konnte von FODOR und seinen Mitarbeitern[12] insofern ermittelt werden, als es ihnen gelang, Scopolamin durch reduzierende Hydrolyse zum racemischen 3,6-Dioxytropan abzubauen, das sich mit dem von uns[13] aus Äpfelsäuredialdehyd, Methylamin und Acetondicarbonsäure erhaltenen Körper als identisch erwies. Die Auftrennung des aus Scopolamin gewonnenen 3,6-Dioxytropans in die optischen Antipoden (FODOR *et al.*, *l.c.*) lieferte als linksdrehende Komponente das gleiche (-)-3,6-Dioxytropan, das wir durch Reduktion der nach Komponententrennung aus dem totalsynthetischen inaktiven 6-Oxytropinon erhaltenen rechtsdrehenden Komponente dargestellt hatten[14]. Dieses stimmte mit dem Valeroidinalkamin in allen Eigenschaften überein.

Da aus Scopin dasselbe 3,6-Dioxytropan wie aus Valeroidin erhältlich ist, ist die Konfiguration beider Verbindungen an C3 die gleiche; auch das bei der Aufspaltung des Oxydrings im Scopolamin entstandene Hydroxyl an C 6 ist gleicher Konfiguration wie im Valeroidinalkamin. Es war von früheren Untersuchungen her bereits bekannt, daß bei Einwirkung von Säuren aus Scopin Scopolin entsteht, das einen Sauerstoffring zwischen C3 und C7 besitzt. Dieser Sauerstoffring kann in bezug auf die Stickstoffbrücke nur *trans*-ständig angeordnet sein, womit die *trans*-Lage des Hydroxyls an C3 zum Stickstoff sowohl beim Scopolamin als auch beim Valeroidin bewiesen ist. Anderseits kann geschlossen werden, daß der 6,7-Oxidoring des Scopins und Scopolamins in bezug auf das Stickstoffatom β-ständig (*= cis*) angeordnet ist. Wir können aus dieser Ringschlußreaktion noch den Schluß ziehen, daß für Scopin die Sesselform des Piperidinrings wahrscheinlicher ist als die Wannenform, da der Ringschluß zwischen C7 und C3 nur bei der Sesselform leicht erfolgen kann. Die theoretischen Studien unter Zuhilfenahme der BARTONschen Konformationsanalyse von MEINWALD (1953)[15] und COOKSON (1953)[16] bestätigen die größere Wahrscheinlichkeit der Sesselform. Neuerdings ist es nun FODOR und Mitarbeitern[17] gelungen, die β-Lage des Epoxydrings im Scopin auf eine besonders schöne und einfache Weise direkt zu beweisen:



[12] G. FODOR, O. KOVÁCS und L. MÉSZÁROS, *Research* 5 (1952) 534; G. FODOR und O. KOVÁCS, *J. Chem. Soc. 1953*, 2341.

[13] A. STOLL, B. BECKER und E. JUCKER, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 1263.

[14] A. STOLL, A. LINDENMANN und E. JUCKER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1506.

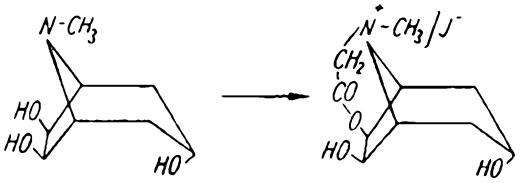
[15] J. MEINWALD, *J. Chem. Soc. 1953*, 712.

[16] R. C. COOKSON, *Chem. & Ind. 1953*, 337.

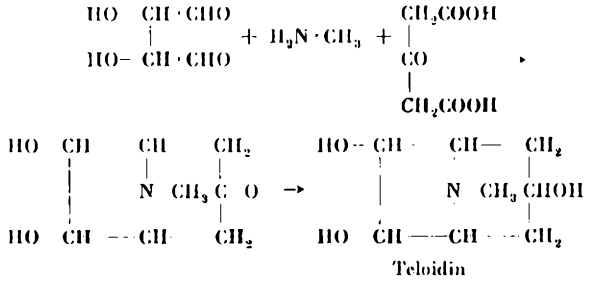
[17] G. FODOR, *Chimia 8* (1954) 179; Vortrag in der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich am 28. Februar 1954.

Wie diese Formeln zeigen, wurde Scopin durch Wasserstoffionen in Scopolin übergeführt und dieses mit Jodessigsäureester behandelt. Das dabei entstandene quartäre Lactonsalz ist nur bei *cis*-Lage des C6-Hydroxyls zur Stickstoffbrücke existenzfähig. Der analoge Beweis wurde von den gleichen Forschern auch beim 3,6-Dioxytropan aus Scopin durchgeführt. Das daraus entstandene quartäre Lactonsalz, das an C3 noch eine freie Hydroxylgruppe trägt, ist nur bei β-Lage des C6-Hydroxyls denkbar.

FODOR und Mitarbeiter[17] wandten diese neuartige Umsetzungsreaktion mit Jodessigester auch für den Konfigurationsbeweis des Teloidins an:



Aus der Bildung des quartären Lactonsalzes geht die *cis*-Lage des C6-Hydroxyls des Teloidins hervor. Aus der Synthese des Teloidinons nach SCHÖPF[18] durch Kondensation des Mesoweinsäuredialdehyds mit Methylamin und Acetondicarbonsäure kann aber gefolgert werden, daß die beiden Hydroxyle an C6 und C7 gleichgerichtet



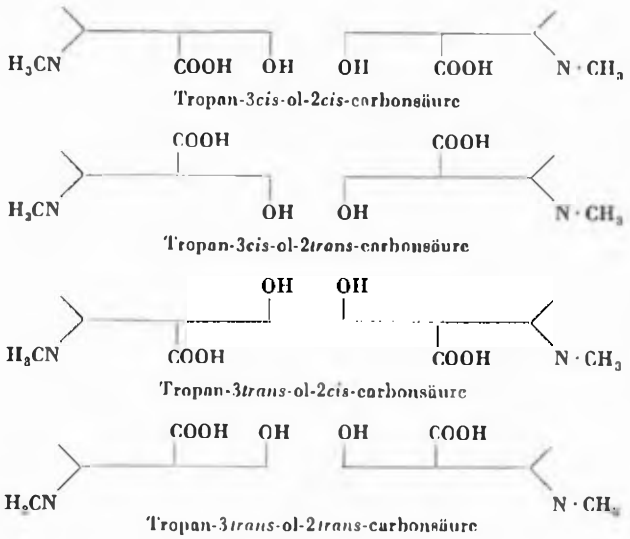
Teloidin

sind. Somit unterscheiden sich Teloidin und Pseudoteloidin, die je nach den angewandten Reduktionsbedingungen aus dem entsprechenden Teloidinon entstehen, lediglich durch Epimerie an C3 und stehen deshalb zueinander im gleichen Verhältnis wie Tropin und Pseudotropin.

Nachdem wir die Konfigurationsbeweise beim Tropin, Pseudotropin, Valeroidin, Scopin und Teloidin skizziert haben, sei im folgenden auf den bedeutend komplizierteren Konfigurationsbeweis für Ecgonin und somit auch für Cocain eingetreten. WILLSTÄTTER und BOMMER[19] haben bereits 1917 ihre grundlegenden Betrachtungen über die räumlichen Verhältnisse in der Tropangruppe angestellt und gezeigt, daß die Theorie für die Tropan-3-ol-2-carbonsäure acht optisch aktive Formen und somit vier Racemate fordert:

[18] CL. SCHÖPF und W. ARNOLD, *Ann. Chem. 558* (1947) 109.

[19] R. WILLSTÄTTER und M. BOMMER, *Ann. Chem. 422* (1921) 15; Diss. M. BOMMER, Zürich 1917.



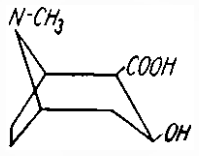
Tropan-3*cis*-ol-2*cis*-carbonsäure

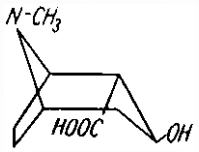
Tropan-3*cis*-ol-2*trans*-carbonsäure

Tropan-3*trans*-ol-2*cis*-carbonsäure

Tropan-3*trans*-ol-2*trans*-carbonsäure

Es blieb jedoch allerneuesten Untersuchungen vorbehalten, die Konfiguration des Ecgonins und des Cocains endgültig aufzuklären. Der maßgebende Anteil hievon kommt FODOR[17,20] und seinen Mitarbeitern zu. Aus ihren Untersuchungen geht hervor, daß, wie die folgenden Formeln zeigen, im Ecgonin sowohl das Hydroxyl an C3 als auch die Carboxylgruppe an C2 zur Stickstoff-

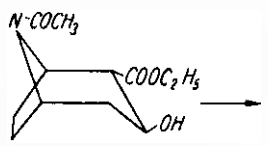




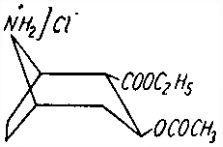
brücke *cis*-ständig angeordnet sind, während beim Pseudo-ecgonin die Hydroxylgruppe *cis*-, das Carboxyl hingegen *trans*-Lage besitzt. Ecgonin und Pseudoecgonin stehen zueinander somit im Verhältnis der C2-Epimerie und nicht der C3-Epimerie, wie dies früher angenommen wurde. Der Konfigurationsbeweis mußte sich in diesem Fall mit zwei Fragen beschäftigen, nämlich erstens mit der räumlichen Lage des C3-Hydroxyls und der C2-Carboxylgruppe zur Stickstoffbrücke und zweitens mit der relativen Lage dieser beiden Gruppen zueinander. Natürlich sind diese beiden Fragen miteinander verknüpft, und die Beantwortung der einen läßt auch Schlüsse für die andere zu. Wie die folgenden Formeln zeigen, konnte N-Acetyl-nor-pseudoecgonin-äthylester durch Einwirkung von Wasserstoffionen in O-Acetyl-nor-pseudoecgonin-äthylester übergeführt werden[20], woraus auf die *cis*-Lage des C3-Hydroxyls zum Stickstoff geschlossen wird. FINDLAY[21] konnte durch Einfluß von Hydroxylionen beim Ecgonin den umgekehrten Vorgang bewerkstelligen, indem er O-Benzoyl-nor-ecgonin in N-Benzoyl-nor-ecgonin überführen konnte.

[20] G. FODOR und O. KOVÁCS, *J. Chem. Soc. 1953*, 724; *Nature 170* (1952) 278; in diesen Publikationen wird noch die WILLSTÄTTERsche Ansicht der C3-Epimerie beim Ecgonin und Pseudo-ecgonin vertreten.

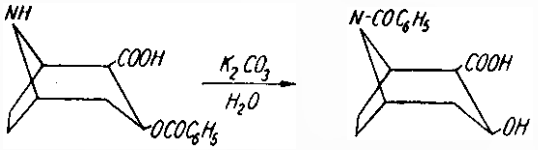
[21] ST. P. FINDLAY, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 4624.



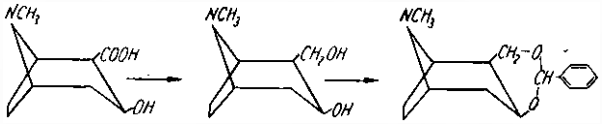
N-Acetyl-nor-pseudo-ecgonin-äthylester



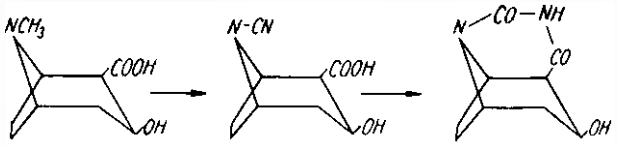
O-Acetyl-nor-pseudo-ecgonin-äthylester



Somit ist die *cis*-Lage des C3-Hydroxyls zum Stickstoff auch für Ecgonin bewiesen. Die relative Lage der C3-Hydroxylgruppe zum C2-Carboxyl beim Ecgonin wurde von FODOR und KOVÁCS[22] durch Herstellung eines Benzylidenacetals aus Ecgoninol bewiesen:

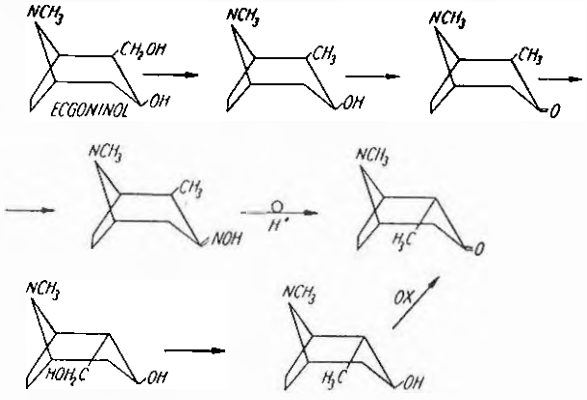


Diese Reaktion verlief beim Pseudo-ecgoninol negativ. Somit ist bewiesen, daß C3-Hydroxyl und C2-Carboxyl beim Ecgonin *cis*-Lage haben; die *trans*-Lage der beiden Gruppierungen beim Pseudo-ecgoninol wurde wahrscheinlich gemacht. Außerdem konnte FODOR[17] aus Ecgonin die entsprechende N-Cyanverbindung herstellen und diese in das Ureid überführen, womit der direkte Beweis der *cis*-Lage des C2-Carboxyls zum Stickstoff im Ecgonin erbracht ist:



«Ureid»

Der interessanteste Beweis der C2-Epimerie gelang FODOR *(l.c.)* indessen auf folgende Weise:

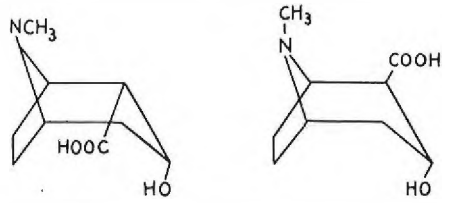


Pseudoecgoninol

Bei der Reduktion des Ecgoninols bzw. des Pseudoecgoninols über ihre Chlormethylderivate entstehen die beiden entsprechenden epimeren 2-Methyl-tropanole.

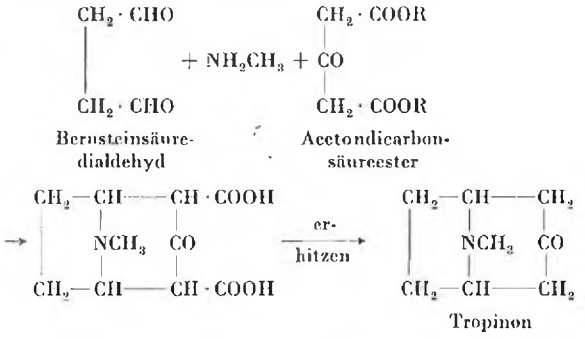
[22] G. FODOR und O. KOVÁCS, *J. Chem. Soc. 1953*, 724.

Die Oxydation des aus Ecgoninol entstandenen 2-Methyltropanols führte zu einem 2-Methyl-tropanon, das über das Oxim mit Hilfe von Wasserstoffionen zum an C2 epimeren Keton umgelagert werden konnte, was nur durch den Wechsel der Lage des C2-Methyls zu erklären ist. Dieses 2-Methyltropanon entsteht aber direkt beim Oxydieren des 2-Methyltropanols aus Pseudo-ecgonin mit Chromsäure, womit der eindeutige Beweis der C2-Epimerie geliefert ist. Wir wollen in diesem Zusammenhang auf weitere interessante und aufschlußreiche Konfigurationsbeweise nicht mehr eintreten, sondern nur noch darauf hinweisen, daß neben Ecgonin und Pseudo-ecgonin theoretisch noch zwei racemische Ecgonine möglich sind. Sie müssen sich von Ecgonin und Pseudo-ecgonin an C3 und voneinander durch Epimerie an C2 unterscheiden und somit den beiden folgenden Formeln entsprechen:



Es wird Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, eine dieser beiden Formeln dem dritten WILLSTÄTTERschen Ecgonin-Racemat zuzuordnen und das bisher unbekannte vierte Racemat zu synthetisieren.

Der nun folgende zweite Teil dieses Referates gibt eine Übersicht über die neueste Entwicklung bei den synthetischen Tropanderivaten. Nach der genialen, jedoch umständlichen Tropinsynthese WILLSTÄTTERS vergingen viele Jahre, bis es Sir ROBERT ROBINSON[23] 1917 gelang, auf einfache und übersichtliche Art aus Succindialdehyd, Methylamin und Aceton, später Acetondicarbonsäure, das dem Tropin entsprechende Keton Tropinon aufzubauen:

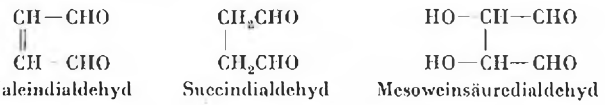


Damit war es zum erstenmal gelungen, aus zellmöglichen Substanzen ein verhältnismäßig kompliziertes Alkaloid-Derivat zu synthetisieren. Diese Arbeit hat später SCHÖPF[24] in Darmstadt veranlaßt, die Alkaloidsynthesen unter zellmöglichen Bedingungen genauer zu studieren. Wie SCHÖPF dann zeigen konnte, läßt sich nämlich Tropinon auf die von ROBINSON angegebene Art unter zellmöglichen Bedingungen, d. h. in gepufferter, verdünnter wäßriger Lösung bei Raumtemperatur, mit sehr guter Ausbeute synthetisieren. Wir können in diesem Zusammenhang auf die wichtigen und außerordentlich interessanten Untersuchungen von SCHÖPF nicht weiter eingehen; sie sind aus der Literatur allgemein bekannt. SCHÖPF hat mit seinen Arbeiten ein vom praktischen Standpunkt aus sehr wichtiges und interessantes Gebiet erschlossen.

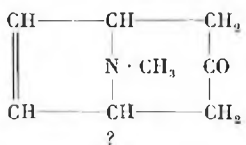
In den letzten Jahren begegneten die natürlichen Tropanalkaloide und einige partialsynthetische Derivate erneutem medizinischem Interesse. Durch Einführung einiger Derivate des Scopolamins in die Heilkunde – wir denken in erster Linie an Scopolamin-methylbromid und Scopolamin-butylbromid – sind dem Arzt neue Heilmittel mit hervorragenden spasmolytischen Eigenschaften in die Hand gegeben worden. Anderseits besteht seit langer Zeit ein Bedürfnis für Präparate mit Atropinwirkung, die von unangenehmen Nebenwirkungen, wie Hemmung der Salivation und Akkomodationsstörungen, möglichst frei sein sollten. Es ist dann von verschiedenen Seiten unternommen worden, das Gebiet der Spasmolytika und der atropinähnlich wirkenden Verbindungen partialsynthetisch zu bearbeiten. Einige aus diesen Untersuchungen hervorgegangene Präparate haben weite Verbreitung erlangt, doch ist das ganze Problem noch nicht erschöpfend gelöst. Der Bedarf an hochaktiven und doch gut verträglichen Verbindungen dieser Art besteht nach wie vor.

Den Partialsynthesen, bei denen von den natürlichen Tropanderivaten ausgegangen werden mußte, waren entsprechende Grenzen gesetzt. Neue Möglichkeiten boten sich bei Totalsynthesen, bei denen neue Derivate des Tropans, z. B. Dioxy-Verbindungen, hergestellt und diese synthetischen Alkamine zum Aufbau entsprechender Esteralkaloide verwendet wurden. Gegenüber Tropin zusätzliche Oxygruppen mußten bereits im aliphatischen Dialdehyd, der zum Aufbau des Tropingerüstes dient, vorhanden sein.

Bei der Inangriffnahme unserer Untersuchungen im Jahre 1948 waren der Maleindialdehyd, der Succindialdehyd und der Mesoweinsäuredialdehyd bekannt:



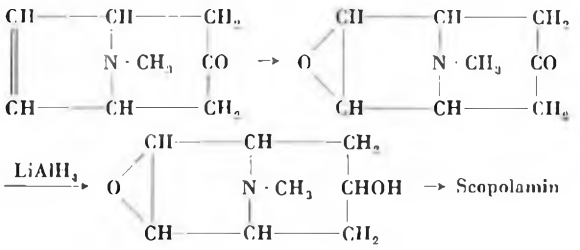
Succindialdehyd und Mesoweinsäuredialdehyd haben bei den Kondensationsversuchen mit Methylamin und Acetondicarbonsäure Tropinon bzw. Teloidinon geliefert; Maleindialdehyd war auch zu Kondensationsversuchen herangezogen worden. Doch ist es weder SCHÖPF noch uns selbst gelungen, bei diesen Versuchen das erwartete Tropenon zu erhalten, während russische Autoren



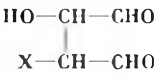
Tropenon = Dehydrotropinon

[23] R. ROBINSON, *J. Chem. Soc. 111* (1917) 762.
[24] CL. SCHÖPF und G. LEHMANN, *Ann. Chem. 518* (1935) 1.

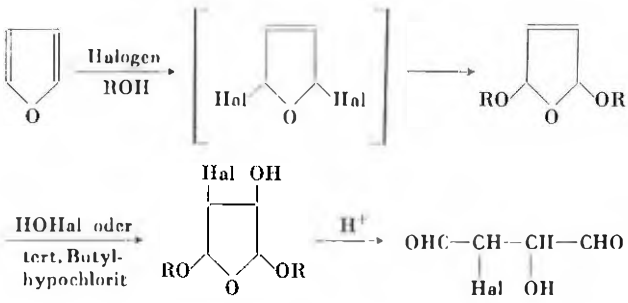
(PREOBRASHENSKI und Mitarbeiter[25]) im Jahre 1945 über den erfolgreichen Verlauf dieser Synthese berichtet haben. Die Synthese des Tropenons wäre im Hinblick auf eine Totalsynthese des Scopolamins von erheblichem Interesse, da man daraus zunächst Oxido-tropenon herstellen könnte, das auf einfache Art in Scopolamin überzuführen wäre:



In gleicher Absicht haben wir, ausgehend vom Furan, den damals unbekannten Oxy-halogen-succindialdehyd aufgebaut und versucht, diesen mit Methylamin und

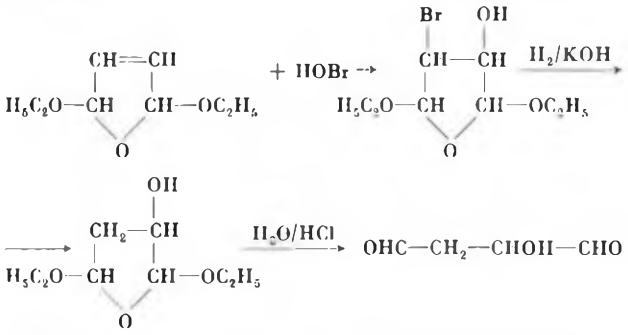


Acetondicarbonsäure zum 6-Oxy-7-halogen-tropinon zu kondensieren. Eigenartigerweise führte auch diese Kondensation, wie diejenige mit Maleindialdehyd, nicht zu definierten Endprodukten. Obwohl sich der Oxy-halogen-succindialdehyd für die Tropanringkondensation als unbrauchbar erwies, nahm er doch eine Schlüsselposition ein für alle auf diesem Gebiet später durchgeführten Synthesen. Da die Verbindung selbst außerordentlich reaktionsfähig und auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus interessant ist, sei ihre Synthese im folgenden kurz beschrieben:



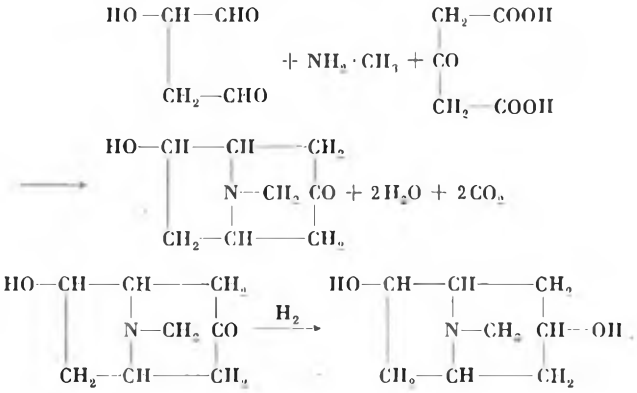
Aus Furan wird nach einer Vorschrift von CLAUSON-KAAS[26] durch Umsatz mit Halogen in Methanol oder in Äthanol bei Gegenwart von Halogenwasserstoff-bindenden Mitteln zunächst das 2,5-Dialkoxy-dihydrofuran hergestellt. Dieses setzten wir um entweder mit unterbromiger Säure oder mit tertiärem Butylhypochlorit und erhielten auf diese Weise ein 2,5-Dialkoxy-3-oxy-4-halogen-tetrahydrofuran, das bei der Hydrolyse mit verdünnter mineralischer Säure den gewünschten Oxy-halogen-succindialdehyd lieferte. Dieser erwies sich jedoch als so reaktionsfähig, daß seine Isolierung in reiner Form bisher nicht gelungen ist. Die Verbindung ist in Form ihres *p*-Nitrophenylhydrazons charakterisiert worden.

Da der Oxy-halogen-succindialdehyd mit Methylamin und Acetondicarbonsäure keine definierten Kondensationsprodukte lieferte, versuchten wir daraus oder aus der Furan-Zwischenstufe den damals noch hypothetischen Äpfelsäuredialdehyd zu synthetisieren, um ihn einerseits für weitere Umsetzungen zu verwenden, anderseits aber die noch offene Lücke in der Reihe der aliphatischen Dialdehyde zu schließen. Die Synthese des Äpfelsäuredialdehyds[13] ist uns auf folgende Weise gelungen:



Wir haben das bereits erwähnte 2,5-Dialkoxy-3-oxy-4-brom-tetrahydrofuran bei Gegenwart von Kalilauge mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert und erhielten als neuen Körper das 2,5-Dialkoxy-3-oxy-tetrahydrofuran, das in Wirklichkeit ein zyklisches Halbacetal des Äpfelsäuredialdehyds ist und bei der Einwirkung verdünnter wäßriger Salzsäure in quantitativer Ausbeute den Oxydialdehyd liefert.

Äpfelsäuredialdehyd stellt eine sehr reaktionsfähige Verbindung dar und konnte deshalb bisher nicht in Substanz isoliert werden. Für die Kondensation zu 6-Oxytropinon wurde der Aldehyd in verdünnter gepufferter wäßriger Lösung bei einem *p*H von etwa 5,5 verwendet und führte in guter Ausbeute zu 6-Oxytropinon:



In theoretischer Hinsicht diente uns das 6-Oxytropinon zunächst für die Konstitutionsaufklärung des

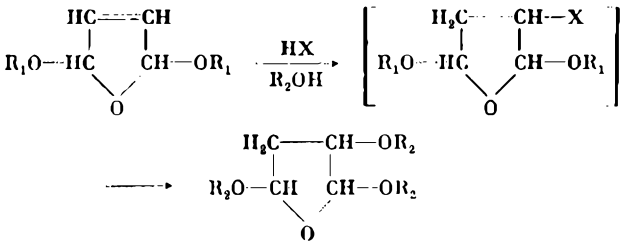
[25] N. A. PREOBRASHENSKI, I. A. RUBTSOV, T. F. DANKOVA und V. P. PAVLOV, *J. Gen. Chem. USSR 15* (1945) 952; *Chem. Abstr. 40* (1946) 6488[7].

[26] N. CLAUSON-KAAS, *Acta Chem. Scand. 1* (1947) 379.

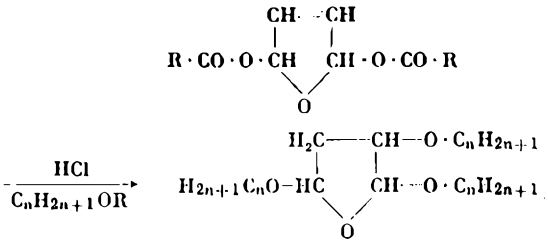
Valeroidins. Vorgängig hat uns die Struktur eines von WOLFES und HROMATKA[27] im Jahre 1934 aus den javanischen *Coca*-Blättern isolierten Dioxytropans, das mit dem Alkamin des in *Duboisia myoporoides* natürlich vorkommenden Valeroidins identisch ist, interessiert. Aus Analogiegründen wurde diesem natürlichen Dioxytropan die Struktur eines 3,6-Dioxytropans zugeschrieben (BARGER *et al.*[28]), doch war diese in keiner Weise gesichert. Um einen Beitrag an die Konstitutionsaufklärung des Valeroidinalkamins leisten zu können, wurde das rac. 6-Oxytropinon über die 3-brom-[D-campher]-7-sulfonsauren Salze[14] in optisch einheitliche Formen aufgeteilt. Von den bei der katalytischen Hydrierung[13] in Gegenwart von Raney-Nickel reduzierten Verbindungen erwies sich ein linksdrehendes 3,6-Dioxytropan mit dem Valeroidinalkamin als identisch[14].

Die in der Zwischenzeit gesammelten Erfahrungen weisen darauf hin, daß das 6-Oxytropinon als Ausgangsmaterial für eine Scopolaminsynthese nicht geeignet ist. Anderseits veranlaßte uns die Überlegung, daß eine in Stellung 6 des Tropangerüstes angeordnete Äthergruppe (z. B. Methoxy-, Äthoxy- usw.) die physiologischen Funktionen des im Scopolamin vorhandenen Oxydrings übernehmen könnte, zur Herstellung von 6-Alkoxytropinonen und zu deren Überführung in die entsprechenden Tropine und 6-Alkoxy-tropinester. Es war naheliegend, die ersten Versuche in dieser Richtung mit 6-Oxy-tropinon selbst durchzuführen und zu versuchen, die 6-Oxygruppe zu alkylieren. Diese Versuche haben indessen fehlgeschlagen, da die Ketogruppe des 6-Oxytropinons bei den Methylierungsversuchen unter Bildung von 3-Dimethoxy-6-oxy-tropan zuerst reagiert. Wir haben deshalb die Alkoxygruppe bereits in den Succindialdehyd eingeführt.

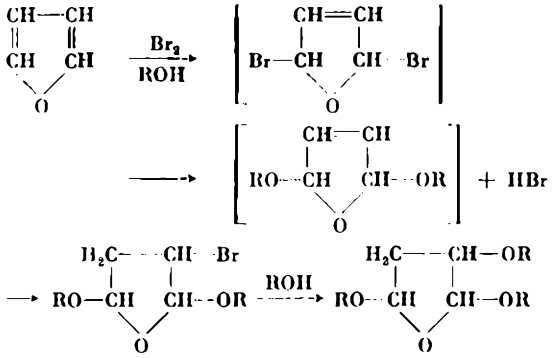
Ausgehend von dem weiter oben beschriebenen 2,5-Dialkoxy-dihydrofuran stellten wir durch Behandlung mit Halogenwasserstoff und einem aliphatischen Alkohol, wie Äthanol oder Methanol, 2,3,5-Trialkoxy-tetrahydrofurane[29] her, die bei der sauren Hydrolyse zu ebenfalls unbekannten O-Alkyl-äpfelsäure-dialdehyden führten.



Eine interessante Modifikation dieses Verfahrens besteht im Umsatz von 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran mit Alkohol und Halogenwasserstoff, wobei die beiden Acylreste durch Alkylreste ausgetauscht und außerdem die Elemente des verwendeten Alkohols an die Doppelbindung 3,5 angelagert wurden[29].



Eine dritte Variante fanden wir schließlich im Umsatz des Furans mit Brom und einem Alkohol ohne Anwendung von Halogenwasserstoff-bindenden Mitteln. Über die eingeklammerten, bei der Reaktion nicht gefaßten Zwischenprodukte wurde das gewünschte 2,3,5-Trialkoxy-tetrahydrofuran[29] erhalten:



Die Tab. 1 faßt die auf diese Weise erhaltenen bisher unbekannten 2,3,5-Trialkoxy-tetrahydrofurane mit ihren Siedepunkten zusammen. Es sind wasserhelle, dünnflüssige Öle mit Siedepunkten zwischen 80 und rund 110 °C im Vakuum.

[27] O. WOLFES und O. HROMATKA, *Merck's Jber.* 47 (1933) 45; *Chem. Zbl. 1934*, II, 1307.

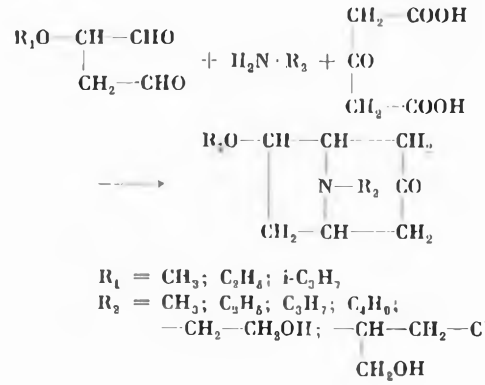
[28] G. BARGER, W. F. MARTIN und W. MITCHELL, *J. Chem. Soc. 1937*, 1820; W. F. MARTIN und W. MITCHELL, *J. Chem. Soc. 1940*, 1155; W. MITCHELL und E. M. TRAUTNER, *J. Chem. Soc. 1947*, 1330.

[29] A. STOLL, A. LINDENMANN und E. JUCKER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1500.

Tab. 1. 2,3,5-Trialkoxy-tetrahydrofurane

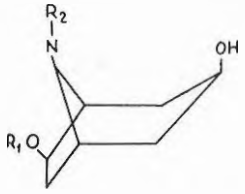
Verbindung	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedepunkte
2,3,5-Trimethoxy-tetrahydrofuran	$C_7H_{14}O_4$	162,18	77– 80°/14 mm Hg
2,3,5-Triäthoxy-tetrahydrofuran	$C_{10}H_{20}O_4$	204,26	95°/15 mm Hg
2,3,5-Tripropoxy-tetrahydrofuran	$C_{13}H_{26}O_4$	246,34	109–112°/12 mm Hg
2,3,5-Triisopropoxy-tetrahydrofuran	$C_{13}H_{26}O_4$	246,34	104–105°/14 mm Hg

Wie beim Äpfelsäuredialdehyd handelt es sich auch bei den O-Alkyl-äpfelsäuredialdehyden um außerordentlich reaktionsfähige Verbindungen, die zu mannigfaltigen Umsetzungen befähigt sind. Das folgende Schema zeigt die zahlreichen Umsetzungen von O-Methyl-äpfelsäuredialdehyd, O-Äthyl-äpfelsäuredialdehyd und O-Isopropyl-äpfelsäuredialdehyd mit primären aliphatischen sowie aliphatisch-aromatischen und heterozyklischen Aminen und Acetondicarbonsäure, die alle zu neuartigen 6-Alkoxy-tropinonen führten. Bei Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator hydriert, lieferten sie die entsprechenden 6-Alkoxytropine[30]:



R_1 = CH_3; C_2H_5; i-C_3H_7
R_2 = CH_3; C_2H_5; C_3H_7; C_4H_9;
$-CH_2-CH_2OH$; $-CH(CH_2OH)-CH_2-CH_3$

Die Reduktion der 6-Alkoxy-tropinone mit Natrium in einem Alkohol oder nach MEERWEIN-PONNDORF führte zu den entsprechenden 6-Alkoxy-pseudotropinen:



Um endlich zu pharmakodynamisch aktiven Estern dieser Alkamine zu gelangen, haben wir die 6-Alkoxy-tropine und 6-Alkoxy-pseudotropine mit verschiedenen Säuren, wie z. B. Benzoesäure, Mandelsäure, Benzilsäure, Veratrumsäure usw., verestert und erhielten so mehrere Dutzend neuartiger 6-Alkoxy-tropeine[30]. Die Tab. 2 faßt eine größere Zahl dieser Ester zusammen. Sie veranschaulicht, daß es bei der synthetischen Bearbeitung einer neuen Klasse von Verbindungen stets gegeben ist, eine sehr große Zahl von Stoffen herzustellen, um so Verbindungen mit der besten therapeutischen Wirkung auswählen zu können. Wir werden im sogleich folgenden pharmakologischen Teil dieses Referates auf einige dieser Ester noch kurz zu sprechen kommen.

Aus neuesten pharmakologischen Untersuchungen ist bekannt geworden, daß verschiedene quartäre Stickstoffverbindungen der Tropanreihe interessante und vom praktischen Standpunkt aus wertvolle ganglienblockierende Eigenschaften besitzen und z.B. als Spasmolytika in der Heilkunde von Bedeutung sein können. Ausgehend von dieser Erkenntnis, haben wir die soeben erwähnten 6-Alkoxy-tropeine durch Behandlung mit Methylbromid, Äthylbromid, Isopropylbromid und *n*-Butylbromid in die quartären Salze übergeführt. Wir wollen auf eine Aufzählung sämtlicher so erhaltener Verbindungen verzichten und lediglich anhand der Tab. 3 zeigen, daß es auch hier notwendig war, eine sehr große Zahl dieser Salze herzustellen, um die interessantesten auswählen zu können. Die pharmakologische Prüfung dieser Verbindungen hat denn auch bereits zu bemerkenswerten Ergebnissen geführt.

Auf einen besonders interessanten stereochemischen Befund sei kurz hingewiesen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Verbindungen, wie z. B. N-Butyl-6-methoxy-nortropin-benzilsäureester-brommethylat und 6-Methoxy-tropin-benzilsäureester-brombutylat, zwei verschie-

Tab. 2. 6-Alkoxy-tropeine

Verbindung	Brutto-formel	Mol.-Gew.	Fp. °C (krist. aus)
6-Methoxy-tropin-benzilsäureester	$C_{23}H_{27}O_4N$	381,45	99–101° Nadeln Benzol/ Petroläther
6-Methoxy-tropin benzoesäureester	$C_{16}H_{21}O_3N$	275,34	–
6-Methoxy-tropin-veratrumsäureester	$C_{18}H_{25}O_5N$	335,39	96–98° Platten Benzol/ Petroläther
6-Methoxy-tropin-mandelsäureester (6-Methoxy-homatropin)	$C_{17}H_{23}O_4N$	305,36	gelbliches Öl
6-Äthoxy-tropin-benzilsäureester	$C_{24}H_{29}O_4N$	395,48	132–134° Platten Äthanol
6-Äthoxy-pseudotropin-benzilsäureester	$C_{24}H_{29}O_4N$	395,48	–
6-Äthoxy-tropin-benzoesäureester	$C_{17}H_{23}O_3N$	289,36	gelbliches Öl
N-Butyl-6-methoxy-nortropin-benzil-säureester	$C_{26}H_{33}O_4N$	423,53	gelbliches Öl
N-Butyl-6-methoxy-nortropin-benzoe-säureester	$C_{19}H_{27}O_3N$	317,41	–
6-Isopropoxy-tropin-benzilsäureester	$C_{25}H_{31}O_4H$	409,51	–
N-Butyl-6-methoxy-nortropin-veratrum-säureester	$C_{21}H_{31}O_5N$	377,47	–
N-Butyl-6-äthoxy-nortropin-benzil-säureester	$C_{27}H_{35}O_4N$	437,56	–
N-Butyl-6-äthoxy-nortropin-benzoe-säureester	$C_{20}H_{29}O_3N$	331,44	–
N-Benzyl-6-äthoxy-nortropin-benzil-säureester-hydrochlorid	$C_{30}H_{34}O_4NCl$	508,04	211–212°* Nadeln Äthanol

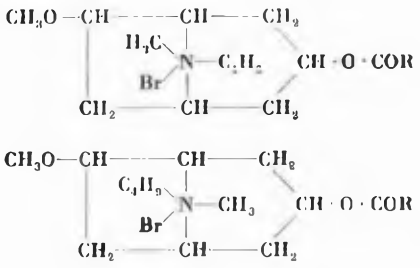
* Unter Zersetzung

[30] A. STOLL, E. JUCKER und A. LINDENMANN, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 495.

Tab. 3. Quartäre Salze von 6-Alkoxy-tropin-estern

Name	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Smp. (Zers.) krist. aus
6-Methoxy-tropin-benzilsäureester-brommethylat	$C_{24}H_{30}O_3NBr$ (476,41)	234–235° Methanol/Äther Nadeln
6-Methoxy-tropin-benzoesäureester-brommethylat	$C_{17}H_{24}O_3NBr$ (370,29)	271–274° Methanol/Äther Platten
6-Methoxy-tropin-benzoesäureester-brombutylat	$C_{20}H_{30}O_3NBr$ (412,37)	227–228° Methanol/Äther Platten
6-Methoxy-tropin-veratrumsäureester-brommethylat	$C_{19}H_{28}O_5NBr, H_2O$ (448,36)	227–228° Methanol/Äther Platten
6-Methoxy-tropin-veratrumsäureester-brombutylat	$C_{22}H_{34}O_5NBr$ (472,42)	181–182° Methanol/Äther Platten
6-Methoxy-tropin-mandelsäureester-brommethylat	$C_{18}H_{26}O_3NBr$ (400,32)	216° Methanol/Äther Platten
6-Äthoxy-tropin-benzilsäureester-brommethylat	$C_{25}H_{32}O_4NBr$ (490,44)	224–225° Äthanol/Äther Nadeln
6-Äthoxy-tropin-benzilsäureester-brombutylat	$C_{28}H_{38}O_4NBr, \frac{1}{4}H_2O$ (537,01)	192–193° Äthanol/Äther Nadeln
6-Äthoxy-tropin-benzoesäureester-brommethylat	$C_{18}H_{26}O_3NBr$ (384,32)	260–262° Äthanol/Äther Platten
N-Butyl-6-methoxy-nortropin-benzilsäureester-brommethylat	$C_{27}H_{36}O_4NBr$ (518,49)	200–202° Methanol/Aceton/Äther Nadeln
N-Butyl-6-methoxy-nortropin-benzoesäureester-brommethylat	$C_{20}H_{30}O_3NBr$ (412,37)	218–220° Methanol/Äther Nadeln
N-Butyl-6-methoxy-nortropin-veratrumsäureester-brommethylat	$C_{22}H_{34}O_5NBr, \frac{1}{4}H_2O$ (476,92)	222° Methanol Platten
N-Butyl-6-äthoxy-nortropin-benzilsäureester-brommethylat	$C_{26}H_{36}O_4NBr$ (532,51)	211–212° Äthanol/Äther Nadeln
N-Butyl-6-äthoxy-nortropin-benzoesäureester-brommethylat	$C_{21}H_{32}O_3NBr, \frac{1}{4}H_2O$ (430,90)	187–188° Äthanol/Äther Nadeln

dene Körper darstellen, die sich voneinander in physikalischen Eigenschaften unterscheiden und in Mischung auch eine Schmelzpunktsdepression ergeben, obschon sie am Stickstoff dieselben Substituenten tragen, wie die Formeln zeigen.



Es handelt sich dabei um einen der seltenen und bisher in der Literatur wenig beschriebenen Fälle der Stickstoffisomerie. Wir sind mit der eingehenden Untersuchung dieser Verhältnisse noch beschäftigt und hoffen, über diese eigenartigen stereochemischen Verhältnisse noch Näheres berichten zu können.

Neuerdings erstrecken sich unsere Untersuchungen auch auf die Kondensation von O-Alkyl-äpfelsäuredialdehyd mit Acetondicarbonsäure und primären alkylaromatischen oder heterozyklischen Aminen. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß es möglich ist, 6-Alkoxy-tropinone herzustellen, die am Stickstoff z. B. einen Benzylrest oder eine heterozyklische Gruppe, wie Pyridin, Piperidin, Thiazol usw., tragen. Dabei entsteht eine Gruppe völlig neuartiger Tropanderivate. Sie werden zurzeit vergleichenden pharmakologischen Untersuchungen unterworfen. Die folgende Zusammenstellung zeigt einige der bisher synthetisierten Verbindungen dieser Reihe[31]:

Tab. 4. Am Stickstoffatom aromatisch bzw. heterozyklisch substituierte Tropan- und 6-Alkoxy-tropan-Derivate

Verbindung	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Sdp. bzw. Smp. (krist. aus)
N-(2-Thiazolyl)-nortropinon	$C_{10}H_{12}ON_2S$ (208,28)	123° Blättchen (Methanol)
N-(2-Pyridyl)-nortropinon	$C_{12}H_{14}ON_2$ (202,25)	144–155°/0,01 mm Smp. 71–72°
N-(2-Thiazolyl)-6-methoxy-nortropinon	$C_{11}H_{14}O_2N_2S$ (238,30)	
N-(2-Thiazolyl)-6-methoxy-nortropinon-pikrat	$C_{17}H_{17}O_9N_5S$ (467,41)	103–104° * (Äthanol)
N-(2-Thiazolyl)-6-äthoxy-nortropinon	$C_{12}H_{16}O_2N_2S$ (250,31)	
N-(2-Thiazolyl)-6-äthoxy-nortropinon-pikrat	$C_{18}H_{19}O_9N_5S$ (481,43)	110–111° * (Äthanol)
N-Benzyl-6-methoxy-nortropinon	$C_{15}H_{19}O_2N$ (245,31)	149–155°/0,001 mm
N-Benzyl-6-methoxy-nortropin	$C_{15}H_{21}O_2N$ (247,33)	
N-Benzyl-6-methoxy-nortropin-pikrat	$C_{21}H_{24}O_9N_4$ (476,43)	190–192°* (Äthanol oder Aceton)
N-Benzyl-6-äthoxy-nortropinon	$C_{16}H_{21}O_2N$ (259,34)	124–130°/0,002 mm
N-Benzyl-6-äthoxy-nortropin	$C_{16}H_{23}O_2N$ (261,35)	128–132°/0,06 mm (Kugelr.)
N-Benzyl-6-äthoxy-nortropin-benzilsäure-ester-hydrochlorid	$C_{30}H_{34}O_4NCl$ (508,04)	211–212°* Nadeln (Äthanol)
	* Unter Zersetzung	

In den Tabellen 2 und 3 haben wir eine größere Zahl von neuen 6-Alkoxy-tropinsäureestern und ihren quartären Salzen zusammengestellt. Die 6-Alkoxygruppe

[31] A. Stoll, E. Jucker und A. Lindenmann, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 649.

Tab. 5

	Isolierter Kaninchen-Dünndarm Hemmung von		Darmhemmung *in vivo*		Oberflächenanästhesie Cocain = 100	Mydriatische Wirkung	Salivationshemmung	Toxizität LD_{50} *in vivo* Kaninchen mg/kg
	Acetylcholin	Pilocarpin	Vagus-Reiz	Pilocarpin				
6-Methoxytropin-benzoesäureester · HCl	0,05	0,05	1,0	1,0	40	–	–	3–5
6-Methoxytropin-benzoesäureester-brommethylat	0,05	0,05	3,5	2,8	0	–	–	10–15
6-Methoxytropin-benzilsäureester · HCl	0,6	2	1,5	1,5	150	–	–	ca. 5
6-Methoxytropin-benzilsäureester-brommethylat	4	3,3	21–28	21	0	4	5	20–25
Butyl-scopolamin	2	2	14	14	–	2	–	–
Atropin	100	100	100	100	–	100	100	68

Tab. 6

Quotient	Darm *in vitro*		Darm *in vivo*		Mydriase	Salivation
	Acetylcholin	Pilocarpin	Vagus-Reiz	Pilocarpin		
$\frac{\text{Atropin}}{\text{6-Methoxy-tropin-benzilsäureester-brommethylat}}$	20–25	33	4	5	25	20
$\frac{\text{Atropin}}{\text{Butyl-scopolamin}}$	55	55	7	7	50	

war entweder eine Methoxy-, eine Äthoxy- oder eine Isopropoxygruppe, und am Stickstoff dieser Verbindungen haftete entweder Methyl oder Butyl. Die Quartärisierungen sind mit Methylbromid und Butylbromid durchgeführt worden. Die Säurekomponente war, wie bereits erwähnt, entweder Benzoesäure, Veratrumsäure, Mandelsäure oder Benzilsäure.

Herstellung und Untersuchung so zahlreicher Verbindungen bedeuteten nicht nur ein erhebliches Maß an Arbeit für die Chemiker, sondern parallel damit auch für die Pharmakologen des unter der Leitung von Herrn Professor E. ROTHLIN stehenden pharmakologischen Laboratoriums der Sandoz AG. in Basel. Wir benützen gerne die Gelegenheit, um Herrn Professor ROTHLIN und seinen Mitarbeitern, den Herren Dr. CERLETTI, Professor KONZETT sowie Dr. TÄSCHLER, die die pharmakologische Prüfung einer großen Zahl unserer synthetischen Tropanderivate durchgeführt haben, für ihre Mitarbeit und für die Zurverfügungstellung ihrer Versuchsergebnisse den besten Dank auszusprechen.

Sowohl die tertiären als auch die quartären Ester sind eingehend pharmakologisch untersucht worden[32] und befinden sich zum Teil auch schon in klinischer Prüfung. Die Tests im Tierversuch waren hauptsächlich die folgenden: Hemmung der Acetylcholin- und Pilocarpinwirkung am isolierten Kaninchendünndarm sowie am Darm *in vivo*, Oberflächenanästhesie, mydriatische Wirkung, Hemmung der Salivation sowie Toxizität. Aus der großen Zahl der untersuchten Verbindungen seien im folgenden die interessanteren herausgegriffen und einer vergleichenden Betrachtung unterworfen. Die Tab. 5 zeigt deutlich, daß 6-Methoxy-tropin-benzilsäureester-brommethylat rund zweimal wirksamer ist als Butyl-scopolamin. Interessant ist, daß diese Verbindung am Darm *in vivo* gegenüber neurogenen Spasmen spezifischer wirkt als Atropin: Zwischen den Wirkungen des Atropins und des synthetischen Körpers haben sich für die verschiedenen Organsysteme die in Tab. 6 festgehaltenen Verhältniszahlen ergeben. Vergleicht man die Wirkungsquotienten Atropin/Butyl-scopolamin und Atropin/6-Methoxy-tropin-benzilsäureester-brommethylat miteinander, so ergibt sich, daß 6-Methoxy-tropin-benzilsäureester-brommethylat 1,5- bis 2mal wirksamer ist als Butyl-scopolamin.

Interessant ist der Vergleich dieser neuen synthetischen Verbindung mit dem nächsthöheren Homologen, dem 6-Äthoxy-tropin-benzilsäureester-brommethylat (Tab. 7). Die Methoxy-Verbindung (1) ist nicht nur bedeutend wirksamer (= 100 gesetzt) als der Äthoxy-Körper (2), sondern zugleich auch besser verträglich,

[32] E. ROTHLIN, M. TÄSCHLER, H. KONZETT und A. CERLETTI, vorläufige Mitteilung, *Experientia 10* (1954) 142.

Tab. 7

Verbindung	Isolierter Darm	Darm *in vivo*		Mydriase	Salivationshemmung	Toxizität
	Acetylcholin-hemmung	Vagus-hemmung	Pilocarpin-hemmung	(Mäuse-pupille)		Maus LD_{50} *i. v.* in mg/kg
(1)	100	100	100	100	100	18,4
(2)	45	13	20	25	25	14,6

wie der Vergleich der mittleren letalen Dosen der letzten Kolonne zeigt.

Auch die Säurekomponente ist nicht ohne Einfluß auf die pharmakodynamische Wirkung dieser Tropeine. Der Vergleich der Wirkung des 6-Methoxy-tropin-benzilsäureester-brommethylats mit der Wirkung des 6-Methoxy-tropin-benzoesäureester-brommethylats zeigt, daß dieses die Acetylcholin-Wirkung am isolierten Kaninchen-Dünndarm mindestens 80mal schwächer hemmt als jenes. Beim entsprechenden Test mit Pilocarpin nimmt die Wirkung vom Benzilsäureester zum Benzoesäureester auf 1/60 ab. Die beiden tertiären Verbindungen, 6-Methoxy-tropin-benzilsäureester und 6-Methoxy-tropin-benzoesäureester, wirken beide nur schwach Acetylcholin-hemmend; die Quartärisierung dieser beiden Ester mit Brommethyl bewirkte beim 6-Methoxy-tropin-benzilsäureester eine Steigerung der Acetylcholin-Hemmung auf das 6–7fache; beim Benzoesäureester wird durch Quartärisierung keine Wirkungssteigerung erzielt.

Auch der Vergleich der Wirkung der Alkoxy-tropeine mit derjenigen des Scopolamins auf das zentrale Nervensystem ist von Interesse, da dadurch die Wirkungsänderung augenfällig wird, die einerseits der Ersatz des Epoxydrings durch einen einfachen Äther hervorruft und anderseits die Änderung der Säurekomponente nach sich zieht. Dieser Test wurde an durch subkutane Chloralose-Injektionen erregten Mäusen vorgenommen. Scopolamin bewirkte eine Hemmung dieser Erregung in Dosen von 50–100 mg/kg subkutan, 6-Methoxy-tropin-benzilsäureester erwies sich in diesem Test qualitativ und quantitativ gleich gut wirksam wie Scopolamin, wodurch unsere ursprüngliche Arbeitshypothese, durch Ersatz des Epoxydrings durch eine Methoxygruppe eine Verbindung mit Scopolaminwirkung zu erzielen, in gewissem Sinne bestätigt wurde.

6-Methoxy-tropin-benzoesäureester zeigte sich indessen nicht nur unwirksam, sondern führte schon in Dosen von 25 mg/kg subkutan zu ausgesprochener Erregung und zu Krämpfen. Beim Benzoesäureester ist somit schon eine Beziehung zum Cocain deutlich festzustellen. Dieser Befund regte zu Versuchen über die oberflächenanästhesierende Wirkung der beiden Verbindungen an. Dabei hat sich überraschenderweise gezeigt, daß 6-Methoxy-tropin-benzilsäureester etwa 1,5mal stärker, 6-Methoxy-tropin-benzoesäureester hingegen etwa 2,5-mal schwächer wirkt als Cocain.

Interessant erscheinen auch die Ergebnisse der pharmakologischen Prüfung der Mydriasis und der Salivationshemmung: 6-Methoxy-tropin-benzilsäureester-brommethylat erweist sich an der Pupille der Maus als 25mal schwächer mydriatisch als Atropin. Die durch Pilocarpin stimulierte Speichelsekretion bei der Katze wird durch diese Verbindung rund 20mal schwächer gehemmt als durch Atropin. Diese Eigenschaften sind für die Therapie von Bedeutung, da sowohl die Mydriasis als auch die Salivationshemmung bei der Behandlung von Magen-Darm-Spasmen meist unerwünschte Nebenwirkungen von Atropin darstellen.

Wir haben oben bereits erwähnt, daß die Quartärisierung von 6-Alkoxy-tropinen und ihrer Derivate zu Verbindungen führen kann, die als N-Stereoisomere aufzufassen sind. Es war deshalb gegeben, die Frage der pharmakodynamischen Wirkung solcher Isomeren zu prüfen. Die bisher mit N-Butyl-6-methoxy-nortropin-benzilsäureester-brommethylat und mit 6-Methoxy-tropin-benzilsäureester-brombutylat durchgeführten Versuche lassen keine bindenden Schlüsse zu, da beide Verbindungen sowohl *in vitro* als auch *in vivo* nur eine sehr geringe Wirksamkeit besitzen. Im Vergleich zum Atropin ist sowohl das Brombutylat wie das Brommethylat am isolierten Darm mehr als 300mal und am Darm *in situ* mehr als 6mal schwächer wirksam als Butylscopolamin.

Im Rahmen dieser kurzen Übersicht war es natürlich nicht möglich, die Chemie und Biochemie der Tropanalkaloide erschöpfend zu behandeln; wir haben uns deshalb auf eine Übersicht der neuesten analytischen und synthetischen Versuchsergebnisse beschränken müssen. Doch darf abschließend festgestellt werden, daß es trotz der sehr eingehenden Bearbeitung, die das Tropangebiet in den letzten zwanzig Jahren erfahren hatte, noch möglich war, neuartige und pharmakologisch und klinisch interessante und wohl auch praktisch verwertbare Verbindungen herzustellen. Dies war nur auf Grund neuer, sehr reaktionsfähiger Zwischenprodukte, wie Oxy-halogen-succindialdehyd, Äpfelsäuredialdehyd und O-Alkyl-äpfelsäuredialdehyd, möglich.

Probleme der optischen Sensibilisierung photographischer Emulsionen*

Von Dr. H. Zwicky

Typon AG., Burgdorf

Einleitung

Photographische Emulsionen, hergestellt durch «Fällen» von Silberhalogenid in Gegenwart von Gelatine, besitzen bekanntlich nur eine Lichtempfindlichkeit für Wellenlängen kleiner als etwa 500 mμ. Die Empfindlichkeitskurve entspricht der Absorptionskurve des vorhandenen Silberhalogenids und ist daher auch etwas verschieden, je nach dem, ob es sich um Silberchlorid, Silberbromid, Silberjodid oder um ein Gemisch dieser Halogenide handelt (Abb. 1).

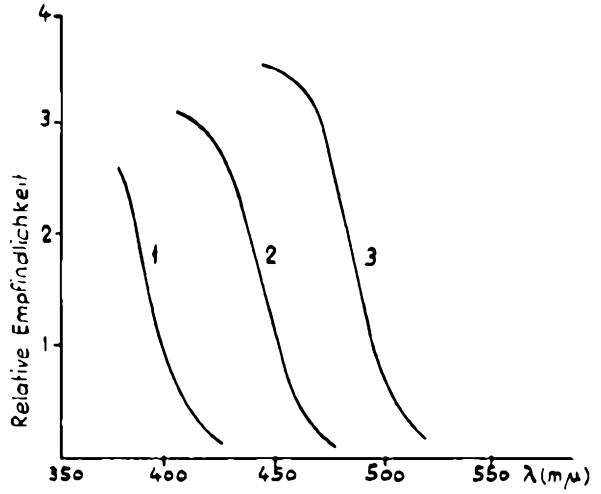


Abb. 1. Relative Lichtempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Silberchlorid- (1) Silberbromid- (2) und Silberbromidjodid-Emulsion mit 5½ Molprozent Silberjodid (3)

Durch Zusatz geeigneter Farbstoffe zur Emulsion gelingt es, die Empfindlichkeitskurve des Halogensilbers wesentlich zu verändern. Man erteilt so bei der optischen Sensibilisierung dem Silberhalogenidkorn eine Empfindlichkeit für Wellenlängen, die es selbst nicht absorbiert. Die Sensibilisierung richtet sich nach dem Verwendungszweck der betreffenden Schicht. Sie wird jedoch ebenfalls zur Verbesserung der Eigenschaften photographischer Emulsionen, die an und für sich keine zusätzliche Farbenempfindlichkeit erfordern, herangezogen.

Vom Standpunkt der Sensibilisierung aus gesehen, lassen sich drei Gruppen von Halogensilberschichten unterscheiden, nämlich:

1. *Unsensibilisierte Schichten*, z. B. Röntgenfilme, Kinopositivfilme und Chlorsilberkontaktpapiere.
2. *Sensibilisierte Schichten*, deren Verwendungszweck eine bestimmte spektrale Empfindlichkeit erfordert, z. B. Amateur-Rollfilme, Filme für Farbauszüge im graphischen Gewerbe, Dokumentationsmaterialien und vor allem Farbfilme.
3. *Sensibilisierte Schichten*, bei denen, vom Standpunkt des Verbrauchers aus gesehen, keine zusätzliche spektrale Empfindlichkeit notwendig ist, z. B. Positivfilme für das graphische Gewerbe und Vergrößerungspapiere.

Für die praktische Durchführung der Sensibilisierung ist es belanglos, ob ein Filmmaterial der zweiten oder dritten Gruppe angehört. In beiden Fällen wird eine bestimmte spektrale Empfindlichkeit gesucht, die zu finden die Aufgabe des Chemikers ist.

Erreicht wird dieses Ziel dadurch, daß der photographischen Emulsion, meist am Schluß ihrer Herstellung, Farbstofflösungen zugesetzt werden. Das Halogensilberkorn adsorbiert den Farbstoff, der bei der Belichtung als Energieüberträger wirkt. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Absorptionsspektrum des adsorbierten Farbstoffs und seinem Sensibilisierungsspektrum[1,2].

Da es nicht möglich ist, im Rahmen dieses Aufsatzes die optische Sensibilisierung gesamthaft zu betrachten, sollen vor allem diejenigen Probleme behandelt werden, die sich bei der Fabrikation photographischer Materialien stellen.

Konstitution der Sensibilisatoren

Mit einigen unwesentlichen Ausnahmen lassen sich alle Sensibilisatoren in die Klasse der Polymethinfarbstoffe (I) einreihen.

$$X-\overset{|}{C}=\left(\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\right)_n Y \qquad \text{I}$$

In dieser Formel bedeutet n eine ganze Zahl einschließlich Null. X und Y sind Heteroatome, in den meisten Fällen Sauerstoff oder Stickstoff. Aus diesen Angaben leiten sich die drei folgenden spezialisierteren Formeln Ia, Ib, Ic ab.

$$\left[{}^{-}O-\overset{|}{C}=\left(\overset{|}{C}=\overset{|}{C}\right)_n O\right]^{-} X^{+} \quad \longleftrightarrow \quad \left[O=\overset{|}{C}-\left(\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\right)_n O^{-}\right]^{-} X^{+} \qquad \text{Ia}$$

$$\left[{}^{+}N-\overset{|}{C}=\left(\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\right)_n N\right]^{+} Y^{-} \quad \longleftrightarrow \quad \left[\overset{+}{N}=\overset{|}{C}-\left(\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\right)_n N\right]^{+} Y^{-} \qquad \text{Ib}$$

$$O=\overset{|}{C}-\left(\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\right)_n N \quad \longleftrightarrow \quad {}^{-}O-\overset{|}{C}=\left(\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\right)_n \overset{+}{N} \qquad \text{Ic}$$

Im *ersten* Fall (Ia) sind zwei Sauerstoffatome über eine konjugierte Kette miteinander verbunden, wobei die negative Ladung des Farbstoffanions im Extremfall am einen oder andern Ende der Kohlenstoffkette liegen kann. Die negative Ladung wird kompensiert durch ir-

* Nach einem Kolloquiumsvortrag am Photographischen Institut der ETH Zürich am 10. Juni 1954.

[1] J. A. Leermakers, *J. Chem. Physics* 5 (1937) 889–92, 5 (1937) 878.

[2] Siehe z. B. H. Socher, *Fortschritte der Photographie*, Bd. III, Akademische Verlagsgesellschaft mbH., Leipzig.

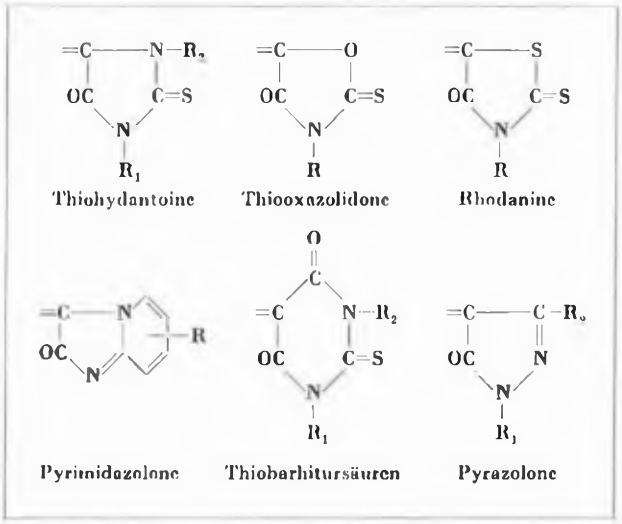
gendein Kation. Sensibilisierungsfarbstoffe dieser Gruppe sind z. B. die *Oxonole*.

In der *zweiten* Gruppe (Ib) treten an Stelle der Sauerstoffatome Stickstoffatome, wobei das Farbstoffmolekül eine positive Ladung erhält. Die beiden dargestellten Formeln stellen wiederum die Extremfälle dar. Die positive Ladung wird kompensiert durch irgendein Anion. Diese Gruppe schließt die unter dem Namen *Cyanine* zusammengefaßten Farbstoffe ein.

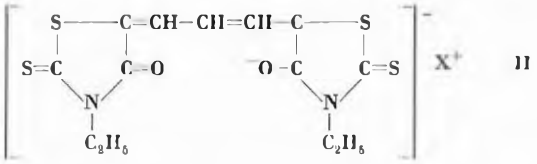
Der *dritte* Fall (Ic) stellt ein Zwischengebilde von Ia und Ib dar. Nach außen ist dieses Molekül neutral. Der Stickstoff ist Träger der positiven und der Sauerstoff Träger der negativen Ladung. Die Formel Ic umfaßt die in neuerer Zeit wichtig gewordenen *Merocyanine*.

Die frei gehaltenen Valenzen der Polymethinkette sind meistens durch Wasserstoffatome abgesättigt, können aber auch mit irgendwelchen andern einwertigen Resten, wie Alkyl-, Aryl-, Oxyalkyl-, Thioalkyl- usw., verbunden sein. Die beiden Heteroatome sowie die diesen benachbarten Kohlenstoffatome sind normalerweise Glieder heterozyklischer Ringsysteme. So dienen zum Aufbau von Oxonolen Ringsysteme mit einer Ketomethylengruppierung, wie sie z. B. in der Tab. 1 zusammengestellt sind.

Tab. 1. Ringsysteme für den Aufbau von Oxonolen und Merocyaninen



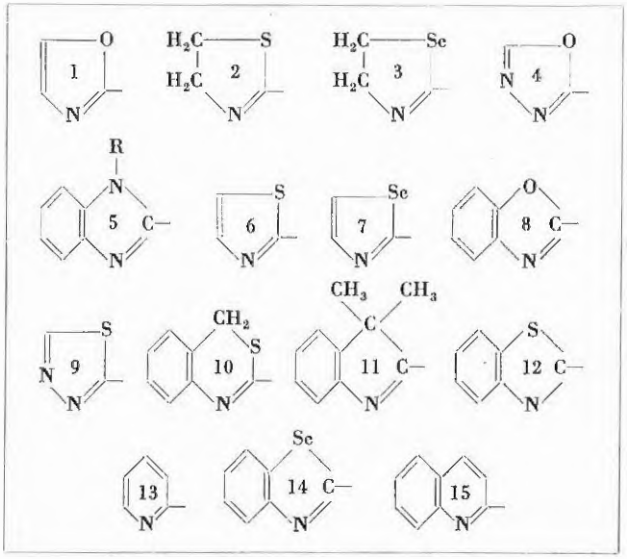
Ein Farbstoff der allgemeinen Formel Ia hat, z. B. bei Verwendung des N-Äthylrhodanins und einer Kettenlänge von 7 Kohlenstoffatomen, die Konstitution II:



II

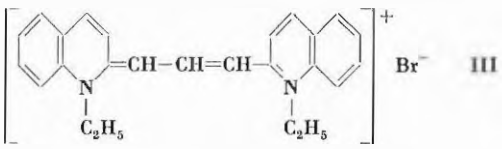
Für den Aufbau der Cyanine (Ib) dienen hauptsächlich heterozyklische Basen, wie die der Tab. 2. An ihrer Stelle werden oft deren Substitutionsprodukte verwendet.

Tab. 2. Ringsysteme für den Aufbau von Cyaninen und Merocyaninen



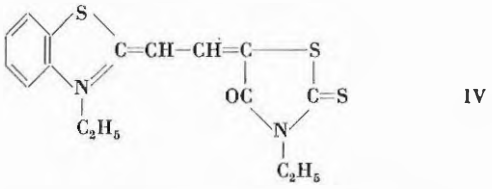
1. Oxazole
2. Thiazoline
3. Selenazoline
4. Oxodiazole
5. Benzimidazole
6. Thiazole
7. Selenazole
8. Benzoxazole
9. Thiodiazole
10. Phenpenthiazole
11. Indolenine
12. Benzothiazole
13. Pyridine
14. Benzselenazole
15. Chinoline

Einer der ersten stark rot sensibilisierenden Farbstoffe, das Pinacyanol (III), gehört in diese Gruppe.



III

Bei den Merocyaninen ist ein Kern der Tab. 1 mit einem solchen der Tab. 2 über eine Polymethinkette verbunden, wie das Beispiel der Formel IV zeigt.



IV

Entsprechend den allgemeinen Formeln Ia bis Ic existieren in dieser Gruppe nur asymmetrische Farbstoffe, während in den beiden ersten sowohl symmetrische wie asymmetrische möglich sind.

Nomenklatur

Farbstoffe der Formel Ib heißen für n = 1 Monomethincyanine, für n = 2 Trimethincyanine, für n = 3 Pentamethincyanine usw. Auf diese allgemeine Formel angewandt ist die Namengebung nicht richtig, da bei den Cyaninen die beiden den Stickstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatome in den heterozyklischen Kernen enthalten sind. Die Zahlenangabe im Namen bezieht sich also auf die Anzahl Methingruppen zwischen

den beiden heterozyklischen Kernen. In der älteren Nomenklatur, die heute noch oft anzutreffen ist, werden die Monomethinfarbstoffe als Cyanine, die Trimethinfarbstoffe als Carbocyanine, die Pentamethinfarbstoffe als Dicarbocyanine usw. bezeichnet. Bei den Merocyaninen erfolgt die Namengebung analog.

Aus dem Vorstehenden geht die große Mannigfaltigkeit von *Kombinationsmöglichkeiten* für den Aufbau von Sensibilisatoren hervor. Für die praktische Lösung eines bestimmten Problems ist es deshalb wichtig, einen *Überblick* über die Sensibilisierungsbereiche all dieser Farbstoffe zu gewinnen.

Sensibilisierungsbereiche

Symmetrische Cyanine und Merocyanine

In der Abb. 2 sind die ausgewählten Farbstoffe in der Vertikalrichtung nach der Kettenlänge geordnet. In der horizontalen Richtung geben die eingezeichneten Markierungen 1 bis 5 die ungefähre Sensibilisierungsgrenze der betreffenden symmetrischen Farbstoffe wieder. Bei den Merocyaninen wurde als zweiter Kern das N-Äthylrhodanin gewählt.

Von den aufgeführten Farbstoffen sensibilisieren diejenigen mit dem Thiazolinring am wenigsten, die Chinolinfarbstoffe am weitesten in das langwellige Gebiet. Bei Verlängerung der Polymethinkette um zwei Methingruppen tritt eine Verschiebung des Sensibilisierungsbereiches um etwa 100 mμ nach längeren Wellen ein[3]. Um auch die übrigen in der Tab. 2 aufgeführten Ringsysteme einordnen zu können, wurden die Kerne so numeriert, daß von 1 bis 15 bei Farbstoffen gleicher Kettenlänge eine Verschiebung des Sensibilisierungsbereiches nach längeren Wellen eintritt. Für eine Einreihung der Ketomethylenkerne der Tab. 1 fehlten leider die notwendigen Unterlagen. Die Reihenfolge entspricht aber ungefähr der gleichen Anordnung wie bei den heterozyklischen Basen der Tab. 2.

Die Abb. 2 zeigt, *welche* Farbstoffe für ein bestimmtes Spektralgebiet in Frage kommen. So eignen sich für Sensibilisierungen zwischen 500 und 600 mμ, also für das orthochromatische Gebiet, von den symmetrischen Monomethinfarbstoffen nur Farbstoffe mit Chinolinringen. Bei den Trimethincyaninen ist es vor allem die Gruppe der Benzoxazolfarbstoffe, die in Frage kommt, während die Pentamethine alle über die 600-mμ-Grenze hinaus sensibilisieren. Von den Merocyaninen eignen sich für diesen Spektralbereich die Farbstoffe 3a mit n = 0 und 1a mit n = 1. Für Sensibilisierungen über 600 mμ hinaus reichen die Monomethinfarbstoffe nicht. Hier dienen hauptsächlich Trimethinfarbstoffe mit Benzthiazol-, Benzselenazol- und Chinolinringen. Von den Merocyaninen sensibilisiert nur der Farbstoff 3a mit n = 1 bis ins Rot.

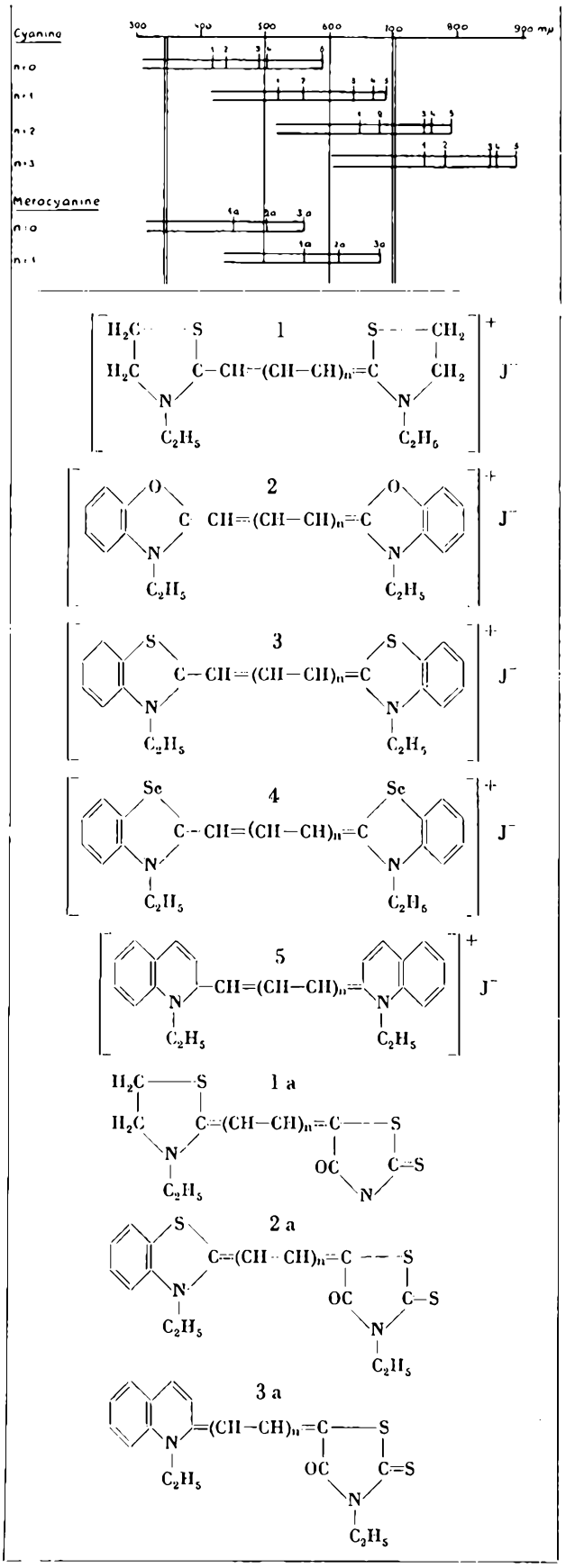


Abb. 2. Sensibilisierungsbereiche einiger Polymethinfarbstoffe

[3] H. KUHN, *Helv. Chim. Acta 31* (1948) 1441.

Asymmetrische Cyanine

Eine weitere Frage, die bei der Synthese von Sensibilisatoren interessiert, betrifft die Lage der Absorptionsmaxima und damit auch diejenige der Sensibilisierungsmaxima asymmetrischer Farbstoffe im Vergleich mit den entsprechenden symmetrischen Farbstoffen. Es gelten zwei einfache Regeln, die eine für die Praxis genügend genaue Voraussage ermöglichen.

1. Bei Kernen *ähnlicher Basizität* liegt das Absorptionsmaximum des asymmetrischen Farbstoffs in der Mitte zwischen den beiden Maxima der entsprechenden symmetrischen.
2. Bei stark *verschiedener Basizität* der beiden Kerne liegt das Absorptionsmaximum des asymmetrischen Farbstoffs näher bei dem Maximum des kurzwelliger absorbierenden, und zwar um so mehr, je länger die Polymethinkette ist.

Zur Erläuterung der beiden Regeln sollen die Beispiele der Abb. 3 und 4 dienen[4].

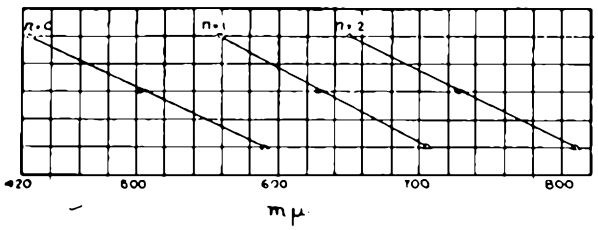


Abb. 3. Absorptionsmaxima asymmetrischer Farbstoffe im Vergleich mit den entsprechenden symmetrischen bei Kernen *ähnlicher Basizität*

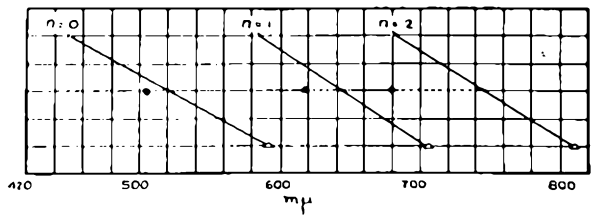
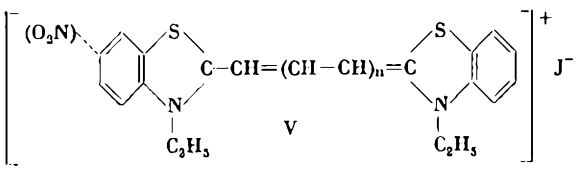
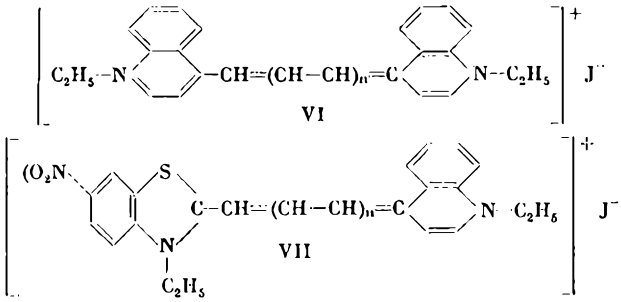


Abb. 4. Absorptionsmaxima asymmetrischer Farbstoffe im Vergleich mit den entsprechenden symmetrischen bei Kernen *verschiedener Basizität*

Die als Beispiel angeführten Kerne sind Benzothiazol und Chinolin. Das letztere ist in 4-Stellung mit der Polymethinkette verbunden. Die Kreise geben die Absorptionsmaxima des Farbstoffs V für n = 0, 1 und 2, die Dreiecke für den Farbstoff VI ebenfalls für n = 0, 1 und 2 und die ausgefüllten Punkte für die entsprechenden asymmetrischen Farbstoffe (VII) wieder. Die Absorptionsmaxima der asymmetrischen Farbstoffe liegen also genau in der Mitte zwischen den beiden entsprechenden symmetrischen.





Die Abb. 4 zeigt die Werte der Absorptionsmaxima der gleichen Farbstoffe in derselben Darstellungsart wie oben, aber mit einer Nitrogruppe in 6-Stellung des Benzthiazolkernes. Durch diese Nitrogruppe wird die Basizität des paraständigen Stickstoffs wesentlich heruntergesetzt, so daß bei den asymmetrischen Farbstoffen starke Abweichungen vom Mittelwert auftreten. Die Abbildung zeigt auch deutlich die Zunahme der Abweichung bei länger werdender Kette.

Substitutionsprodukte

Neben den nichtsubstituierten Farbstoffen dienen zum Sensibilisieren häufig deren Substitutionsprodukte. Es können sowohl die Kerne als auch die Polymethinkette substituiert sein.

Als Kernsubstituenten kommen hauptsächlich in Frage: Methyl-, Phenyl-, Halogen-, Methoxy-, Methylthiogruppen, Benzringe und Dialkylaminogruppen. Es hat sich erwiesen, daß die Stellungen 5 und 6 am Benzolring die günstigsten sind. Die Reihenfolge der Substituenten ergibt, bezogen auf den nichtsubstituierten Farbstoff, einen zunehmenden bathochromen Effekt.

Bei Substitutionen in der Methinkette liegen die Verhältnisse unübersichtlicher. Über Monomethinfarbstoffe mit Kettensubstituenten ist wenig bekannt. Auch scheinen diese für die praktische Verwendung ungeeignet. Anders liegen die Verhältnisse bei den Trimethincyaninen. Hier können Substituenten am mittelständigen Kohlenstoffatom der Methinkette die Eigenschaften des Sensibilisators ganz wesentlich beeinflussen, sowohl im günstigen als auch im ungünstigen Sinne. Über die Verschiebung der Absorptionsmaxima bei verschiedenen Substituenten am Meso-Kohlenstoffatom des Benzthiotrimethincyanins gibt Abb. 5 Auskunft[5].

Auf der Horizontalen wurden die Wellenlängen der Absorptionsmaxima aufgetragen, auf der Vertikalen sind die verschiedenen Substituenten angeordnet. Bei diesem Farbstoff bewirkt der Ersatz des mittelständigen Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe einen merklichen Sprung von λ_{max} nach kürzeren Wellenlängen. Größere aliphatische Reste verhalten sich alle ähnlich, wirken aber weniger hypsochrom als die Methylgruppe, während eine Substitution durch die Phenylgruppe, im Vergleich mit dem nichtsubstituierten Farbstoff, einen bathochromen Effekt zur Folge hat.

[4] C. E. K. Mees, *The Theorie of the Photographic Process*, S. 1000/1, McMillan Comp., New York 1944.
[5] C. E. K. Mees, *l. c.* S. 1025.

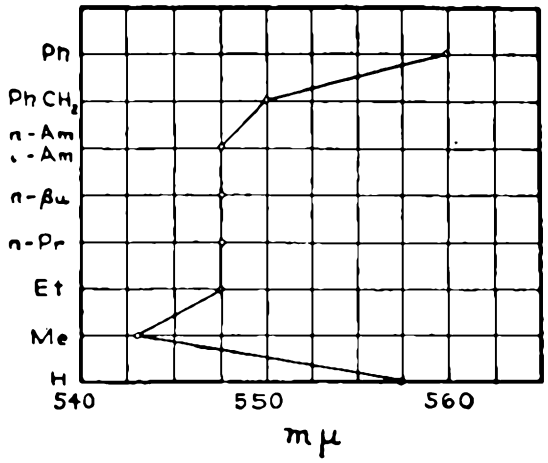


Abb. 5. Absorptionsmaxima verschieden substituierter Benzthiotrimethincyanine

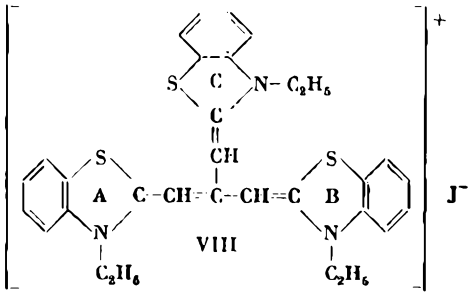
Jedoch zeigen nicht alle Farbstoffe das gleiche Verhalten. Vor allem ergeben sich Differenzen bei der Sensibilisierung. So ist das Mesomethylbenzthiotrimethincyanin ein deutlich wirksamerer Sensibilisator als der nichtsubstituierte Farbstoff, wogegen z. B. beim Pinacyanol (III) die Einführung einer Methylgruppe am mittelständigen Kohlenstoffatom zu einem starken Rückgang der sensibilisierenden Eigenschaften führt.

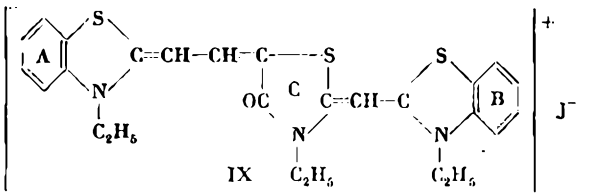
Mehrkernige Cyanine

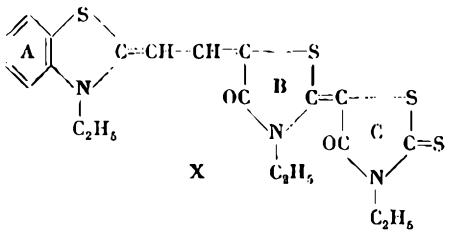
In neuerer Zeit ist man bei der Synthese von Sensibilisatoren dazu übergegangen, nicht nur zweikernige, sondern auch drei- und mehrkernige Farbstoffe aufzubauen.

Eine erste Gruppe ist eng verwandt mit den mesosubstituierten Trimethincyaninen, wobei der mittelständige Substituent selbst einen der heterozyklischen Kerne der Tab. 1 und 2 darstellt (VIII). Da auch hier, wie bei den asymmetrischen Farbstoffen, die Kerne A, B und C verschieden sein können, ergeben sich zahlreiche Variationsmöglichkeiten.

Die zweite Gruppe dreikerniger Sensibilisatoren leitet sich ab von den Merocyaninen. Der Farbstoff IV besitzt in der Thioketogruppe eine reaktionsfähige Stelle und kann entweder mit einem Cyclammoniumsalz oder einem Molekül einer Ketomethylenverbindung kondensiert werden. Bei dieser Kondensation entstehen z. B. die Farbstoffe IX und X.







Der Farbstoff X bietet wieder die gleichen Reaktionsmöglichkeiten wie der Ausgangsfarbstoff, so daß sich damit vier- und mehrkernige Sensibilisatoren mit verschiedenen Ringsystemen aufbauen lassen.

Beschränkt man sich bei der Sensibilisierung vorerst auf den sichtbaren Spektralbereich – und dieser ist für die Praxis nach wie vor der wichtigste –, so ergibt sich ein zusätzlich zu sensibilisierendes Gebiet von ungefähr 200 mμ. Bei der großen Anzahl verfügbarer Farbstoffe wird es immer möglich sein, für eine *bestimmte* spektrale Empfindlichkeit *verschiedene* Sensibilisatoren zu finden, die den Anforderungen genügen.

Farbstoffauswahl

Für die Auswahl der Farbstoffe bei der Fabrikation photographischer Materialien spielen zahlreiche Faktoren eine wichtige Rolle, die mit der Sensibilisierung direkt nichts zu tun haben.

Als erstes ist die Beeinflussung der *Haltbarkeit* zu erwähnen. Der größte Teil der Farbstoffe bereitet diesbezüglich keine Schwierigkeiten. Einzig Farbstoffe mit zwei Chinolinkernen, wie Pinacyanol, sowie Farbstoffe mit Dialkylaminogruppen geben Anlaß zu Schleierbildung, weshalb solche Sensibilisatoren heute kaum noch verwendet werden. Für Sensibilisierungen im Ultrarot dagegen sind solche Produkte seltener zu finden, die die Haltbarkeit des Films nicht beeinträchtigen.

Ein weiterer Punkt, der bei der Sensibilisatorauswahl berücksichtigt werden muß, ist die *Auswaschbarkeit* des Farbstoffs nach der Verarbeitung der Schicht. Er fällt besonders ins Gewicht bei sensibilisierten Papieren; aber auch bei Filmmaterialien kann eine zurückbleibende Färbung unter Umständen stören. Neben der Wasserlöslichkeit ist vor allem die geometrische Gestalt des Farbstoffmoleküls ausschlaggebend für dessen Auswaschbarkeit. Langgestreckte Moleküle diffundieren schlechter als kugelige. Andererseits ist bisweilen, z. B. bei der Sensibilisierung von Farbmaterialien, eine gewisse Diffusionsfestigkeit erwünscht, damit eine Wanderung von nicht adsorbiertem Farbstoff in die benachbarten Schichten unterbleibt.

Solange Nitrocellulose als Schichtträger verwendet wurde, spielte neben der schlechten Auswaschbarkeit ein anderer Effekt eine Rolle, der ebenfalls zu angefärbten Schichten führte. Wird nämlich eine sensibilisierte Emulsion auf Nitroschichtträger aufgegossen, so erleidet in gewissen Fällen die Sensibilisierungsintensität, verglichen mit der gleichen Emulsion auf Acetat- oder Glasunterlage, einen Rückgang. Die Schicht bleibt nach der Verarbeitung auch bei stundenlangem Waschen gefärbt. Ein Teil des Sensibilisators wandert vom Halogensilberkorn weg und setzt sich im Haftsubstrat des Films fest. Bei der systematischen Untersuchung dieser Erscheinung mit einer großen Anzahl verschiedener Farbstoffe zeigte sich, daß fast alle Trimethincyanine mit nichtsubstituierter Methinkette diesen Effekt hervorbringen, daß aber eine Substitution am Mesokohlenstoffatom, schon nur mit einer Methylgruppe, genügt, um ein Wegwandern zu verhindern[6]. Monomethinfarbstoffe und auch Merocyanine zeigen diesen Effekt nicht.

Eine photographische Emulsion erhält neben dem Sensibilisator im allgemeinen noch eine Reihe weiterer Gießzusätze, wie Stabilisatoren, Härtungsmittel für die Gelatine, Netzmittel usw. Auch in diesen Fällen tritt ein Rückgang der Sensibilisierungsintensität oft in Erscheinung, da der Farbstoff teilweise von der Kornoberfläche verdrängt wird. Erklärungen für dieses Verhalten lassen sich meistens nicht geben, da das ganze Kräftespiel bei der Adsorption an der Kornoberfläche nur wenig erforscht ist.

Im weiteren sind bei der Farbstoffauswahl Gradationsveränderungen in Betracht zu ziehen. Normalerweise besitzt die sensibilisierte Emulsion eine steilere Gradation als die nicht sensibilisierte. Die Unterschiede sind stark abhängig vom verwendeten Sensibilisator. Ein Beispiel dafür gibt die Abb. 6.

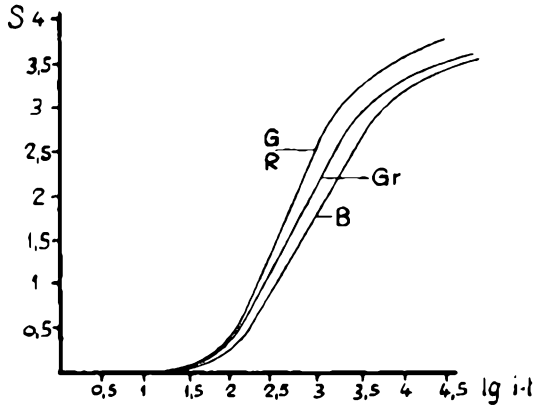


Abb. 6. Schwärzungskurven einer panchromatischen Emulsion hinter den Filtern blau (B), grün (Gr), gelb (G) und rot (R)

Auf der Abszisse ist die Lichtmenge in logarithmischem Maßstab aufgetragen, auf der Ordinate die dazugehörende Schwärzung. Die γ-Werte, d. h. die Tangenten der geradlinigen Kurventeile mit der Abszisse, betragen für Blau 1,75, für Grün 2,05 und für Gelb und Rot 2,30. Je nach dem zu sensibilisierenden Material kann ein derartiger Gradationsanstieg erwünscht oder auch unerwünscht sein; letzteres trifft vor allem bei panchromatischen Schichten für die Herstellung von Farbauszügen zu.

Übersensibilisierung

Eine für die Praxis wichtige Erscheinung – auch theoretisch von großem Interesse – ist die Übersensibilisierung[7]. Verwendet man zum Sensibilisieren einer Emulsion zwei verschiedene Farbstoffe, so ergibt sich zuweilen eine höhere Sensibilisierungsintensität, als die Summe der Komponenten erwarten läßt. Es handelt sich um einen ähnlichen Effekt, wie er schon längere Zeit bei der heterogenen Katalyse bekannt ist. Weiter zeigte sich, daß ein Übersensibilisierungseffekt nicht nur durch Zugabe von Farbstoffgemischen, sondern auch von Substanzen *ohne* Farbstoffcharakter zu einem Sensibilisator erreicht werden kann.

Die Zusatzkomponente bewirkt eine Erleichterung des Energieübergangs zwischen der adsorbierten Farbstoffschicht und dem Halogensilberkorn, wobei allerdings heute noch nicht bekannt ist, *wie* dieser Übergang erfolgt.

Schlußbetrachtung

In der letzten Zeit sind einige Arbeiten erschienen, in denen versucht wird, das umfangreiche Tatsachenmaterial der optischen Sensibilisierung zu ordnen. Die Fragestellung lautet etwa so: *Welchen Aufbau muß ein Farbstoffmolekül nicht nur chemisch, sondern auch geometrisch besitzen, damit es als Sensibilisator wirken kann?*

Auf die chemische Konstitution wurde bereits am Anfang dieser Arbeit hingewiesen; die geometrische Hauptbedingung, die ein Sensibilisator erfüllen muß, ist die *Planarität*, d. h. die Polymethinkette muß mit den beiden heterozyklischen Kernen in einer Ebene liegen[8]. Diese Bedingung erklärt z. B. die Tatsache, daß der Farbstoff XI praktisch nicht sensibilisiert, während das Pinacyanol (III), das keine Methylgruppe in der Methinkette besitzt, ein sehr intensiver Sensibilisator ist. Räumlich gesehen, verhindert die Methylgruppe eine planare Einstellung der beiden Chinolinkerne.

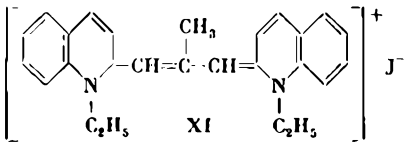
Brooker[9] geht noch einen Schritt weiter und teilt die Sensibilisatoren in drei Gruppen ein: in *lose oder lockere (loosely packed)*, in *kompakte (compact)* und in *überlappte oder überladene (overcrowded)* Moleküle. Die Abb. 7 bis 9 zeigen je einen typischen Vertreter dieser drei Gruppen.

[6] E. Zünd, *Z. wiss. Photogr. 49* (1954) 68.

[7] M. Mudrovcic, *Sci. Ind. Photogr.* (2) *24* (1953) 47.

[8] L. G. S. Brooker und Mitarbeiter, *Chem. Rev. 41* (1947) 325–51.

[9] L. G. S. Brooker und Mitarbeiter, *J. Photogr. Sci. 1* (1953) 173. – Zusammenfassende Literatur über die Synthese von Sensiblisatoren siehe z. B. P. Glafkides, *Chimie Photographique*, Paul Montel, Paris 1949. W. Dieterle, *Agfa-Veröffentlichungen*, Bd. VI, S. 1–22, S. Hirzel, Leipzig 1939. F. M. Hamer, *The Cyanine Dyes*, in *Quart. Rev. Chem. Soc. IV* (1950) 4.



XI

Zu den losen Farbstoffen gehört z. B. das Benzoxazoltrimethincyanin (Abb. 7), zu den kompakten das Mesomethyl-benzthiotrimethincyanin (Abb. 8) und zu den überladenen das mesomethylsubstituierte Pinacyanol (Abb. 9). Die guten Sensibilisatoren (die Bezeichnung «gut» bezieht sich natürlich rein auf die Sensibilisierungsintensität) sollen vor allem bei den kompakten Farbstoffen zu suchen sein. Die Gründe für dieses Verhalten sind allerdings nicht restlos abgeklärt.

Diese Betrachtung reicht jedoch nicht aus, um die Abhängigkeit der Sensibilisierungsintensität vom Emulsionstypus zu deuten. Schon bei reinem Bromsilber treten Differenzen zwischen ammoniakalisch und neutral gefällten Emulsionen auf. Noch größer werden die Unterschiede zwischen jodidhaltigen Bromsilber- und Chlorsilberemulsionen.

Wenn auch auf dem Gebiet der optischen Sensibilisierung noch eine Reihe von Problemen ungelöst blieb, läßt sich doch mit Genugtuung feststellen, daß während der letzten Jahre in den Forschungslaboratorien der Industrie und Hochschulen bedeutende Fortschritte erzielt worden sind. Ein tieferes Eindringen in die verwickelten Vorgänge der optischen Sensibilisierung bleibt jedoch der Zukunft vorbehalten.

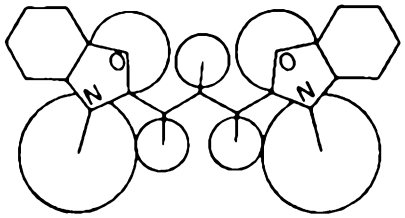


Abb. 7

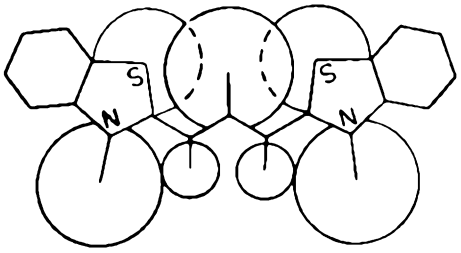


Abb. 8

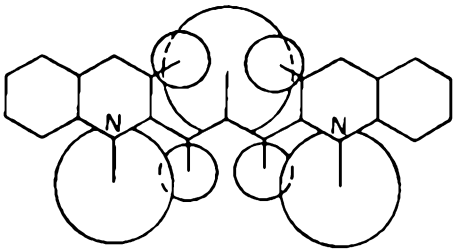


Abb. 9

Abb. 7–9. Beispiel eines losen (7), eines kompakten (8) und eines überladenen (9) Farbstoffmoleküls

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Neue Mitglieder

v. d. Crone Jost, dipl. Ing.-Chem., Scheuchzerstraße 115, Zürich 6

Geiger Armando, dipl. Ing.-Chem., Winkelriedstraße 9, Wettingen

Heilbronner Edgar, Dr., Org.-Chem. Laboratorium der ETH, Universitätsstraße 6, Zürich 6

Kaufmann Renée, dipl. Ing.-Chem., Billeterstraße 15, Zürich 7/44

Stalder Kurt G., Chemiker, Eschenz TG

Waldmeier Kurt, dipl. Ing.-Chem., Aarestraße 69, Aarau

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 15. Dezember 1954

S. Claesson (Uppsala), *New Physicochemical Methods in the Study of Proteins and other Macromolecules*

Der Referent zählt zu den bedeutendsten Vertretern der Forschung über die Molekulargewichtsbestimmung von Makromolekülen. In seinem Vortrag befaßte er sich vorwiegend mit Peptiden, Polypeptiden, Hämoglobin usw., ferner aber auch mit Nitrocellulose, Polystyrol und weitern Hochpolymeren. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes sind neben die konventionellen Methoden in neuerer Zeit weitere Prinzipien getreten, von denen die auf der Diffusion und auf der Viskosität beruhenden eingehender behandelt wurden.

Die Diffusionsgeschwindigkeit wird mit Hilfe der Ultrazentrifuge gemessen. Die dabei bestimmten Diffusionskoeffizienten erlauben die Aufstellung von Verteilungskurven. Es wurde auch eine Apparatur für Drucke bis zu 6000 Atmosphären konstruiert und damit z. B. der Diffusionskoeffizient des Systems Schwefelkohlenstoff-*n*-Butylalkohol als Funktion des Druckes bestimmt.

Während mit Hilfe der Diffusion absolute Molekulargewichtsbestimmungen möglich sind, erlauben die auf der Viskosität beruhenden Methoden nur relative Messungen, deren Beziehungen zum Molekulargewicht von H. Staudinger formuliert worden sind. Die Messung der Viskosität erfolgt in speziell konstruierten Viskosimeterzellen durch Bestimmung der Reibung und gilt als sehr exakt. Die Resultate wurden mit den durch die bekannte osmometrische Methode erhaltenen Werten verglichen, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung ergab.

A. Bieler

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Organic Syntheses, Vol. 34 (1954). Von W.S. JOHNSON. VI + 121 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 3.50. – Die *Organic Syntheses* sind ein sehr geschätztes, in jedem organischen Laboratorium unentbehrliches Werk, das jährlich mit einem neuen Bande erscheint, der dreißig bis vierzig äußerst genau beschriebene, bis zur Vollkommenheit ausprobierte Herstellungsvorschriften wichtiger organisch-chemischer, im Handel nicht erhältlicher Produkte enthält. Hier liegt der 34. Band dieses Werkes vor, der 34 neue Herstellungsvorschriften angibt, die, wie in früheren Bänden, noch mit wertvollen Bemerkungen versehen sind. Die Präparate, die alphabetisch geordnet sind (Dimethylfurazan kommt allerdings nach Dinitro-bibenzyl und nach 1,4-Dinitro-butan), stammen aus allen Gebieten der organischen Chemie und sind für jede synthetische Forschungsrichtung von Interesse. E. GIOVANNINI

Cellulose and Cellulose Derivatives. Von E. OTT, H. M. SPURLIN und M. W. GRAFFLIN. 2. Auflage. 1. Band. XVI + 509 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.–. – Nach wenig mehr als zehn Jahren erscheint die zweite Auflage des bekannten Werkes in drei Bänden. Der erste Band behandelt den Chemismus und die Mikrostruktur der Cellulose und der Begleitsubstanzen Hemicellulose und Lignin. Der zweite Band beschreibt die Herstellungsverfahren der Cellulose und ihrer Derivate, während der dritte Band sich mit wichtigsten Eigenschaften, wie z. B. der Viskosität, und den analytischen Bestimmungsmethoden befassen wird. Der dritte Band wird auch das Autoren- und Sachverzeichnis für alle drei Bände enthalten. – Wiederum ist ein zahlreicher Mitarbeiterstab, der sich aus Wissenschaft und Industrie rekrutiert, beteiligt. Die Literatur ist bis zum Jahr 1953 berücksichtig und wird jeweils auf der laufenden Seite zitiert, was der Leser bei der Lektüre als angenehm empfindet. Es ist indessen bedauerlich, daß drei bedeutende Monographien schweizerischer Autoren unerwähnt bleiben. – Die Allgemeingut gewordene Konzeption von HAWORTH für den chemischen Aufbau der Cellulose, fußend auf dem von β-Glucopyranose-Einheiten gebildeten Cellobiose-Modell, bildet die höhere Warte, von der aus der Chemismus der Cellulose interpretiert wird. Die Erscheinungsformen, die sich aus der kettenförmigen Struktur der Cellulose ableiten, finden im fibrillären Aufbau der Cellulosefaser ihre sichtbare Erklärung. Der schon früher geahnte fibrilläre Bau wird durch ausgezeichnete elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt. Die Rückwirkung chemischer Reaktionen auf die Mikrostruktur der Cellulosefaser wird an einigen Beispielen elektronenoptisch sichtbar gemacht. – Unter Verzicht einer Würdigung der Kapitel über Hydrat- und Hydrocellulose, abgebauter und regenerierter Cellulose usw. sei noch kurz auf die Cellulose im Holz eingegangen. In der alten, klassischen Dreiteilung der Holzsubstanz erfährt der Begriff «Hemicellulose» eine Präzisierung. Als Cellulose gilt nur jener Anteil, der sich aus Glucopyranose-Einheiten aufbaut und die typischen Röntgeninterferenzen zeigt. Die Hemicellulose wird unterteilt in Cellulosane, deren Makromolekel bis zu einem gewissen Grade auch optisch orientiert sind, und in die amorphe Polyuronid-Hemicellulose. Dank der verfeinerten analytischen Technik lassen sich die beiden alkalilöslichen Gruppen einigermaßen auseinanderhalten und die in den Hydrolysaten gefundenen einfachen Zucker Mannose, Galaktose, Glucose, Fructose, Xylose und Arabinose lokalisieren. – Die kurzkettigen Cellulosemolekel sind aber auch alkalilöslich. Die kristalline Cellulose entspricht definitionsgemäß der α-Cellulose, während ihre Bruchstücke, die in technischen Zellstoffen immer vorhanden sind, in die den β- und γ-Cellulosen zugehörenden Fraktionen geraten und so eine Verwischung der Grenzen verursachen. β- und γ-Cellulose ist indessen nicht identisch mit Cellulosane einerseits und Polyuronid-Hemicellulose andererseits. – Betreffend Lignin wird nichts wesentlich Neues hinzugebracht. Einzig mag interessieren, daß die Autoren eine chemische Bindung zwischen Lignin und Polyuronid-Hemicellulose für durchaus möglich halten. E. AMMANN

The Technology of Solvents and Plasticizers. Von A. K. DOOLITTLE. XV + 1056 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 18.50. – Angesichts der wachsenden Bedeutung des Kunststoffgebiets gewinnt auch das Gebiet der Lösungs- und Weichmachungsmittel steigendes Interesse. Es ist aus diesem Grunde sehr zu begrüßen, daß der Verfasser die vorliegenden Untersuchungen auf diesem Gebiet in einer umfassenden Arbeit zusammengestellt und kritisch beleuchtet hat. Allerdings muß bemerkt werden, daß das Buch ausschließlich auf amerikanische Verhältnisse zugeschnitten ist. So sind in der Liste der Weichmachungsmittel fast ausschließlich amerikanische Handelsprodukte erwähnt. – Die Gliederung des Buches ist glücklich gewählt und nach folgendem Schema durchgeführt: Nach einem allgemeinen Überlick über die Anwendung der Lösungs- und Weichmachungsmittel wird die Technologie dieser Produkte anhand der Nitrolacke, Vinylharze, härtbaren Harze, sodann die praktische Anwendung behandelt. Anschließend werden die Lösungsmittel zur Herstellung von Kunstfasern nach dem Trockenspinnverfahren und für die Klebstoffe besprochen. Weitere Kapitel behandeln die Lösungsmittelrückgewinnung und die Maßnahmen für den Versand. Dann werden die Eigenschaften, die Viskosität, die Theorie der Lösungsmittelwirkung und die Weichmacher erwähnt. Eine Übersicht über die wichtigsten amerikanischen Handelsprodukte und ein ausführliches Inhaltsverzeichnis beschließen diese Zusammenstellung. Das Buch bringt für jeden, der auf dem Gebiet der Kunststoffe, Lacke und Lösungsmittel arbeitet, viele wertvolle Hinweise. Über die Herstellung der Produkte ist allerdings sehr wenig in dem Buch enthalten, so daß es mehr für den Anwendungstechniker als für den Hersteller von Lösungs- und Weichmachungsmitteln in Frage kommt. Auf jeden Fall stellt aber das Buch eine wertvolle Bereicherung des einschlägigen Schrifttums dar. H. HOPFF

Buna. Herstellung, Prüfung, Eigenschaften. Von W. BREUERS und H. LUTTROPP. 427 Seiten. VEB Verlag Technik, Berlin 1954. Gebunden DM 34.–. – Das Buch, welches umfassend über Herstellung, Prüfung und Eigenschaften von Buna berichtet, wurde von zwei Chemikern der VEB Chemie-Werke Buna, Schkopau, in der Ostzone Deutschlands geschrieben. Dies ist verständlich, da hier der Buna an die Stelle des Naturkautschuks tritt und ihn ersetzen muß. Schon seit einiger Zeit stellt Schkopau übrigens in großem Ausmaße Kaltkautschuk (Cold Rubber) her – ähnlich wie dies auch in den Vereinigten Staaten geschieht, während das Schwesterwerk Hüls in Westdeutschland immer noch Warmkautschuk fabriziert. Das Buch ist außerordentlich umfassend und flüssig geschrieben. Druck und Ausstattung sind gut, so daß dieses Buch jedem Wissenschaftler und Technologen der Kautschuk- und Kunststoffindustrie wärmstens empfohlen werden kann. – Im ersten Teil (Herstellung von Buna und Eigenschaften) wird nach einem kurzen geschichtlichen Überblick auf die großtechnische Herstellung der zwei Buna-Sorten, des Styrol- und des Acrylnitril-Bunas, eingegangen. Darnach folgen die Eigenschaften der unverarbeiteten Buna-Elastomeren, während in einem zweiten Teil die Untersuchungsmethoden für Buna behandelt werden. Dieselben sind speziell für den in der Kautschukindustrie tätigen Analytiker interessant, geben sie doch Methoden an, welche zur Bestimmung des polymeren Butadiens, des mischpolymerisierten Styrols und des Acrylnitrils usw. dienen. Über die physikalisch-mechanischen Untersuchungen wird nicht viel Neues berichtet, da sich dieselben naturgemäß nicht grundsätzlich von denjenigen, welche für den Naturkautschuk gebraucht werden, unterscheiden. Im letzten und dritten Teil behandeln die Verfasser gemeinsam die Buna-Mischungen und ihre Vulkanisate, wobei Mischungsbestandteile, wie Ruß, Beschleuniger und Alterungsschutzmittel, bevorzugt werden, welche in Ostdeutschland erhältlich sind. – Es ist zu wünschen, daß bei einer neuerlichen Auflage einige sinnstörende Druckfehler ausgemerzt werden. R. HERZOG

Chemical Specificity in Biological Interactions. Herausgegeben von F. R. N. GURD. XV + 234 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 6.00. – Der vorliegende Band enthält als Nr. III der *Memoirs of the University Laboratory of Physical Chemistry Related to Medecin and Public Health, Harvard University, Boston, Mass. U.S.A.* die Veröffentlichung einer weiteren Reihe von Seminarvorträgen, die im Februar-März 1952 noch unter der Leitung Professor E. J. COHNS durchgeführt und später für die Veröffentlichung redigiert wurden. Die Herausgabe des im Herbst 1953 druckbereiten Werkes verzögerte sich durch Professor COHNS Tod und erfolgte durch einen seiner Mitarbeiter im Juli 1954. – Die elf von verschiedensten Spezialisten bearbeiteten Kapitel dieses Bandes stehen unter sich in ebenso lockerem Zusammenhang wie der Inhalt des ganzen Bandes zu dem der beiden vorhergehenden (I: *Enzymes and Enzyme Systems*, 1951, und II: *Blood Cells and Plasma Proteins*, 1954). – Allgemeine Probleme der Metall-Komplex-Bildung sind umrissen (G. SCHWARZENBACH sowie CH. D. CORYELL). Besondere Berücksichtigung finden die spezifischen Beziehungen kleiner Moleküle und Metalle zu Proteinen (G. SCATCHARD, U. L. HUGHES, F. R. N. GURD, P. E. WILCOX, ferner J. SCHUBERT sowie E. J. COHN). Schließlich befassen sich weitere

Arbeiten mit neueren Forschungsergebnissen aus dem Gebiete der Steroide (R.B.TURNER und T.F.GALLAGHER), der Hypophysenhinterlappenhormone (V. DE VIGNEAUD) und der Ribonukleinsäuren (W.E.COHN). – Der Mangel der Einheitlichkeit wird jedoch mehr als aufgehoben durch den Vorteil, daß auf gedrängtem Raume zum Teil zum ersten Male zusammenfassende Referate über spezielle und speziellste Gebiete der modernen Biochemie geboten werden. Die Literatur neueren Datums ist bis zur Drucklegung mitberücksichtigt. Außerdem sind manche unpublizierte Ergebnisse erstmals mitgeteilt. Die Arbeiten werden vor allem dem Spezialisten, der sich über eines der behandelten Themen einführend unterrichten will, einen allgemeinen Überblick verschaffen und den Vorstoß zur Originalliteratur erleichtern. P. KISTLER

Biological Applications of Freezing and Drying. Von R.J.C. HARRIS. XII + 415 Seiten, Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 10.00. – Die Konservierung von biologischen Säften, Lebensmitteln, Organen und Mikroorganismen durch Einfrieren oder Trocknen im gefrorenen Zustand ist seit dem Zweiten Weltkrieg stark entwickelt worden und hat in der Forschung und Industrie eine vielseitige Anwendung gefunden. Durch Einfrieren auf tiefe Temperaturen gelingt es, Organteile ohne Einbuße ihrer biochemischen Aktivität zu konservieren und Mikroorganismen über Jahre lebensfähig zu erhalten. Eine für die Viehzucht wichtige Anwendung ist die Konservierung von Rindersperma bis zu einem Jahr, ohne daß seine Fähigkeit zu befruchten verlorengeht. Nachdem SHACKELL bereits 1909 Organteile im gefrorenen Zustand getrocknet hat, haben FLOSDORF und MUDD 1935 menschliches Blutplasma bei tiefen Temperaturen getrocknet und das «Gefriertrocknen» praktisch eingeführt. Die große Nachfrage nach Blutersatzmitteln während des Krieges förderte rasch die industrielle Herstellung von Trockenplasma. Das FLOSDORF-Verfahren wurde bald zur Herstellung haltbarer Trockenpräparate von Antibiotika und zahlreicher anderer empfindlicher Stoffe verwendet. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Herstellung histologischer Präparate. – Das Buch von HARRIS, an welchem namhafte Fachleute mitgearbeitet haben, gibt eine gute Übersicht über die wissenschaftlichen Erkenntnisse des Einfrierens und der Gefriertrocknung von biologischem Material. Nach allgemeinen Kapiteln über den Einfluß der Kälte auf Gewebe und Zellen und die Prinzipien der Gefriertrocknung sind die hauptsächlichsten Anwendungsgebiete der Gefriertrocknung im einzelnen behandelt, ohne daß auf technische Details der industriellen Durchführung eingegangen wird. Der Konservierung von Viren, Bakterien und Geweben sind einige Kapitel gewidmet. Jeder Abschnitt ist mit einem ausführlichen Literaturregister versehen. Das Buch ist eine vorzügliche Zusammenfassung der Erfahrungen der Gefriertechnik und Gefriertrocknung von biologischem Material, die weit in der Literatur verstreut und schwer zugänglich sind. P. VON TAVEL

New Instrumental Methods in Electrochemistry. Von P. DELAHAY. XVII + 437 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 11.50. – Bis vor zwei Jahrzehnten waren unter den elektro-analytischen Methoden neben der Elektrogravimetrie nur konduktometrische und potentiometrische Methoden gebräuchlich, sei es zur Endpunktsbestimmung bei Titrationen oder zur unmittelbaren Konzentrationsbestimmung. Allerdings hatte HEYROVSKY schon 1922 als weitere Methode die Polarographie erfunden, doch vermochte sich diese erst im Laufe der dreißiger Jahre durchzusetzen. Seither ist die Entwicklung gewaltig in die Breite gegangen. Die Polarographie präsentiert sich heute als ein durch Vorgabe der Spannung und tropfende Quecksilberelektrode gekennzeichneter Spezialfall aus einem größeren Gebiete, dem der Voltametrie. An Stelle der konstanten Spannung wird auch periodisch sich ändernde verwendet, wie bei der oszillographischen Polarographie, an Stelle der tropfenden Elektrode punktförmige, rotierende oder vibrierende, oder auch stationäre Elektroden. Die Voltametrie wird benützt zur Endpunktsbestimmung wie bei der amperometrischen Titration. Es kann auch ein konstanter Strom vorgegeben und die zeitliche Änderung der Spannung registriert werden, wie bei der transitometrischen Methode. Damit sind aber erst einige der möglichen Varianten der Voltametrie erwähnt. Eine umfassende Diskussion bringt der erste Teil des Buches von DELAHAY. – In ähnlicher Weise hat sich auch die Conlometrie, die früher in erster Linie zur Messung von Elektrizitätsmengen, jetzt aber auch zu analytischen Zwecken herangezogen wird, entwickelt. Ihr ist der zweite Teil gewidmet. – Konduktometrische Messungen wurden früher mit niederfrequentem Wechselstrom durchgeführt. Neuerdings sind Hochfrequenzmethoden dazugekommen, die sich unter anderem dadurch auszeichnen, daß die Elektroden nicht mehr in die zu untersuchende Lösung eingetaucht werden müssen, sondern außen an die Gefäßwand angelegt werden können. Eine moderne Beschreibung gibt REILLEY im dritten Teil. – Die in den ersten drei Teilen in ihren Grundlagen erläuterten Methoden sind größtenteils erst ermöglicht oder mindestens praktisch ohne allzugroßen Aufwand an Mühe und Zeit realisierbar geworden durch die Fortschritte in apparativer Hinsicht, die daher in einem vierten Teil von DELAHAY erläutert werden. – Das Buch gibt den Stand der Dinge zu Beginn des Jahres 1954 wieder. Wenn seither schon wieder neue Methoden ersonnen wurden (z.B. Polarisationstitration, U. F. FRANCK, *Z. Elektrochem. 58* [1954] 348), so betont dies nur, wie aktuell heute das Gebiet ist. Analytiker und Elektrochemiker werden dem Autor dankbar sein, daß er Grundlagen und experimentelle Ausgestaltung, bisher Erreichtes und in den einzelnen Methoden noch schlummernde Möglichkeiten so klar und einfach und reichlich mit Zitaten dokumentiert, dargelegt hat. K. HUBER

Physical Chemistry. Von A. J. RUTGERS. XIX + 804 Seiten. Interscience Publishers, Inc., London 1954. Gebunden 58 s. – Die physikalische Chemie ist weder gegen die Chemie noch gegen die Physik scharf abgegrenzt. Dem Autor eines Werkes über physikalische Chemie bleibt daher in der Darstellung ein erheblicher Spielraum. In dem vorliegenden Buch kommt hinsichtlich der Stoffauswahl besonders auch die physikalische Seite des Gebietes stark zum Ausdruck. Neben der Behandlung der Zustandsgleichungen der Gase, der elektrischen und optischen Eigenschaften der Molekeln, der festen Körper, der spezifischen Wärmen und der Thermochemie, der Hauptsätze der Thermodynamik und der daraus sich ergebenden Folgerungen, der Theorie der Lösungen und Mischungen und der Reaktionskinetik findet der Leser gewichtige Kapitel über die Atommodelle, über Quantentheorie und Wellenmechanik, über Bandenspektren und die chemische Bindung, über die Berechnung thermodynamischer Größen mit Hilfe der statistischen Mechanik und schließlich über den Atomkern. Das Buch beginnt mit der Zustandsgleichung idealer Gase und endigt mit «a few words of welcome to the youngest members in the family of elementary particles, the mesons». Ein Anhang, verfaßt von ALFREY TURNER jun., bringt einige Ausschnitte aus der physikalischen Chemie der Hochpolymeren. – Auch hinsichtlich der Denkweise nähert sich das Buch dem physikalischen Standpunkt. – Die Formelsprache steht stärker im Vordergrund als in andern, vergleichbaren Werken. Dies stellt Anforderungen an das mathematische Rüstzeug des Lesers, die nicht bei allen Chemikern erfüllt sein werden. Das Studium des Stoffes wird indessen erleichtert und packend gestaltet, indem der Autor den Leser bei jedem Teilgebiet die historische Entwicklung miterleben läßt und ihn durch sie zum heutigen Stand der Erkenntnisse führt. – Wie bei jedem Werk, sind auch hier Stellen zu finden, wo man nörgeln könnte. So etwa, wenn bei der Besprechung der festen Körper die Auffassung vertreten wird, amorphe Stoffe seien Flüssigkeiten extrem hoher Viskosität; oder wenn bei der Besprechung der Adsorption nur die Gleichungen von FREUNDLICH und LANGMUIR erwähnt werden, während doch die Forschung eine differenziertere Vorstellung dieser Vorgänge erarbeitet hat und sie zur experimentellen Bestimmung der Oberflächengröße auch anwendet. Doch dürften solche Einzelheiten den Wert des Buches kaum beeinträchtigen, und man muß den Autor zu seinem sehr anregenden Werk beglückwünschen, das namentlich für Vorgerücktere von großem Nutzen sein wird. K. HUBER

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. VI. Von W. G. FRANKENBURG, V.I. KOMAREWSKI und E.K. RIDEAL. XIII + 467 Seiten, Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 10.50. – Im neuesten Band des jährlich erscheinenden Werks werden wie in seinen Vorgängern auf Grund der neuesten Literatur übersichtliche Darstellungen der Entwicklung der Forschung über die Katalyse und verwandte Gebiete gegeben. Die letzteren betreffen vor allem die Adsorption an Grenzflächen von Flüssigkeiten und festen Stoffen. Eine eingehende Darstellung erfahren die Beziehungen zwischen Chemisorption und Katalyse. Die für die Forschung wesentlichen Meßmethoden bei katalytischen Arbeiten werden im Zusammenhang behandelt. Als praktische Anwendungen der Katalyse werden diesmal vor allem solche aus der Erdölverarbeitung berücksichtigt. Von Fachleuten dieser Industrie stammen Abhandlungen über die Isomerisierung von aliphatischen und naphtenischen Kohlenwasserstoffen und besonders ausführlich über die Technik der wichtigsten Krackprozesse und die dabei verwendeten Katalysatoren. Die ausführlichen Literaturverzeichnisse und das sorgfältig bearbeitete Sachregister machen das Werk zu einem wertvollen Hilfsmittel für jeden in Forschung oder Praxis mit Problemen der Katalyse und der Adsorption in Berührung kommenden Chemiker. A. BIELER

Chemische Verfahrenstechnik, Band II. Von A. G. KASSATKIN. 478 Seiten. VEB Verlag Technik, Berlin 1954. Gebunden DM 16.–. – Über das aus dem Russischen in das Deutsche übersetzte Werk ist an dieser

Stelle (Chimia *8* [1954] 289) bereits anläßlich des Erscheinens des ersten Bandes referiert worden. Mit dem nun vorliegenden zweiten Band des Lehrbuches ist das Werk abgeschlossen, welches als einziges deutschsprachiges dieser Art bei relativ geringem Umfang reichhaltigen Stoff bietet. Der neue Band enthält als Hauptteile die Diffusionsprozesse, die thermodynamischen Prozesse II (als Fortsetzung des entsprechenden Kapitels im ersten Band) und die mechanischen Prozesse. Unter den ersteren werden die Einheitsoperationen der Trocknung, Destillation und Extraktion eingehend behandelt, während der thermodynamische Teil die miteinander zusammenhängenden Vorgänge der Kompression, Kälteerzeugung und Gasverflüssigung enthält. Als mechanische Prozesse werden nebst dem Zerkleinern auch das Sieben und das Dosieren fester Stoffe berücksichtigt. Das wiederum fast ausschließlich russische Publikationen berücksichtigende Literaturverzeichnis und ein Sachregister für beide Bände schließen das Werk ab. A. Bieler

Chemical Pathways of Metabolism. Herausgegeben von D. M. Greenberg. Vol. I und II. XI + 460 und X + 383 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 11.00 und 9.50. – Diese Neuerscheinung stellt eine zusammenfassende Übersicht über die chemischen Veränderungen und Mechanismen dar, die im biologischen Auf- und Abbau der verschiedensten Substanzen eine Rolle spielen. Die in der Fachliteratur verstreuten Resultate werden m. W. hier zum erstenmal in Buchform zusammengestellt, geordnet und von bekannten Spezialisten der verschiedenen Fachgebiete in kritischer Würdigung verarbeitet. Der erste Band umfaßt, neben zwei einleitenden Kapiteln allgemeinen Inhalts über freie Energie (Pardee) und über Enzyme in Reaktionsketten des intermediären Stoffwechsels (Green) die folgenden Abschnitte: Zuckerabbau (Stumpf), Zitronensäurezyklus (Krebs), andere Wege im Kohlenhydrat-Stoffwechsel (S. S. Cohen), Biosynthese der Saccharide (Hassid), Fett-Stoffwechsel und und Acetessigsäure-Bildung (Chaikoff und Brown jun.), Sterin- und Steroid-Stoffwechsel (Fukushima und Rosenfeld). Im zweiten Band werden behandelt: Aminosäurestickstoff (P. P. Cohen), Aminosäurekohlenstoff (Greenberg), synthetische Prozesse, bei denen Aminosäuren mitwirken (Greenberg), Schwefelverbindungen (Greenberg), enzymatische Synthese von Peptidbindungen (Bonsook), Purine und Pyrimidine (Schulman), Nucleotide und Nucleoside (Heppel), Häm und Chlorophyll (Granick). Zu den einzelnen Kapiteln gehören zwischen 80 und 300, durchschnittlich etwa 180 Literaturangaben, die teilweise bis ins Erscheinungsjahr reichen. Auf etwa 750 Seiten Text ist den Verfassern, zu denen auch der Herausgeber gehört, eine umfassende Darstellung des weiten Gebiets gelungen. Ausstattung und Druck sind vorzüglich. R. Borth

Recent Progress in Hormone Research, Vol. 10. Herausgegeben von G. Pincus. VIII + 511 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 9.80. – Die Berichte über die Jahrestagungen der «Laurentian Hormone Conference» sind dem Endokrinologen längst zur unentbehrlichen Informationsquelle geworden und bedürfen keiner Empfehlung mehr. Der vorliegende zehnte Band stellt die bewährte glückliche Mischung aus exakten Versuchsprotokollen und spontaner lebhafter Diskussion dar, und der Referent darf sich auf eine kurze Inhaltsübersicht beschränken. Zu sechs Hauptthemen wurden vierzehn Vorträge gehalten und eingehend besprochen: I. *Hormonale Beziehungen im Nervensystem:* Zentralnervensystem und Eosinopenie, Stoffwechsel des Gehirns und Nebennierenrindenphysiologie, Wirkung von Hormonen auf die Erregbarkeit (Elektroschock) und den Elektrolytstoffwechsel des Gehirns. II. *Schilddrüse:* Trijodthyronin und Physiologie der Schilddrüse, Stoffwechselwirkungen der Schilddrüsenhormone *in vitro.* III. *Vergleichende Endokrinologie:* Endokrine Mechanismen bei Insekten, Hormone aus sezernierenden Nervenzellen. IV. *Proteinhormone:* Herstellung und Chemie von kristallinem Insulin, Chemie der Corticotrophine. V. *Hormonwirkungen im Blut und auf blutbildende Organe:* Endokrine Faktoren und Lymphtumoren bei Mäusen, Endokrine Wirkungen auf die Formelemente des Blutes und auf blutbildende Organe. VI. *Klinische Endokrinologie:* Ovarialfunktion und Schwangerschaft, Untersuchungen über Elektrolyt- und Wasserhaushalt, Vergleich zwischen «*stress*»- und ACTH-Wirkung auf Steroidausscheidung und Stoffwechsel. R. Borth

Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 21: *Wesen und Bedeutung der Siliciumchemie,* von R. Schwarz / *Fortschritte in der Synthese der Kohlenstoffverbindungen,* von K. Alder. 62 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1954. Broschiert DM 5.20. – Die im vorliegenden Heft veröffentlichten beiden Vorträge geben eine Übersicht über den heutigen Stand der Forschung in der Siliciumchemie und über neuere Synthesen von Kohlenstoffverbindungen im allgemeinen und mit besonderer Berücksichtigung der Steroide, des Camphers, des Cantharidins und der Dien-Synthese. A. Bieler

Kunststoffe – Plastics. Herausgeber: M. Lüthi. 148 Seiten. Vogt-Schild AG., Solothurn 1954/55. – Das graphisch vortrefflich ausgestattete und illustrierte Heft bringt nach einer Einführung über die Entwicklung der Kunststoffe von Prof. Dr. H. Hopff (Zürich) mehrere von Fachleuten verfaßte Artikel über die Bedeutung und Verwendung der Kunststoffe in den verschiedenen Industriezweigen. A. Bieler

La lutte contre la corrosion dans les industries chimique et pétrochimique aux USA. 151 Seiten. OECE-Verlag, Paris 1954. Broschiert ffFr. 420.–. – Anläßlich seiner im Dezember 1952 abgehaltenen 22. Session beschloß das Komitee für Chemie der OECE, eine Mission nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika zu entsenden, um die Verfahren zur Verhütung der Korrosion in der chemischen Industrie zu studieren, besonders solche, die in Europa noch wenig bekannt sind. Die Mission, in der verschiedene europäische Länder vertreten waren (die Schweiz nahm nicht daran teil), besuchte in den Monaten Juni und Juli 1953 gegen vierzig Forschungsstätten und industrielle Unternehmen in den USA. Der nun vorliegende Bericht umfaßt die drei Hauptabschnitte: Exposé théoretique, Technique de protection, Matériaux anti-corrosifs et résistant à la chaleur. Es folgen Schlußfolgerungen und Vorschläge. Der Bericht läßt erkennen, daß man die Tragweite des Korrosionsproblems in den USA besser erfaßt als bisher in Europa und ausgedehnte Forschungen zur Korrosionsverhütung durchgeführt wurden und noch im Gange sind. Dies überrascht nicht, wenn man bedenkt, daß die Korrosionsschäden auf Grund sorgfältiger Statistiken auf fünf bis sechs Milliarden Dollar jährlich geschätzt werden. Im besonderen kennt man in den USA den Korrosionsingenieur (ein in Europa noch seltener Beruf), der in großen Betrieben weitgehende Kompetenzen besitzt, in kleinen Betrieben aber, die für das Problem nicht immer aufgeschlossen sind, bisweilen eher als störend empfunden wird. Bezüglich Einzelheiten des aufschlußreichen Berichtes muß auf das Original verwiesen werden. H. Mohler

Chemische Technologie. Sammelwerk in fünf Bänden. Herausgegeben von K. Winnacker und E. Weingaertner. Band 4: 1191 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1954. Gebunden DM 95.50. – Der 4. Band des Handbuches bringt als Fortsetzung von Band 3 (Chimia *6* [1952] 70) den zweiten Teil der organisch-chemischen Technik. Der erste Abschnitt behandelt die aromatischen Zwischenprodukte, wobei im besonderen die grundlegenden Verfahren und die Herstellung der technisch wichtigen Verbindungen des Benzols und seiner Homologen behandelt werden. Es folgen Abschnitte über organische Farbstoffe, Anwendung und Eigenschaften der Teerfarbstoffe, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe und das Bleichen, Explosivstoffe, Terpene und Campher, Fabrikation von photographischem Material, Lederherstellung, Kunststoffe, Kautschuk, Silikone, Lackrohstoffe, Nahrungs- und Genußmittel, Stärke und Stärkederivate, Zuckerfabrikation, Schädlingsbekämpfungsmittel und Arzneimittel. Da Band 5 früher erschienen ist (Chimia *7* [1953] 267), liegt nun das Werk, das das Gesamtgebiet der anorganischen und organischen chemischen Technik einschließlich der Metalle in abgeschlossenen Einzeldarstellungen anschaulich und auf dem modernsten Stand schildert, abgeschlossen vor. Die einzelnen Kapitel wurden von führenden Fachleuten aus der Industrie verfaßt, die ihr Arbeitsgebiet mit seinen geschichtlichen, wirtschaftlichen, theoretischen und technischen Grundlagen beschreiben. Die Darstellungen stützen sich auf zahlreiche Tabellen, Betriebsschemata sowie Abbildungen und berücksichtigen den neuesten Stand von Technik und Forschung. Ausführliche Literaturhinweise ermöglichen die Orientierung auf Spezialgebieten. Drucktechnisch sind die Einzelbände sehr gut ausgestattet. H. Mohler

Physical Methods of Organic Chemistry. Herausgegeben von A. Weissberger. Part III: S. 2097–2530. Interscience Publishers, New York und London 1954. Gebunden $ 8.50. – Teile I und II des von A. Weissberger unter Mitarbeit zahlreicher Spezialisten herausgegebenen Werkes wurden früher besprochen (Chimia *4* [1950] 37), unter Betonung der großen Bedeutung des Werkes für den experimentierenden Chemiker, Physikochemiker und Biologen. Der vorliegende dritte Teil ergänzt die beiden ersten Teile durch sechs Kapitel mit Themen, die in beiden ersten Teilen nicht behandelt oder nur kurz berührt wurden und fünf ergänzenden Kapiteln. Diese Kapitel sind: Electron Microscopy, Microscopy, Microspectroscopy, Measurement of Streaming Birefringence, Measurement of Dielectric Constant and Loss, Radio-Frequency Spectroscopy, Neutron Diffraction, Viscosity of Dilute Polymer Solutions, Determination of Crystal Structure of Organic Compounds by X-Ray Difraction, Electron Difraction by the Sector-Microphotometer Methods, Determination of Magnetic Susceptibility, Determination of Radioactivity by Scintillation Counting. H. Mohler

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Handbuch der mikrochemischen Methoden. Herausgegeben von F. Hecht und M. K. Zacherl. Band 1: *Organisch-präparative und mikroskopische Methoden*, Teil 1: *Präparative Mikromethoden in der organischen Chemie.* Von H. Lieb und W. Schöniger. / *Mikroskopische Methoden.* Von L. Kofler und Adelheid Kofler. VI + 236 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1954. Gebunden Fr. 48.60, bei Abnahme des gesamten Werkes Fr. 38.90.

Glutathione. Proceedings of the Symposium Held at Ridgefield, Connecticut, November, 1953. Von S. Colowick, A. Lazarow, E. Racker, D. R. Schwarz, E. Stadtman und H. Waelsch. X + 341 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 7.50.

L'Industrie Chimique en Europe. Herausgegeben von der OECE (Organisation Européenne de Coopération Économique). 162 Seiten. Paris 1954. Broschiert Fr. 450.–.

Wörterbuch der physiologischen Chemie. Von H. Dyckerhoff. 175 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1955. Gebunden DM 18.50.

Organic Reactions, Vol. VIII. Herausgegeben von R. Adams *et al.* VIII + 437 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.00.

Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. Von H. Fischer. (Reine und angewandte Chemie in Einzeldarstellungen, 12. Band.) XII + 717 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 72.–.

Untersuchungen über die thermische Zündung von explosiblen Azetylenzersetzungen in Kapillaren. Von P. Hölemann, R. Hasselmann und G. Dix. (Nr. 102 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen.) 30 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1954. Geheftet DM 8.60.

Untersuchungen über die Löslichkeit von Azetylen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Von P. Hölemann und R. Hasselmann. (Nr. 109 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen.) 27 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1954. Geheftet DM 8.30.

Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und Spektroskopie, 3. Band, 1. Hälfte: *Tabellen.* Von H. Zeise. XI + 311 Seiten. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1954. Gebunden DM 20.–.

Fluorine Chemistry, Vol. II. Herausgegeben von J. H. Simons. X + 565 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 13.50.

Chemical Process Principles, Part 1: *Material and Energy Balances.* 2. Auflage. Von O. A. Hougen, K. M. Watson und R. A. Ragatz. XXV + 504 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 8.50.

Introduction to Theoretical Organic Chemistry. Von P. H. Hermans. XII + 507 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1954. Gebunden hfl. 20.–.

Alters- und Hinterlassenenversicherung, Praktisches Handbuch. Von F. L. Gerber. VIII + 449 Seiten mit Griffregister. Fidus-Verlag GmbH., Genf 1954. Gebunden Fr. 30.–.

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Herausgegeben von W. Foerst. 3., völlig neu gestaltete Auflage. 5. Band. XI + 854 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1954. Gebunden DM 108.–.

Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben. Von A. Eucken und R. Suhrmann. 4. Auflage. XII + 329 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1954. Gebunden DM 15.–.

Chemie und Technik der Vitamine. Von H. Vogel. 3. Auflage. Bearbeitet von H. Knoblauch. 2. Band: *Die wasserlöslichen Vitamine.* 3. Lieferung. VII + 183 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1955. Broschiert DM 30.–.

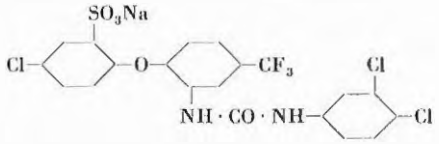
Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schädlingsbekämpfungsmittel

1. Fluorhaltige Mittel

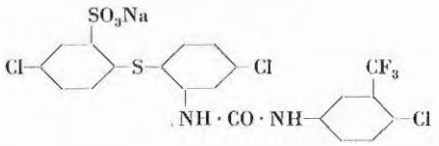
Variopat AG., Basel:

300283 (50). Kondensationsprodukt der Formel:



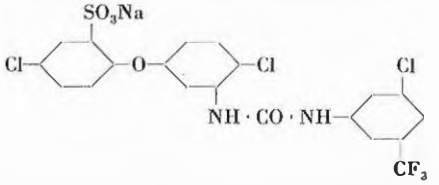
Man läßt 3,4-Dichloranilin mit einem Halogenkohlensäurederivat reagieren und setzt das erhaltene reaktionsfähige Carbaminsäurederivat mit 4-Chlor-4'-trifluormethyl-2'-amino-1,1'-diphenyläther-2-sulfonsaurem Natrium um. Mottenschutzmittel.

299707 (50). Kondensationsprodukt der Formel:



Durch Sulfonierung des entsprechenden Ausgangsstoffes. Mottenschutzmittel.

299708 (50). Kondensationsprodukt der Formel:

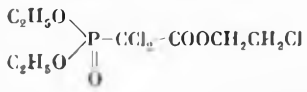


Durch Chlorierung von N-*m*-Trifluormethyl-phenyl-N'-2-(2'-sulfo-4'-chlorphenoxy)-phenylharnstoff. Mottenschutzmittel.

2. Andere Mittel

Ciba AG., Basel:

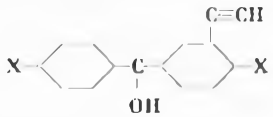
300840 (51). Verbindung der Formel:



Durch Umsetzung von Triäthylphosphit mit Trichloressigsäure-(β-chloräthyl)-ester. Kontaktinsektizid mit systemischer Wirkung.

J. R. Geigy AG., Basel:

300839 (51). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin X ein Halogenatom bedeutet.

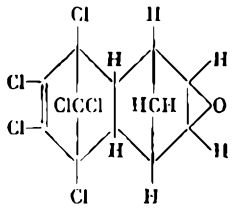
298790 (51). 2,4-Dichlor-phenoxyäthylen-oxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid. Man führt Oxyäthyl-2,4-dichlorphenyläther mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff in den 2,4-Dichlor-phenoxyäthyl-chlormethyläther über und läßt diese Verbindung auf Triphenylphosphin einwirken.

Wacker-Chemie GmbH., München:

300284 (P 50). Gewinnung von Gamma-Hexachlorcyclohexan aus einem Isomerengemisch. Die Gamma- und die Alpha-Verbindung werden mittels einer Hilfsflüssigkeit abdestilliert und aus dem Destillat die kristallin sich abscheidende Alpha-Verbindung abgetrennt.

Arvey Corporation, Chicago:

299283 (P 50). β-6,7-Epoxy-hexachlortetracyclododecen mit folgender ebener Strukturformel:



Man unterwirft β-Hexachlortetracyclododecendien der Oxydation mit einer Perverbindung.

Dr. Gustav Eduard Utzinger, Basel:

302083 (51). 4,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1)-diäthylamid. Durch Umsetzung von Acetessigsäurediäthylamid mit Mesityloxyd. Aktivator für Insektizide.

302082 (51). α-(o-Chlorbenzyl)-acetessigsäurediäthylamid. Durch Umsetzung von Acetessigsäurediäthylamid mit einem reaktionsfähigen Ester des o-Chlorbenzylalkohols. Insektenabwehrmittel.

Textilveredlung

1. Optische Bleichmittel

Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main-Fechenheim:

301408 (P 50). Man führt o,o'-Dioxybenzidin in das Bisoxazol über und sulfoniert dieses, wobei zwei Sulfogruppen in das Molekül eingeführt werden.

J. R. Geigy AG., Basel:

302533 (51). 2-Styryl-(4'')-(naphto-1',2' : 4,5)-1,2,3-triazol-2'',6'-disulfosäure. Durch Kupplung von diazotierter 4-Aminostilben-2-sulfonsäure mit 2-Aminonaphtalin-6-sulfonsäure zum o-Aminoazofarbstoff und Oxydation des letzteren. Verleiht Cellulosefasern eine reine, blaustichige Weißtönung von guter Chlorechtheit.

Sandoz AG., Basel:

300908 (51). Aufhellungsmittel, enthaltend 4-Methyl-7-diäthylaminocumarin und eine feste, saure, wasserlösliche Verbindung, die sich von einer starken anorganischen Säure ableitet.

2. Andere Mittel

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen am Rhein:

300315 (P 50). Mittel zur Erhöhung der Knitterfestigkeit von Textilfasern, enthaltend eine Verbindung, die eine an Stickstoff gebundene Methylolgruppe enthält, und eine in Wasser leicht verteilbare hochmolekulare organische Base, die noch ein umsetzungsfähiges Wasserstoffatom enthält.

301414 (50). Pigmenthaltige Dispersion zum Färben und Bedrucken von Geweben, enthaltend hochmolekulare organische Stoffe mit reaktionsfähigen Gruppen sowie Verbindungen, die in der Wärme freie Polyisocyanate abspalten.

298482 (P 50). Dizinksalz der Oxymesthansulfinsäure. Durch Umsetzung des Na-Salzes der Oxymethansulfinsäure mit einem Zinksalz. Färbereihilfsmittel.

298483 (P 50). Monozinksalz der Oxymethansulfinsäure. Durch Umsetzung des wasserunlöslichen Dizinksalzes der Oxymethansulfinsäure mit schwefliger Säure. Färbereihilfsmittel.

Ciba AG., Basel:

301410 (51). Mittel zum Gleitend- und Geschmeidigmachen von Seide und künstlichen Fasern auf der Wirkmaschine, enthaltend Wasser, als Gleitmittel ein anionaktives Weichmachungsmittel für Textilfasern und eine höhersiedende, aber mit Wasserdämpfen flüchtige, mindestens teilweise wasserlösliche organische Verbindung zur Verzögerung der Verdunstung des Wassers.

301767 (54). Färbereihilfsmittel für synthetische Fasern, enthaltend ein Quellmittel für die Fasern und Türkischrotöl.

302505 (51). Farbstoffpräparat, enthaltend einen Direktfarbstoff, in welchem die Metalle Kupfer, Nickel oder Kobalt komplex an eine o-Oxy-o'-carboxyazogruppe gebunden sind, eine aliphatische α-Aminocarbonsäure und phosphorhaltige Anionen.

300313 (51). Mischung von Aldehydkondensationsprodukten. Durch Umsetzung von Guanylmelamin-hydrochloriden mit wässerigem Formaldehyd. Zur Verbesserung der Naßechtheiten von Färbungen und Drucken.

Friedrich Steinfels AG., Seifenfabrik Zürich, Zürich:

301409 (51). Quaternäre Ammoniumverbindung. Durch Umsetzung von Di(oxyäthyl)-dodecyloxyäthylamin mit Benzylbromid. Färbe-, Egalisier- und Avivagemittel.

General Aniline & Film Corporation, New York:

301411 (P 51). Farbstoffpräparat, enthaltend einen Küpenfarbstoff, ein kapillaraktives Mittel und als Stabilisierungsmittel einen Triester eines Trialkylolamins mit einer aliphatischen Carbonsäure, die wenigstens vier Kohlenstoffatome enthält.

Phrix-Werke AG., Hamburg:

300906 (P 50 und 51). Wässerige Lösung mehrwertiger Aldehyde zur Erhöhung der Knitterfestigkeit von Fasern und Geweben, durch Imprägnieren, enthaltend als Katalysator eine Säure, die mit der Fasersubstanz zu kondensieren vermag.

Hardman & Holden Limited, Manchester:

301407 (51). Herstellung der Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen durch Reduktion der Farbstoffe mit Thioharnstoffdioxyd.

A. Halter

Informations Informationen Notizie

Die *Schweizerische Chemische Gesellschaft* hält am Sonntag, den 27. Februar 1955, in Bern ihre traditionelle Wintersammlung ab.

III^mes Journées Internationales des Plastiques. Die «Société de Chimie Industrielle» veranstaltet vom 22. bis 26. März 1955 in Paris (Maison de la Chimie) eine Vortragstagung über das Thema «Kunststoffe».

Internationale Ausstellung von Einrichtungen der Erdölindustrie in Neapel. Diese findet anläßlich des Vierten Erdöl-Weltkongresses, zu dem sich vom 6. bis 15. Juni 1955 Vertreter der Erdölforschung, -industrie und -technik in Rom versammeln werden, im Rahmen der *Übersee-Ausstellung* in Neapel vom 5. bis 20. Juni statt.

XIV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie (Organische Chemie) vom 21. bis 27. Juli 1955 in Zürich. Die Organisatoren teilen das gesamte Vortragsprogramm in drei Sektionen auf: *Sektion 1:* Theoretische und physikalische organische Chemie. *Sektion 2:* Naturstoffe. *Sektion 3:* Synthetische, technische und analytische organische Chemie. Es sind fünf Hauptvorträge, außerdem neun Sektions-Hauptvorträge und wissenschaftliche Originalmitteilungen (Kurzvorträge von 10 bis 20 Minuten Dauer), nach Arbeitsgebieten in Gruppen zusammengefaßt, vorgesehen. Der Anmeldeschlußtermin für Vorträge ist auf den 15. Februar festgelegt. Über Einzelheiten gibt das Generalsekretariat des XIV. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie, Zürich 1, Auskunft.

Europäisches Treffen für chemische Technik. Dieses findet gleichzeitig mit der Achema XI (Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen) vom 14. bis 22. Mai 1955 in Frankfurt am Main statt. Es umfaßt die Kongresse und Tagungen führender technisch-wissenschaftlicher Vereinigungen (Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen; Gesellschaft Deutscher Chemiker; Dechema). Rund zwanzig Plenarvorträge und zahlreiche Einzelvorträge stehen auf dem Programm.

Auswanderung. Das Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit in Bern gibt monatlich ein unter diesem Titel erscheinendes Mitteilungsblatt heraus. Dieses informiert Auswanderungswillige durch sachkundige Berichte über die beruflichen Fortentwicklungsmöglichkeiten in den verschiedenen Ländern der Erde. Interessenten erhalten nähere Auskünfte durch das genannte Bundesamt, Sektion für Arbeitskraft und Auswanderung, Bern 3.

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

CHIMIA

Volumen 9 Fasc. 3 1955 Pag. 49–72

Chemie und Anwendung der Ionenaustauscher in Wissenschaft und Technik

Die Chemie der Ionenaustauscher hat in den letzten fünfzehn Jahren einen ungeahnten Aufschwung genommen. Nachrichten über neue Anwendungen derselben in Wissenschaft und Technik mehren sich ständig. Dieser Entwicklung Rechnung tragend, veranstaltete der Schweizerische Chemiker-Verband im Herbst des vergangenen Jahres in Lausanne eine stark besuchte Vortragstagung, an welcher vier eingeladene Referenten über den heutigen Stand dieses wichtigen Zweiges der Chemie Bericht erstatteten. Die Redaktion der *Chimia* erfüllt einen vielfach geäußerten Wunsch der Leserschaft, wenn sie die Lausanner Referate in dieser Zeitschrift vollinhaltlich zum Abdruck bringt und im vorliegenden Heft mit dem ersten Vortrag des Zyklus beginnt.

Redaktion

Über den Aufbau und die Wirkungsweise von Ionenaustauschern

Von Prof. Dr. H. Deuel und K. Hutschneker, dipl. sc. nat.

Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

1. Einleitung

«Corpora non agunt nisi soluta.» Auch die Ionenaustauscher gehorchen diesem alten Spruch nicht. Sie sind unlösliche Körper, die z. B. die in Abb. 1 skizzierten Reaktionen spielend zuwege bringen.

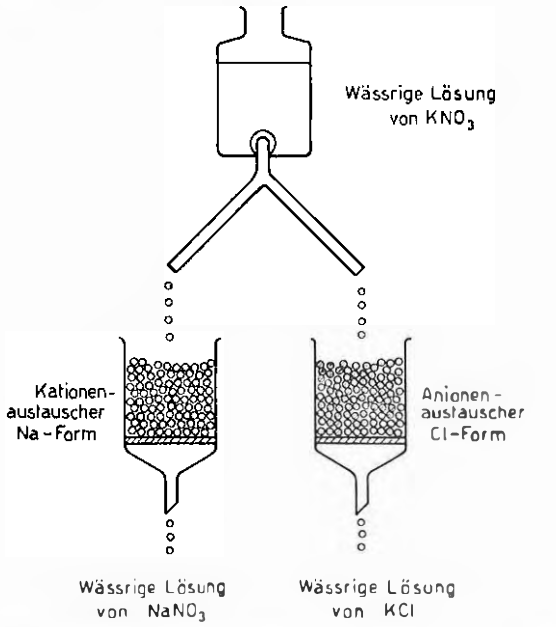


Abb. 1. Ionenaustauscher als unlösliche reaktionsfähige Stoffe

Läßt man eine wäßrige KNO_3-Lösung durch Schichten verschiedener gekörnter Ionenaustauscher fließen, so stellt man z. B. fest, daß im einen Fall eine wäßrige $NaNO_3$- und im anderen Fall eine wäßrige KCl-Lösung abfließt. Beim ersten Versuch handelt es sich um einen Kationenaustauscher, durch den in der Lösung eine Art von Kationen durch eine andere Art ersetzt wird. Beim zweiten Perkolationsversuch wird ein Anionenaustauscher verwendet. Die beschriebenen Vorgänge werden als Ionenaustauschreaktionen bezeichnet[1].

Ionenaustauscher haben sich im Laboratorium und in der Industrie als sehr brauchbar erwiesen. Der Ionenaustausch scheint allmählich zu einer üblichen Operation, wie etwa Destillation, Kristallisation oder Extraktion, zu werden. Für verschiedenste Zwecke lassen sich Ionenaustauscher verwenden, z. B.:

Ersatz unerwünschter Ionen durch erwünschte.
Partielle und totale Entionisierung.
Konzentrierung von Ionen.
Trennung von Ionen, selbst von nahe verwandten.
Trennung der Elektrolyte von den Nichtelektrolyten.
Chemische Reaktionen, vor allem Katalyse.
Bestimmung physikalisch-chemischer Konstanten.

[1] Zusammenfassungen usw.: F. C. Nachod (Editor), *Ion Exchange, Theory and Application*, New York 1949; R. Griessbach, *Austauschadsorbentien in der Lebensmittelindustrie*, Leipzig 1949; R. Kunin und R. J. Myers, *Ion Exchange Resins*, New York 1950; O. Samuelson, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry*, Stockholm/New York 1952. – R. Griessbach, *Z. Ver. disch. Chem.*, Beih. *31* (1939) 1; H. F. Walton, *J. Franklin Inst.* 232 (1941) 305; J. F. Duncan und B. A. J. Lister, *Quart. Rev.* (London) *2* (1948) 307; G. E. Boyd, *Annu. Rev. Physic. Chem.* 2 (1951) 309; E. Glueckauf, *Endeavour 10* (1951) 40; W. C. Bauman, R. E. Andersen und R. M. Wheaton, *Annu. Rev. Physic. Chem.* 3 (1952) 109; K. W. Pepper, *Trans. Plastics Inst. 20* (1952) 68; W. Juda, A. Marinsky und N. W. Rosenberg, *Annu. Rev. Physic. Chem. 4* (1953) 373; K. S. Spiegler, *J. Electrochem. Soc. 100* (1953) 303; R. A. Wells, *Quart. Rev.* (London) 7 (1953) 307; T. Pavolini und G. B. Asquini, *Chimica 8* (1953) 37; R. Kunin, *Chem. Eng. News 32* (1954) 3046; J. Schubert, *Annu. Rev. Physic. Chem. 5* (1954) 413. – R. Kunin, *Ind. Eng. Chem. 40* (1948) 41, *41* (1949) 55, *42* (1950) 65, *43* (1951) 102, *44* (1952) 79; *Anal. Chem. 21* (1949) 87, *22* (1950) 64, *23* (1951) 45, *24* (1952) 64; R. Kunin und F. X. McGarvey, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 89, *46* (1954) 118; *Anal. Chem.* 26 (1954) 104. – *Hb. Bodenlehre 8* (1931) 183; 1. Erg. (1939) 288; *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2769; *Ind. Eng. Chem. 41* (1949) 447; *Disc. Faraday Soc. 7* (1949); *J. Physic. Chem. 56* (1952) 92; *Z. Elektrochem. 57* (1953) 145; *Ann. N. Y. Acad. Sci. 57* (1953) 61; *Angew. Chem. 66* (1954) 274.

Der Ionenaustausch hat eine recht wechselvolle Geschichte[2]. Seit ungezählten Jahrmillionen sind Ionenaustauscher in der festen Erdkruste, im Boden und in den Organismen tätig. Schon seit vielen Jahrhunderten haben wohl Menschen beobachtet, daß sich in der Natur Prozesse abspielen, die wir heute als Ionenaustauschreaktionen ansprechen. Aber erst vor etwas mehr als hundert Jahren hat man klar erkannt (SPENCE[3], THOMPSON[4], WAY[5]), daß es im Boden unlösliche Stoffe gibt, die als Ionenaustauscher wirken. In der zweiten Hälfte des neunzehnten und besonders im ersten Drittel dieses Jahrhunderts haben vor allem Agrikultur- und Kolloidchemiker gründliche Untersuchungen an Ionenaustauschern durchgeführt[6]. Aber es war vorzugsweise eine Entdeckung, die die stürmische Entwicklung des Ionenaustausches einleitete. Vor gerade zwanzig Jahren fanden ADAMS und HOLMES[7] im «Chemical Research Laboratory» in Teddington, daß pulverisierte Grammophonplatten die Eigenschaften von Ionenaustauschern besitzen. Sie wiesen den Weg, auf dem durch bewußte chemische Synthese Kunstharz-Ionenaustauscher mit gewünschten Eigenschaften hergestellt werden können.

2. Aufbau von Ionenaustauschern

21. Allgemeines

Um ihre charakteristischen Wirkungen auf Elektrolyte zu entfalten, müssen die Ionenaustauscher unlöslich und selbst Elektrolyte sein. Sie sind aber Elektrolyte ganz besonderer Art.

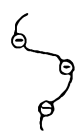
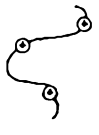
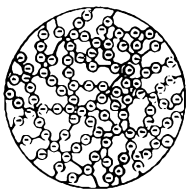
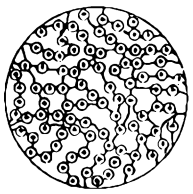
Elektrolyte sind aus Ionen aufgebaut, deren Größe, Form und Aufladung sehr verschieden sind. Bei sehr starker Vereinfachung kann man drei verschiedene Ionentypen unterscheiden (Tab. 1).

Die punktförmigen Ionen sind klein und ein- bis wenigwertig, die faden- und netzförmigen Polyionen (Polyelektrolyte) sind vielwertig. Die letzteren sind wegen ihrer Größe unlöslich und für Ionenaustauscher charakteristisch.

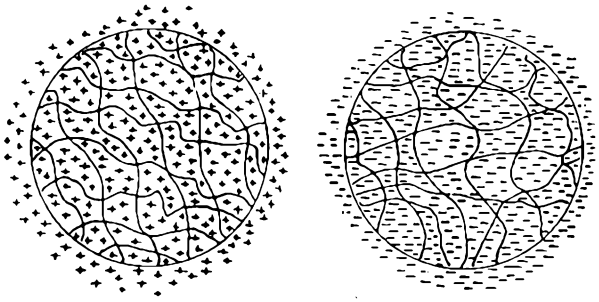
Die stark aufgeladenen netzförmigen Ionen der Ionenaustauscher sind – wie alle Ionen – natürlich nicht für sich allein existenzfähig. Zur Erfüllung des Gesetzes der Mikroneutralität muß noch eine äquivalente Menge an Ionen entgegengesetzter Ladung vorhanden sein.

Bei den Ionenaustauscherpartikeln sind am Netzwerk viele dissoziationsfähige Gruppen fest fixiert. Sitzen an diesem Maschenwerk saure Gruppen, so kann es negativ elektrisch aufgeladen sein; sitzen an ihm basische Gruppen, so kann es positiv aufgeladen sein. In Abb. 2[8] ist links ein negativ aufgeladenes Ionenaustauscherteilchen mit den zugehörigen Gegenkationen dargestellt. Außen und innen ist das Teilchen von einem Schwarm leichtbeweglicher Kationen umspült. Es handelt sich

Tab. 1. Ionentypen

Bezeichnung	schematischer Aufbau	
	Anion	Kation
punktförmiges Ion	⊖	⊕
fadenförmiges Polyion		
netzförmiges Polyion		

hier um ein Kationenaustauscherteilchen. Ein Anionenaustauscherteilchen (rechts in Abb. 2) ist andererseits positiv aufgeladen und zum Ladungsausgleich von Gegenanionen umspült.



Kationenaustauscher
Netzwerk negativ
Gegenkationen +

Anionenaustauscher
Netzwerk positiv
Gegenanionen –

Abb. 2. Kugelförmige Partikeln von Ionenaustauschern. Schematisch. Netzwerk selbst elektronenmikroskopisch nicht erkennbar

Die elektrostatischen Kräfte sorgen dafür, daß sich der Gegenionenschwarm nicht weit vom stark aufgeladenen Teilchen entfernen kann. So trägt eine Ionenaustauscherpartikel ihre Gegenionen stets mit sich herum. Ist die Partikel im Wasser suspendiert und sedimentiert, so werden die Gegenionen mitsedimentieren müssen. Selbstverständlich kann man die Gegenionen nicht bestimmten Ladungsstellen auf dem Ionenaustauscher zuordnen, sondern sie sind, wie sich mit radioaktiven Isotopen leicht nachweisen läßt, in ständiger Bewegung. Wegen dieser Beweglichkeit können sie eben durch andere Ionen gleichen Ladungssinnes beim Ionenaustauschprozeß ersetzt werden.

Die Ionenaustauscher besitzen meist riesige innere Oberflächen, z. B. 500 m² pro Gramm. Ihre Austauschkapazitäten liegen meist zwischen 0,5 und 10 Milliäquivalenten pro Gramm. Daher herrschen im Innern der Ionenaustauscher oft sehr hohe Ionenkonzentrationen, z. B. bis zu 10-normal. Die Netzwerke

[2] H. DEUEL und F. HOSTETTLER, *Experientia 6* (1950) 445.
[3] Siehe E. CATHCART, *J. Roy. Agric. Soc. Engl.* (2) *10* (1874) 519.
[4] H. S. THOMPSON, *ib. 11* (1850) 68.
[5] J. T. WAY, *ib. 11* (1850) 313, *13* (1852) 123, *15* (1855) 491.
[6] H. EICHHORN, *Pogg. Ann. Physik Chem. 105* (1858) 126; *Landw. Jb. 4* (1875) 1; J. LEMBERG, *Z. dtsch. geol. Ges. 22* (1870) 335, *28* (1876) 519; R. GANS, *Jb. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt 26* (1905) 179; G. WIEGNER, *J. Landwirtsch. 60* (1912) 111, 197.
[7] B. A. ADAMS und E. L. HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind. 54* (1935) 1 T.
[8] W. C. BAUMAN und J. EICHHORN, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2830.

der Ionenaustauscher können starr oder elastisch sein[9]. Wegen der hohen elektrischen Aufladung sind sie hydrophil und können neben Wasser auch andere polare Molekeln adsorbieren.

22. *Natürliche anorganische Ionenaustauscher*

In Tab. 2 sind einige natürliche anorganische Verbindungen, die als Ionenaustauscher wirken können, zusammengestellt[10].

Tab. 2 Einige natürliche anorganische Ionenaustauscher

Tonmineralien:	Illit
	Glaukonit
	Vermikulit
	Montmorillonit
	Kaolinit
	Halloysit
	Attapulgit
Zeolithmineralien:	Chabasit
	Sodalit
Ultramarin	
Amorphe Alumosilikate:	Allophanton
Apatit	

Es handelt sich hier vor allem um Silikate mit Kationenaustauschvermögen. Aber unter bestimmten Bedingungen – z. B. bei stark saurer Reaktion – können diese Materialien auch Anionen austauschen. Als typisches anionenaustauschendes Mineral sei der Apatit genannt, der eine besondere Selektivität für F^--Ionen zeigt.

Meist sind nur die äußeren, elektrisch aufgeladenen Oberflächen wirksam. Nur in wenigen Fällen besitzen anorganische Naturstoffe weitmaschige Kristallgitter, so daß auch innere Oberflächen am Ionenaustausch beteiligt sind. Dies gilt z. B. für Zeolithmineralien. Erwähnenswert ist vor allem auch der Montmorillonit, der interlamellar quellbar ist und bei dem die Kationen zwischen den Schichtebenen austauschbar sind.

Die anorganischen Ionenaustauscher sind im allgemeinen wenig widerstandsfähig gegen mechanische Beanspruchung und gegen Chemikalien, wie Säuren und Basen.

23. *Natürliche organische Ionenaustauscher*

In Tab. 3 sind einige natürliche organische Ionenaustauscher aufgezählt.

Es handelt sich hier vor allem um Eiweiße und Polysaccharide oder Materialien, die reich an diesen Verbindungen sind. Diese Ionenaustauscher werden bisher nur wenig und nur für Spezialzwecke verwendet. Teils sind

Tab. 3. Einige natürliche organische Ionenaustauscher

Polysaccharide	
	Alginsäure (–COOH)[11]
	Pektin (–COOH)[12]
	Carragheen ($-SO_3H$)[13]
	Kartoffelstärke ($-OPO_3H_2$)[14]
	Getreidestärke[15]
	Mehl[16]
	Cellulose (–COOH)[17]
	Holz[18]
	Papier[19]
	Stroh[20]
	Kunstseide[21]
Eiweiße (–COOH, $-NH_2$, –SH usw.)	
	Casein[22]
	Keratin, Wolle, Horn[23,24,25]
	Kollagen, Gelatine[25,26,27]
	Spongin[28]
Pflanzenzelle[29]	
Tierzelle[30]	
Humus des Bodens (–COOH, phenolische –OH)[31]	

[9] H. Pallmann, *Bodenkundl. Forsch. 6* (1938) 21.

[10] C. E. Marshall, *The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals*, New York 1949; W. P. Kelley, *Cation Exchange in Soils*, New York 1948; R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, New York 1953.

[11] Can. 426 457 (1945); Brit. 572 229 (1945); A. Wassermann, *Ann. Botany, N.S. 13* (1949) 79; I. L. Moncar und A. Wassermann, *Disc. Faraday Soc. 7* (1949) 118, *J. Chem. Soc. 1952*, 492, 500, 510; H. Specker und H. Hartkamp, *Naturwiss. 40* (1953) 410, *Z. anal. Chem. 140* (1953) 167; H. Specker, M. Kuchtner und H. Hartkamp, *ib. 141* (1953) 33.

[12] Brit. 641 918 (1950); H. Deuel, K. Hutschneker und J. Solms, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 172.

[13] E. T. Dewar und E. G. V. Percival, *J. Chem. Soc. 1947*, 1622.

[14] T. J. Schoch, *J. Amer. Chem. Soc. 64* (1942) 2954.

[15] F. Kiermeier, *Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 97* (1953) 271.

[16] F. Kiermeier, *Z. Unters. Lebensmittel 94* (1952) 221.

[17] P. Pascal und J. Hansot, *C. R. Acad. Sci. 195* (1932) 349; M. Lüdtke, *Biochem. Z. 285* (1936) 78; J. Gavoret, *C. R. Acad. Sci. 204* (1937) 1643; H. F. Church, *J. Soc. Chem. Ind. 66* (1947) 221; J. M. Lambert, *Ind. Eng. Chem. 42* (1950) 1394; O. Ant-Wuorinen, *State Inst. Techn. Res., Finland, Report 96* (1951), *Report 135* (1954); M. Guillot und P. Yuo, *C. R. Acad. Sci. 237* (1953) 804.

[18] B. A. Ripley-Duggan, *J. Appl. Chem. 2* (1952) 593, *New Zealand J. Sci. Technol. 34 B* (1952) 1, ref. in *Chem. Abstr. 47* (1953) 3080g.

[19] E. Broda und T. Schönfeld, *Mh. Chem. 81* (1950) 459; J. B. Schute, *Nature 171* (1953) 839.

[20] A. Roudier, *Bull. Ass. Techn. Ind. Papetière 1953*, 118.

[21] M. Lüdtke, *Angew. Chem. 35* (1935) 650.

[22] E. Graf, *Kolloid-Beih. 46* (1937) 229; F. Kiermeier, *Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 95* (1952) 85; W. Bradley und G. C. Easty, *J. Chem. Soc. 1951*, 499.

[23] P. Alexander und J. A. Kitchener, *Textile Res. J. 20* (1950) 203; J. Steinhardt und E. M. Zaiser, *J. Biol. Chem. 183* (1950) 789; R. F. Hudson und G. A. Schmeidler, *J. Physic. Coll. Chem. 55* (1951) 1120; W. Bradley und G. C. Easty, *J. Chem. Soc. 1951*, 499; B. Olofsson, *J. Soc. Dyers & Colourists 67* (1951) 57, *68* (1952) 506.

[24] Brit. 490 704 (1938); Austral. 103 437 (1938).

[25] Fr. 821 308 (1937).

[26] K. H. Gustavson, *Acta Chem. Scand. 6* (1952) 1443.

[27] N. S. Macdonald *et al.*, *Arch. Biochem. Biophys. 43* (1953) 118.

[28] S. Mattson, *Ann. Agric. Coll. Sweden 10* (1942) 56.

[29] J. F. Sutcliffe, *Sci. News 25* (1952) 52; R. Overstreet und L. Jacobson, *Annu. Rev. Plant Physiol. 3* (1952) 189.

[30] L. Bersin, *Naturwiss. 33* (1946) 108; *Z. Elektrochem. 57* (1953) 213.

[31] H. Zadmard, *Kolloid-Beih. 49* (1939) 315; W. Flaig, *Potassium, Symposium 1954*, 81.

Tab. 4. Einige Derivate hochpolymerer Naturstoffe mit Ionenaustauschercharakter

Kohle	oxydiert[33] sulfoniert[33] phosphoryliert[34] chloriert und aminiert[35] nitriert und reduziert[36]
Graphit	oxydiert[37]
Asphalt	sulfoniert[38] mit Alkali behandelt[39]
Pech	sulfoniert[40]
Saure Rückstände der Raffinierung von Petroleum[41] und Mineralölen[42]	eventuell zusätzliche Behandlung mit H_2SO_4 oder Furfurol[43]
Kautschuk	sulfoniert[44] mit Chininimin behandelt[45] chloriert und mit Pyridinbase versetzt[46]
Lignin	sulfoniert[47] zusätzlich mit Aldehyden, Amiden[48] usw.[49] behandelt
Tannin	mit Aldehyden vernetzt, Einführung von Sulfo- und Carboxylgruppen[50]
Torf	sulfoniert[40,51,52,53,54]
Humus	nitriert, reduziert[55]
Cellulose	Einführung verschiedener saurer und basischer Gruppen[56]
Stärke	Einführung saurer und basischer Gruppen[57]
Dextrin	sulfoniert[52,58]
Pektin	mit Formaldehyd vernetzt[59]
Carragheen	mit Epichlorhydrin vernetzt[59a]
Holz	sulfoniert[40,51,52,53,58]
Sägemehl	sulfoniert[54,60], phosphoryliert[60]
Holzkohle	sulfoniert[61,62]
Stroh	sulfoniert[54,58]
Papier	Einführung von Sulfo-, Carboxyl- und quaternären Ammoniumgruppen[63]
Kork	sulfoniert[40,58]
Samenschalen	sulfoniert[51]
Getreiderückstände	sulfoniert[61]
Cashew-Nußschalenextrakt usw.	sulfoniert[64]
Olivenkerne	sulfoniert[65]
Kaffeeschalen	sulfoniert[66]
Kaffee, gemahlen	mit Alkali behandelt[67]
Kaffeesatz	sulfoniert[67,68]
Casein	mit Formaldehyd vernetzt[69]
Weizenkleber	sulfoniert[70]
Wolle, Seide, Horn, Haare, Leder	aminiert, quaternisiert[71]
Hautpulver	chromiert

Ref. 33–71 befinden sich auf den beiden nächsten Spalten

sie auch wenig stabil und unter gewissen Bedingungen wasserlöslich. Sicher aber besitzen diese makromolekularen Elektrolyte noch manche Anwendungsmöglichkeit. Besonders wegen ihrer optischen Aktivität und charakteristischen Atomgruppierungen zeigen sie zuweilen ausgesprochene Selektivitäten für bestimmte Ionen[32]. Die Eiweiße sind Polyampholyte und daher zum Austausch von Kationen und Anionen befähigt.

24. Derivate hochpolymerer Naturstoffe mit Ionenaustauschercharakter

Die meisten hochpolymeren Naturstoffe sind als Ionenaustauscher ungeeignet, da ihre Austauschkapazität zu gering ist oder da sie wasserlöslich sind. Durch chemische Umsetzungen lassen sich jedoch diese Verbindungen oft in brauchbare Ionenaustauscher überführen. So gestatten polymeranaloge Umsetzungen, saure oder basische Gruppen einzuführen. Die Fadenmolekeln der Naturstoffe können durch Vernetzungsreaktionen mit Hilfe bifunktioneller Molekeln (z. B. Formaldehyd oder Epichlorhydrin) zu unlöslichen, aber quellbaren Netzwerken verknüpft werden.

In Tab. 4 sind einige Beispiele für derartige Derivatbildungen angeführt.

Es wäre auch durchaus möglich, von anorganischen Naturstoffen, wie feindispersem Quarz oder Tonmineralien, siliciumorganische Derivate mit ionogenen Gruppen herzustellen.

[32] W. Bradley und G. C. Easty, *J. Chem. Soc. 1951*, 499.
[33] H. Stach und M. Teichmüller, *Brennstoff-Chem. 34* (1953) 275; Fr. 784 348 (1935); Schweiz. 193 918 (1935).
[34] Brit. 513 801 (1939).
[35] U.S. 2 009 754 (1935).
[36] USSR 66 908 (1946).
[37] H. Thiele, *Koll.-Z. 80* (1937) 1; U. Hofmann und W. Rüdorff, *Trans. Faraday Soc. 34* (1938) 1017; H. Hamdi, *Kolloid-Beih. 54* (1943) 554.
[38] U.S. 2 309 365 (1943).
[39] U.S. 2 309 366 (1943).
[40] U.S. 2 260 971 (1941).
[41] Fr. 831 917–8 (1938); Brit. 540 998 (1941); U.S. 2 471 213, 2 485 352 (1949).
[42] Fr. 832 267 (1938); U.S. 2 337 500 (1943).
[43] U.S. 2 538 553 (1951).
[44] R. Oda und H. Shimizu, *Chem. High Polymers* (Japan) 6 (1949) 30, ref. in *Chem. Abstr. 46* (1952) 1184; P. Mastagli *et al.*, *C. R. Acad. Sci. 230* (1950) 298.
[45] G. Austerweil, *Rev. Gén. Caoutchouc 21* (1944) 122.
[46] Holl. 70 658 (1952).
[47] Norw. 59 070 (1938), 62 146 (1940), 65 334 (1942); U.S. 2 371 136 (1945); F. M. Ernsberger und W. G. France, *J. Physic. Coll. Chem. 52* (1948) 267.
[48] Brit. 524 695 (1940); DRP 736 502 (1943); E. Häcglund und N. J. Ögland, *Svensk. Papperstidskr. 48* (1945) 193.
[49] W. Lautsch, *Chemie* (Angew. Chem.) *57* (1944) 149; W. Lautsch *et al.*, *J. Polymer Sci. 8* (1952) 191, *Kolloid-Z. 125* (1952) 72.
[50] U.S. 2 094 359 (1937), 2 191 365 (1940); Brit. 613 139 (1948); M. S. Bhatnagar und P. C. Nigam, *J. Appl. Chem. 1* (1951) 517, 520; A. Cotello, *Ind. y Quim. 13* (1951) 57, ref. in *Chem. Abstr. 47* (1953) 233f.
[51] Fr. 828 222 (1938).
[52] Fr. 836 855–6 (1939).
[53] U.S. 2 191 059 (1940).
[54] Holl. 58 508 (1946).
[55] U.S. 2 360 195 (1944).
[56] C. du Rietz, Diss. TH Stockholm 1938; F. C. McIntire und

25. *Synthetische anorganische Ionenaustauscher*

Schon lange ist man zur Synthese anorganischer Ionenaustauscher übergegangen. Silikagel ist relativ schwach sauer und hat eine geringe Austauschkapazität[72]. Durch Einbau von z. B. Aluminium nimmt die Austauschkapazität für Kationen zu. So haben WAY[73] und GANS[74] amorphe Alumosilikate gewonnen; diese Materialien werden als «Permutite» in den Handel gebracht. Auch Glas[75] und Schlacke[76] zeigen Kationenaustauschereigenschaften.

Es ist auch gelungen, verschiedene Tonmineralien zu synthetisieren, besonders unter hydrothermalen Bedingungen. Auch Aluminiumoxyd des Handels zeigt Ionenaustauschereigenschaften[77].

Man hat auch anorganische Anionenaustauscher hergestellt: Sesquioxydhydrate, Hydroxyde[78], Borate, Wolframate usw.[79]. Es seien die Studien von FEITKNECHT und Mitarbeitern[80] hervorgehoben.

Auf diesem Gebiet bestehen sicher noch manche Möglichkeiten. Die meisten der bisher gewonnenen Materialien haben für praktische Zwecke eine zu geringe Stabilität gegenüber Chemikalien.

J. R. SCHENCK, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 1193; C. L. HOFFPAUIR und J. D. GUTHRIE, *J. Biol. Chem. 178* (1949) 207; *Textile Res. J. 20* (1950) 617; J. D. GUTHRIE, *Ind. Eng. Chem. 44* (1952) 2187; R. RIGAMONTI und V. RICCIO, *Ann. Chim.* (Roma) *42* (1952) 580, ref. in *Chem. Abstr. 47* (1953) 3080 h; H. A. SOBER und E. A. PETERSON, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1711; G. C. DAUL *et al.*, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1042; U.S. 2 505 561 (1950), 2 610 953 (1952), 2 661 337, 2 664 397 (1953).

[57] Fr. 951 629 (1949).

[58] U.S. 2 378 307 (1945).

[59] H. DEUEL, *Helv. Chim. Acta 30* (1947) 1269.

[59a] H. DEUEL und H. NEUKOM, *Adv. Chem. Ser. 11* (1954) 51.

[60] U.S. 2 198 393 (1940).

[61] U.S. 2 312 449 (1943).

[62] Fr. 932 573 (1948).

[63] W. LAUTSCH, G. MANECKE und W. BROSER, *Z. Naturforsch. 8b* (1953) 232.

[64] H. A. SHAH und S. L. BAFNA, *J. Appl. Chem. 3* (1953) 335; Indisch. 46 857, 47 766 (1954).

[65] H. HEIMAN und R. RATNER, *Bull. Res. Council Israel 3* (1953) 96.

[66] T. RAMAKRISHNAN *et al.*, *J. Indian Inst. Sci. 35 A* (1953) 231, ref. in *Chem. Abstr. 48* (1954) 305 d.

[67] U.S. 2 346 909 (1944).

[68] G. J. M. RAO und S. C. PILLAI, *J. Indian Inst. Sci. 36 A* (1954) 70, ref. in *Chem. Abstr. 48* (1954) 7223 a.

[69] E. GRAF, *Kolloid.-Beih. 46* (1937) 229.

[70] H. S. OLCOTT und H. FRAENKEL-CONRAT, *Ind. Eng. Chem. 38* (1946) 104.

[71] Fr. 832 866 (1938).

[72] A. K. GANGULY, *J. Physic. Coll. Chem. 55* (1951) 1417.

[73] Siehe Ref. 5.

[74] R. GANS, *Jb. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt 26* (1905) 179.

[75] J. H. HENSLEY, A. O. LONG und J. E. WILLARD, *Ind. Eng. Chem. 41* (1949) 1415; A. O. LONG und J. E. WILLARD, *ib. 44* (1952) 916; O. ANT-WUORINEN und A. VISAPÄÄ, *State Inst. Techn. Res., Finland, Report 107* (1952); J. RYDBERG und B. RYDBERG, *Svensk. Kem. Tidskr. 64* (1952) 200.

[76] E. RUBES und F. KASTNER, *Listy Cukrovar 65* (1948) 21, ref. in *Chem. Abstr. 43* (1949) 4504 b.

[77] G. M. SCHWAB *et. al.*, *Z. anorg. Chem. 252* (1944) 321; G. SIEWERT und H. JUNGNICKEL, *ib. 257* (1948) 215; R. FRICKE und W. NEUGEBAUER, *Naturwiss. 37* (1950) 427.

[78] Belg. 416 705 (1937); Brit. 478 134 (1938).

[79] U.S. 2 102 103 (1937).

[80] W. FEITKNECHT, *Fortschr. chem. Forsch. 2* (1953) 670.

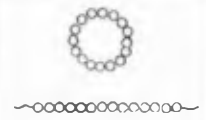
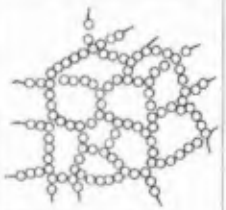
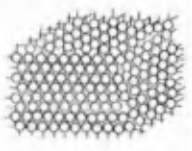
26. *Synthetische organische Ionenaustauscher*

261. Allgemeines

Über die Synthese von Ionenaustauschharzen durch Polymerisation wird heute sehr viel gearbeitet. Die Pionierarbeit von ADAMS und HOLMES wurde bereits erwähnt. Es sei immerhin angeführt, daß schon einige ältere Beobachtungen über das Ionenaustauschvermögen synthetischer, organischer, makromolekularer Verbindungen, z. B. Anilinschwarz, vorliegen[81].

Die Ionenaustauschharze sind unlösliche, vernetzte Polyelektrolyte. Für die Synthese ist es daher zunächst wesentlich, das dreidimensionale Lockernetz aufzubauen, für dessen Struktur die Zahl der funktionellen Gruppen pro monomere Molekel maßgebend ist (Tab. 5).

Tab. 5. Abhängigkeit der Struktur der Reaktionsprodukte von der Anzahl funktioneller Gruppen der monomeren Bausteine

Anzahl funktioneller Gruppen	Reaktionsprodukt		Bemerkungen
0	monomer	o	keine Reaktion, löslich
1	dimer	oo	häufigste Reaktion der organischen Chemie, niedermolekular, löslich
2	Ring oder lange Kette		nieder- bis hochmolekular, löslich
zwischen 2 und 3	dreidimensionales, lockeres Netzwerk		hochmolekular, unlöslich, quellbar. Je näher Anzahl funktioneller Gruppen bei 2, desto grobmaschiger und quellbarer *Ionenaustauscher*
3 und größer	dreidimensionales, kompaktes Gitter		hochmolekular, unlöslich, nicht quellbar; mehr oder weniger starr

Die Lockernetze müssen nun noch dissoziationsfähige Gruppen tragen. Dazu kann man entweder die Polymerisation mit monomeren Bausteinen, die selbst Elektrolyte sind, durchführen, oder man kann am be-

[81] P. N. RAIKOW, *Chem.-Ztg. 20* (1896) 306; R. WILLSTÄTTER und S. DOGOGI, *Ber. dtsch. chem. Ges. 42* (1909) 2147, 4118; s. Zusammenfassung R. GRIESSBACH, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 147.

reits gebildeten Netzwerk durch geeignete Reaktionen dissoziationsfähige Gruppen verankern.

Man kann den Vernetzungsgrad, die Art der ionogenen Gruppen und des Netzwerkes und die Austauschkapazität der Harze in weiten Grenzen variieren. Es besteht heute die Tendenz, je nach Verwendungszweck Spezialharze *(tailor made resins)*, die für bestimmte Ionen selektiv sind, zu synthetisieren.

Die wissenschaftliche Literatur über die Synthese von Ionenaustauschharzen ist wenig umfangreich, und es gibt auch nur wenige Studien zur Konstitutionsermittlung der Harze (z. B. IR-Spektren[82]). Hingegen finden sich Hunderte von Vorschriften zur Synthese in der Patentliteratur. Im Handel sind wohl bereits mehr als fünfzig verschiedene Harztypen erhältlich; die genaue Konstitution derselben ist jedoch vielfach unbekannt.

Im folgenden sollen die Herstellung und der Aufbau einiger Ionenaustausch- und verwandter Harze besprochen werden, wobei auf Vollständigkeit verzichtet werden muß. Sowohl bei den Kationen- wie auch bei den Anionenaustauschern werden zuerst die durch Kondensationspolymerisation hergestellten Produkte besprochen, um hierauf die Produkte aus Additionspolymerisationen aufzuzählen. Von Vorteil ist die Emulsionspolymerisation, bei der kugelförmige Harzpartikeln gebildet werden, die mechanisch bedeutend stabiler sind. Die Harze lassen sich auch in Form von Membranen, Bändern usw. herstellen[83].

262. Kationenaustauscher

Die ersten Kationenaustauscherharze wurden – wie bereits erwähnt – von ADAMS und HOLMES[84] durch Polymerisation von Phenol und Formaldehyd hergestellt. Man erhält so ein Harz mit sehr schwach sauren phenolischen Hydroxylgruppen (Abb. 3). Bald erkannte HOLMES, daß durch Behandlung mit Alkalisulfiten oder -bisulfiten während oder nach Herstellung dieses Harzes stark saure Gruppen eingeführt werden können, die natürlich die Qualität des Harzes bedeutend verbesserten[85]. Die Herstellung dieser Harze wurde von der IG. Farbenindustrie AG. übernommen[86] und dadurch verbessert, daß direkt *m*-Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd vernetzt wurde[87] (Abb. 4).

Vielfach wird auch das Phenolformaldehydharz erst am Schluß, z.B. mit Chlorsulfonsäure, sulfoniert; zahlreiche weitere Herstellungsmöglichkeiten sind bekannt[88].

Speziell erwähnt sei, daß durch nachträgliche Säurebehandlung[89] oder Verätherung[90] die Quellbarkeit vermindert werden kann. Durch eine zweite Sulfitbehandlung wird die Umtauschkapazität erhöht[91], und neuestens ist es auch möglich, Harze

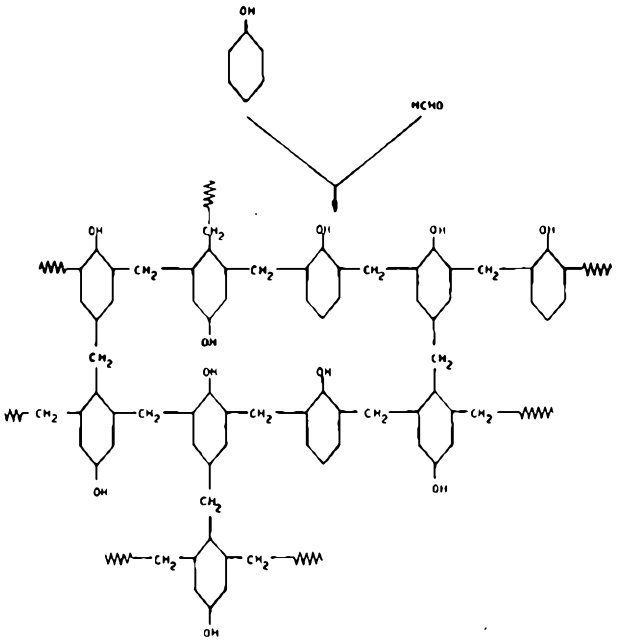


Abb. 3. Sehr schwach saurer Kationenaustauscher

auf Phenolbasis in Kugelform herzustellen[92]. Als Gerüstsubstanz werden neben Phenol dessen Derivate[93] oder solche der

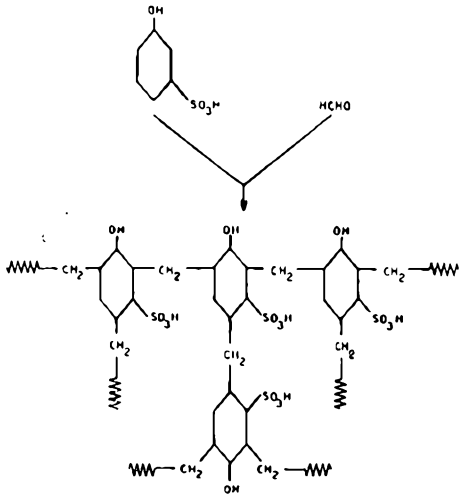


Abb. 4. Kationenaustauscher mit sehr schwach sauren und mit stark sauren Gruppen

[82] K.T. WALDOCK und L.D. FRIZZELL, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 654.

[83] U.S. 2 636 851 (1953).

[84] B. A. ADAMS und E. L. HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind. 54* (1935) 1T; Belg. 412 265 (1935); Indisch. 22 344 (1936); Brit. 450 308 (1936); Fr. 796 796 (1936); U.S. 2 104 501 (1938).

[85] Brit. 474 361 (1937); U.S. 2 191 853 (1940).

[86] R. GRIESSBACH, *Z. Ver. dtsch. Chem., Beih. 31* (1939) 1; Fr. 823 808 (1938); Brit. 498 251 (1939); U.S. 2 228 159-60 (1941).

[87] Fr. 816 448 (1937); Brit. 489 437 (1938); U.S. 2 204 539 (1940).

[88] U.S. 2 230 641 (1941), 2 361 754 (1944); Brit. 587 831 (1947); Fr. 950 990 (1949); U.S. 2 541 909 (1951); Japan. 4366 (1951), 1043 (1952), 1640 (1952), 3612 (1952); U.S. 2 597 438 (1952); Indisch. 47 468 (1954); K. FURUSHIRO, *J. Soc. Org. Synthetic Chem.* (Japan) 7 (1949) 21, ref. in *Chem. Abstr. 44* (1950) 4605c; T. KUWADA *et al.*, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55* (1952) 625, ref. *ib. 48*, (1954) 6049 f.

[89] Brit. 516 609 (1939); Fr. 839 999 (1939).

[90] Fr. 839 668 (1939).

[91] Brit. 559 941 (1944); U.S. 2 393 249 (1946).

[92] U.S. 2 518 420 (1950); Japan. 6869 (1951); U.S. 2 610 170 (1952); K. ASHIDA, *Chem. High Polymers* (Japan) *11* (1954) 164, 358.

[93] Brit. 588 380 (1947); U.S. 2 497 054, 2 522 569 (1950); Indisch. 43 827 (1952); T. KUWADA *et al.*, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55* (1952) 550, ref. in *Chem. Abstr. 48* (1954) 4147 g.

Naphtalinreihe[94] gewählt. Als Vernetzungsmittel kommen neben Formaldehyd z. B. Acetaldehyd[95] oder Polyoxymethylene[96] in Frage. Das Gerüst kann auch z. B. aus Benzylchlorid und Schwefelkohlenstoff unter $AlCl_3$-Einwirkung hergestellt werden[97]. Auch werden oft andere ionenaustauschende Substanzen, wie z. B. Ligninsulfonsäure[98], beigemischt. Bekannt ist ferner die ebenfalls von der IG. Farbenindustrie AG. entwickelte Synthese aus 2,4-Disulfonsäure-benzaldehyd, Formaldehyd und Resorcin oder Anisol[99] sowie diejenigen aus Aminosulfonsäuren der Phenol- und Naphtalinreihe[100].

Neben diesen Harzen, bei denen die Sulfonsäuregruppe direkt am Ring sitzt, werden auch Ionenaustauscher mit aktiven Gruppen an Seitenketten hergestellt[101,102]. – Auch auf Grundlage von Harnstoff hergestellte Sulfonsäureharze sind bekannt[103].

An Stelle von Harzen mit stark sauren SO_3H-Gruppen können Harze mit schwach sauren COOH-Gruppen am Kern hergestellt werden, z. B. durch Vernetzung von Salicylsäure[101,104] *m*- oder *p*-Oxybenzoesäure[105] oder Dihydroxybenzoesäuren[101,105a] mit Formaldehyd. In die Seitenkette können COOH-Gruppen z. B. durch Behandlung eines Phenol-Formaldehydharzes mit Carboxylsäurederivaten (Chloressigsäure usw.)[106] oder durch direkte Kopolymerisation von Phenoxyessigsäure, *p*-Hydroxyphenylglycocoll usw. mit Formaldehyd[107] eingeführt werden.

Durch Kopolymerisation von Phenol-carbonsäure- und Phenol-sulfonsäurederivaten auf die übliche Art[108] oder durch nachträgliche Sulfonierung von Phenol-carbonsäure-harzen[109] erhält man Ionenaustauscher, die sowohl OH-, COOH- als auch SO_3H-Gruppen enthalten.

Durch ihre Stabilität besonders bevorzugt sind durch Additionspolymerisation hergestellte Harze. Bereits 1941 wurde ein Harz aus Benzol und Äthylenchlorid hergestellt und anschließend sulfoniert[110], jedoch erst 1944 wurde von D'Alelio[111] ein nach Staudinger und Heuer[112] mit Divinylbenzol vernetztes Polystryrolharz sulfoniert (Abb. 5), worauf auch auf diesem Gebiet eine intensive Entwicklung einsetzte[113]. An Stelle von Styrol kann z. B. Vinylanisol verwendet werden[114], als Vernetzungsmittel Butadien[115] oder Phenylacetylen[116].

Auch Gerüstsubstanzen, die aus Polyvinylalkohol oder -acetat[117], Polyolefinen[118] und Polymerisationsprodukten von Furfurol und seinen Derivaten[119] aufgebaut sind, können durch Sulfonierung in Kationenaustauscher umgewandelt werden.

An Stelle von SO_3H-Gruppen können z. B. auch PO_3H_2-[120] oder AsO_3H_2-Gruppen[120a] in ein solches Netzwerk eingeführt werden. Polyvinylalkohol kann mit dreibasischen Säuren, wie Phosphor-, Arsen- oder Borsäure, durch Esterbindungen unlöslich gemacht werden, wobei

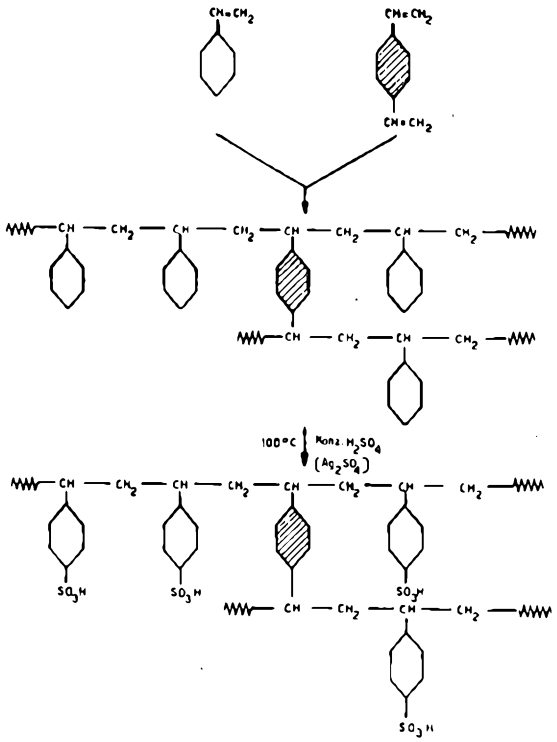


Abb. 5. Stark saurer Kationenaustauscher

[94] Schwed. 125 775 (1949); U.S. 2 529 602 (1950); DBP 824 391 (1951).

[95] Japan. 2744 (1953).

[96] Ital. 463 406 (1951).

[97] Y. Nakamura *et al.*, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55* (1952) 603, ref. in *Chem. Abstr. 48* (1952) 6049 h.

[98] U.S. 2 259 455 (1941).

[99] Fr. 845 669 (1939); Brit. 521 207 (1940); DRP 733 679 (1943); U.S. 2 319 359 (1943); DBP 829 498 (1952).

[100] U.S. 2 333 754 (1943); Fr. 958 216 (1950).

[101] Fr. 838 332 (1939); Brit. 515 517 (1940).

[102] Schweiz. 203 688 (1939); U.S. 2 259 503 (1941), 2 440 669 (1948), 2 477 328 (1949); Brit. 648 281 (1951); U.S. 2 590 449, 2 610 171 (1952).

[103] U.S. 2 407 599, 2 412 855 (1946); Brit. 595 366–8 (1947).

[104] H. Kawabe und M. Yanagita, *Rep. Sci. Res. Inst.* (Japan) *28* (1952) 264, ref. in *Chem. Abstr. 47* (1953) 4010i; Y. Ohtsuka und S. Umezawa, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55* (1952) 230, ref. *ib. 47* (1953) 10766 g; Japan. 1598 (1953), 1693 (1953).

[105] K. Ashida, *Chem. High Polymers* (Japan) 9 (1952) 404, ref. in *Chem. Abstr. 48* (1954) 7817 i.

[105a] K. Ashida, *Chem. High Polymers* (Japan) *10* (1953) 27.

[106] U.S. 2 373 547–8 (1945); Brit. 590 884, 590 996 (1947); Fr. 951 629 (1949); Japan. 845 (1953); H. Kawabe *et al.*, *Rep. Sci. Res. Inst.* (Japan) *29* (1953) 451, ref. *ib. 48* (1954) 7817 f.

[107] R. Oda und H. Shimizu, *Chem. High Polymers* (Japan) *5* (1948) 21, 274, ref. in *Chem. Abstr. 46* (1952) 1185; H. Shimizu, *ib. 8* (1951) 212, ref. *ib. 47* (1953) 234 d; K. Ashida, *ib. 10* (1953) 121, 490.

[108] K. Haagen, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 178.

[109] S. L. Bafna und H. A. Shah, *J. Indian Chem. Soc. 29* (1952) 611, ref. in *Chem. Abstr. 47* (1953) 1871 e; Indisch. 44 359 (1952).

[110] U.S. 2 235 971 (1941).

[111] U.S. 2 366 007 (1944); Brit. 577 707 (1946); Fr. 960 585 (1950).

[112] H. Staudinger und W. Heuer, *Ber. dtsch. chem. Ges. 67* (1934) 1164.

[113] U.S. 2 500 149 (1950); Brit. 670 145 (1952); U.S. 2 628 193, 2 631 127 (1953); K. W. Pepper, *J. Appl. Chem. 1* (1951) 124; R. Feinland, D. E. Baldwin und H. P. Gregor, *J. Polymer Sci. 10* (1953) 445.

[114] U.S. 2 597 492 (1952).

[115] U.S. 2 645 621 (1953).

[116] U.S. 2 644 801 (1953).

[117] T. Motoyama und S. Okamura, *Chem. High Polymers* (Japan) *8* (1951) 326, ref. in *Chem. Abstr.* 47 (1953) 4522 i; Japan. 7371 (1951), 5383 (1952).

[118] U.S. 2 447 762 (1948), 2 527 300 (1950).

[119] U.S. 2 372 233, 2 385 314 (1945), 2 420 419 (1947); Brit. 600 569 (1948); U.S. 2 469 472 (1949), 2 525 247 (1950); R. Oda und H. Shimizu, *Chem. High Polymers* (Japan) *5* (1948) 179, ref. in *Chem. Abstr. 46* (1952) 1185 i.

[120] J. I. Bregman und Y. Murata, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 1867.

[120a] *Report of the Director of the Chemicol Research Laboratory for the Year 1952*, Teddington, Middlesex, zit. in J. Schubert, *Annu. Rev. Physic. Chem. 5* (1954) 413.

die nicht reagierenden sauren Gruppen als Austauschergruppen wirken[120b].

Schwach saure Kationenaustauscher mit COOH-Gruppen können durch Kopolymerisation von Styrol, Maleinsäureanhydrid und einem Vernetzungsmittel erhalten werden[121]. Verwendet werden jedoch hauptsächlich Harze auf Acrylsäurebasis, die bereits 1939 von AUSTERWEIL hergestellt wurden[122]. So wird vor allem Methacrylsäure mit Divinylbenzol (Abb. 6), Allylphtalat usw. vernetzt[123]. Auch Brenzschleimsäure kann zu einem Carboxylharz polymerisiert werden[124].

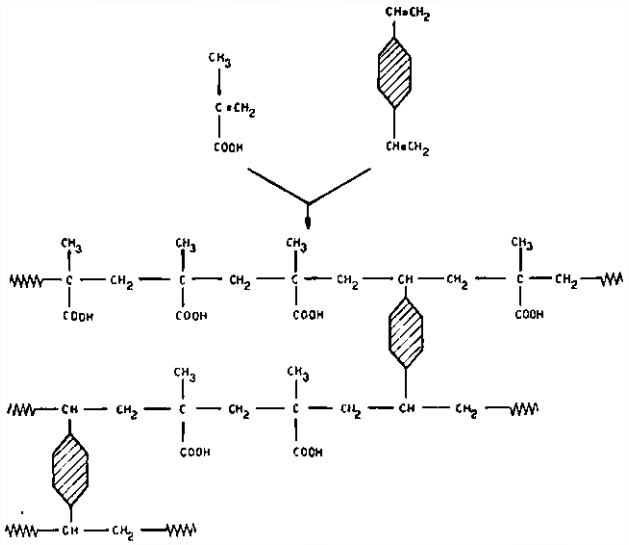


Abb. 6. Schwach saurer Kationenaustauscher

Neuestens werden auch in die Acrylsäureharze Sulfonsäuregruppen eingeführt, wodurch äußerst stabile Harze mit großer Umtauschkapazität (bis 13 Milliäquivalente pro Gramm) erhalten werden[125].

263. Anionenaustauscher

In ganz analoger Weise wie bei den Kationenaustauschern vollzog sich die Entwicklung bei den Anionenaustauschharzen. Wohl waren bereits um die Jahrhundertwende organische Anionenaustauscher synthetisiert[81] worden. Aber auch hier setzte die Entwicklung erst 1935 mit den Arbeiten von ADAMS und HOLMES ein, die *m*-Phenylendiamin mit Formaldehyd zu einem schwach basischen Anionenaustauscher polymerisierten (Abb. 7)[126]. Auch hier wurden die weiteren Arbeiten von der IG. Farbenindustrie AG. durchgeführt[127], wobei durch andere Arbeitsmethoden[128], Zusätze, wie z. B. reduzierende Kohlehydrate[129], und andere Vernetzungsmittel[130] die Qualität der Harze zu verbessern versucht wurde. Anstelle von Phenylderivaten werden häufig Derivate heterozyklischer Verbindungen verwendet[131].

Harnstoff und seine Derivate, vor allem Guanidin, Aminotriazine, wie z. B. Melamin, allein oder gemischt, eventuell mit Formaldehyd oder anderen Vernetzungsmitteln, werden in mannigfacher Weise zu Anionenaustauschern verarbeitet[132].

Ausgehend von Polyalkylaminen usw. werden durch Kopolymerisation mit Phenolderivaten und Aldehyden[133], mit Epichlorhydrin und Derivaten[134] oder anderen Stoffen[135] wirksame Harze hergestellt.

Aminharze können auf zahlreiche andere Arten erhalten werden: Phenol-Formaldehyd wird mit Ammonsalzen[136] oder aliphatischen Methylolaminen[137] umgesetzt, Amide aliphatischer Säuren werden polymerisiert[138], chlorierte Substanzen werden aminiert[139], nitrierte reduziert[140].

Mit Hilfe verschiedenster Reagenzien können diese größtenteils schwach basischen Harze durch Quaternisierung in stark basische Harze übergeführt werden[141].

Auch bei den Anionenaustauschern wurde allmählich zur Erzeugung von Additionspolymerisaten übergegangen, besitzen solche Harze doch auch hier größere chemische und mechanische Stabilität. Primäre Amine werden hier z. B. durch Nitrierung von Polystyrol und anschließende Reduktion erhalten[142]. Polyvinylalkohol kann mit Chloressigsäure umgesetzt werden, über das Säurechlorid wird das Säureamid und durch Reduk-

[120b] K. ASHIDA, *Chem. High Polymers* (Japan) *10* (1953) 117.

[121] U.S. 2 340 110 (1944), 2 471 818 (1949).

[122] Fr. 842 115 (1939).

[123] U.S. 2 340 111 (1944), 2 597 437 (1952); Japan. 1688, 4637 (1953).

[124] R. ODA und B. SHIMIZU, *Chem. High Polymers* (Japan) *6* (1949) 14, ref. in *Chem. Abstr. 46* (1952) 1185c.

[125] U.S. 2 678 306-7 (1954).

[126] B. A. ADAMS und E. L. HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind. 54* (1935) 1 T; Belg. 412 266 (1935); Indisch. 22 345 (1936); Brit. 450 309 (1936); Fr. 796 797 (1936); U.S. 2 151 883 (1938).

[127] Fr. 816 448 (1937), 830 227 (1938); Brit. 489 173 (1938).

[128] U.S. 2 106 486 (1938), 2 246 526 (1941), 2 290 345 (1942); Japan. 174 281 (1946); Holl. 59 449 (1947); K. FUKUSHIMA, *J. Soc. Org. Synthetic Chem.* (Japan) *7* (1949) 21, ref. in *Chem. Abstr. 44* (1950) 4605e.

[129] Brit. 472 404 (1937); Fr. 819 433 (1937); U.S. 2 362 086 (1944).

[130] Fr. 993 955 (1951).

[131] Brit. 575 266 (1946); U.S. 2 525 480 (1950); Fr. 993 954 (1951); U.S. 2 585 652 (1952); R. ODA und H. SHIMIZU, *Chem. High Polymers* (Japan) *5* (1948) 204, 205, 271, ref. in *Chem. Abstr. 46* (1952) 1185; R. ODA *et al.*, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 54* (1951) 286, ref. *ib. 47* (1953) 2909d; H. SHIMIZU *et al.*, *ib. 54* (1951) 677, ref. *ib. 47* (1953) 7137a.

[132] Fr. 832 866 (1938), Ergänzung 49 745 (1939); Can. 412 042 (1943); Brit. 561 896, 562 402 (1944), 566 789 (1945), 578 307 (1946); U.S. 2 395 825 (1946); Brit. 632 936 (1949); U.S. 2 521 664, 2 522 668, 2 525 227, 2 529 142 (1950); Japan. 2 867 (1950); Brit. 660 130 (1951); U.S. 2 541 005 (1951), 2 600 698, 2 620 315, 2 622 064 (1952); Japan. 6045 (1953).

[133] Brit. 557 414 (1943); U.S. 2 356 151 (1944), 2 442 989 (1948), 2 521 288 (1950); Schwed. 127 260 (1950); DBP 813 212 (1951); U.S. 2 588 784 (1952), 2 636 019 (1953); H. SENDA *et al.*, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55* (1952) 453, ref. in *Chem. Abstr. 48* (1954) 2947f.

[134] U.S. 2 469 683-4, 2 469 692-4 (1949), 2 586 882-3, 2 610 156 (1952).

[135] U.S. 2 259 169 (1941); DRP (Zweigstelle Österreich) 160 132 (1941); DRP 742 355 (1943); U.S. 2 467 523, 2 473 498, 2 485 485 (1949); 2 510 956 (1950); Fr. 956 530 (1950); U.S. 2 570 822 (1951).

[136] U.S. 2 546 938 (1951), 2 601 202 (1952).

[137] U.S. 2 582 098 (1952).

[138] Brit. 577 351 (1946).

[139] Brit. 547 732, 548 107 (1942); U.S. 2 268 620 (1942); Brit. 619 356 (1949).

[140] U.S. 2 246 527 (1941), 2 355 402 (1944); Belg. 471 397 (1947); U.S. 2 531 863 (1950), 2 553 386 (1951); Y. NAKAMURA *et al.*, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55* (1952) 603, ref. in *Chem. Abstr. 48* (1954) 6049h.

[141] Fr. 820 969 (1937); U.S. 2 228 514 (1941), 2 543 666 (1951), 2 650 042 (1953); H. SENDA und R. ODA, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55* (1952) 391, ref. in *Chem. Abstr. 48* (1954) 9081.

[142] U.S. 2 366 008 (1944); Norw. 72 582 (1947); Brit. 641 173 (1950); U.S. 2 592 349 (1952).

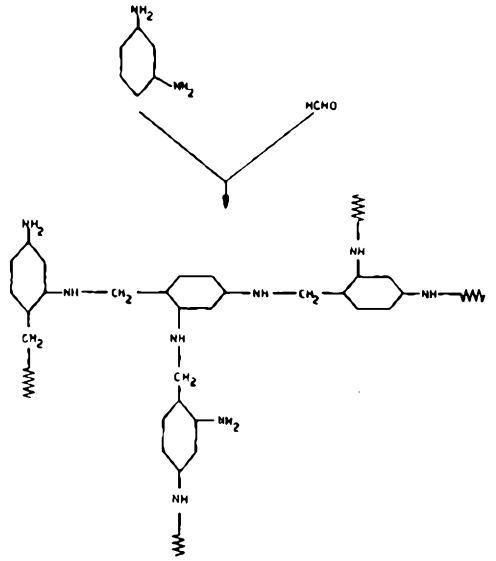


Abb. 7. Schwach basischer Anionenaustauscher

tion das Amin hergestellt[143]. Auch andere Herstellungsarten sind bekannt[144].

Die größte Verbreitung fanden Harze, die wie folgt synthetisiert wurden: vernetztes Polystyrol wird mit Monochlordimethyläther chlormethyliert. Läßt man anschließend Dimethylamin einwirken, so entsteht ein schwach basischer Austauscher; mit Trimethylamin wird ein stark basisches Harz mit quaternären Ammoniumgruppen erhalten (Abb. 8)[145].

Anstelle von Polystyrol können auch Polyarylacetylene zum Netzwerk polymerisiert werden[146], oder aber man geht direkt

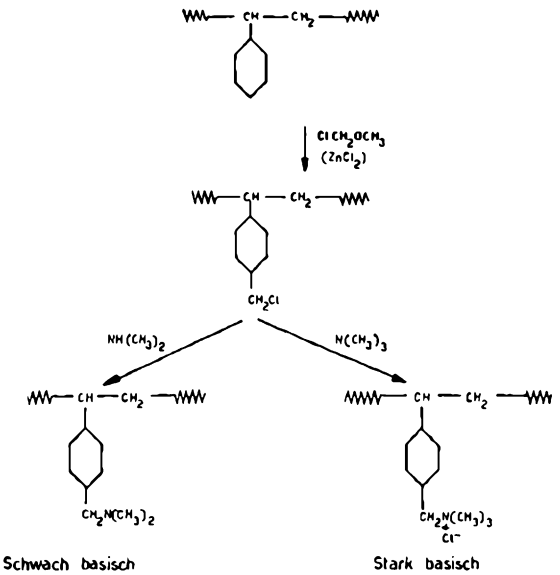


Abb. 8. Anionenaustauscher

[143] U.S. 2 592 523 (1952).
[144] Brit. 571 029 (1945); U.S. 2 597 439–40 (1952).
[145] G. B. Butler und R. L. Bunch, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 3120; G. D. Jones, *Ind. Eng. Chem. 44* (1952) 2686; K. W. Pepper *et al.*, *J. Chem. Soc. 1953*, 4097; Brit. 677 350, 683 399–400 (1952); U.S. 2 591 573–4, 2 597 491, 2 614 099, 2 616 877 (1952), 2 642 417 (1953).
[146] U.S. 2 670 334–5 (1954).

von *p*-Dimethylaminostyrol aus[147]. – Die basischen Gruppen können aber auch in die Hauptketten eingeführt werden, indem man das vernetzte Polystyrol mit Chlor und ultravioletttem Licht chloriert, worauf wie gewohnt mit Aminen umgesetzt wird[148]. Harze werden auch auf Alkylbasis, z. B. durch Umsetzung von Acrylsäurederivaten mit Aminen[149], oder aus Vinylpyridin mit diversen Vernetzungsmitteln[150], Butadienderivaten usw.[151] hergestellt.

Bei all diesen Harzen ist der Stickstoff Träger der positiven Ladung. Neuestens werden nun Harze hergestellt, bei denen diese Rolle der Schwefel übernimmt. So wird Anisol mit Thionylchlorid unter Beifügung von Aluminiumchlorid zum Trianisylsulfoniumchlorid umgesetzt und dieses hierauf mit Formaldehyd vernetzt[152].

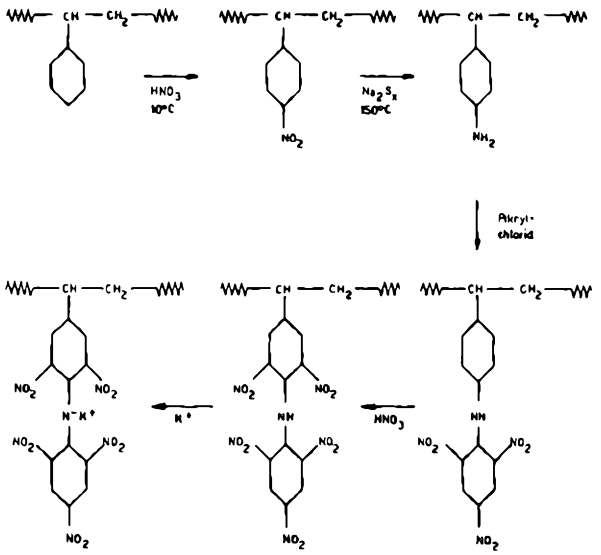


Abb. 9. K^+-selektives Polystyrolderivat

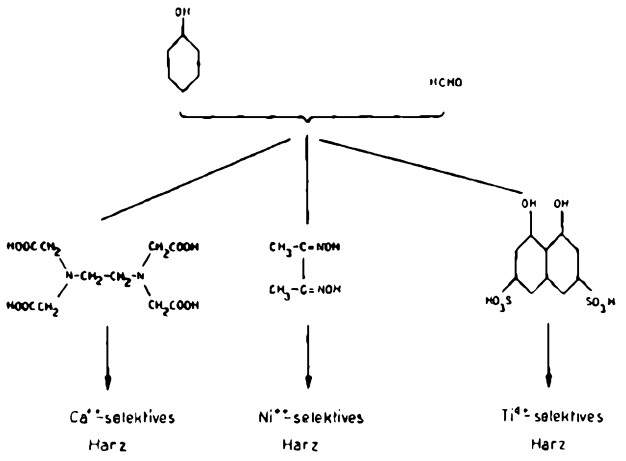


Abb. 10. Selektive Kationenaustauscher

[147] U.S. 2 663 702 (1953).
[148] U.S. 2 631 999–2001 (1953); Brit. 679 852–3 (1953).
[149] U.S. 2 304 637 (1942), 2 567 836 (1951), 2 582 194, 2 595 779, 2 611 768 (1952), 2 630 427–9 (1953), 2 675 359 (1954); K. Nakanishi *et al.*, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 56 (1953) 127, ref. in *Chem. Abstr. 48* (1954) 8447c.
[150] U.S. 2540984–5 (1951), 2623013 (1952), 2683124 (1954).
[151] U.S. 2510108 (1950); Brit. 697503 (1953); Holl. 73922 (1954).
[152] Holl. 72 245, 73 798 (1953).

264. Ampholytharze

Man hat auch bereits Ampholytharze hergestellt, die am gleichen Netzwerk saure und basische Gruppen tragen. Über die Konstitution und die Eigenschaften dieser

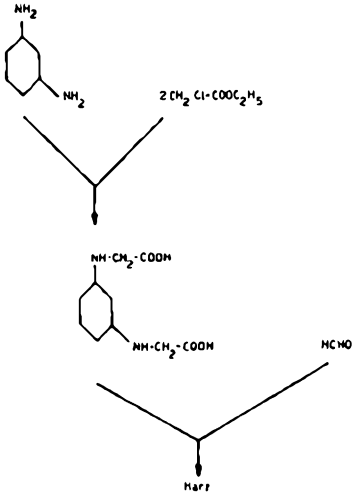


Abb. 11. Schwermetall-selektiver Kationenaustauscher

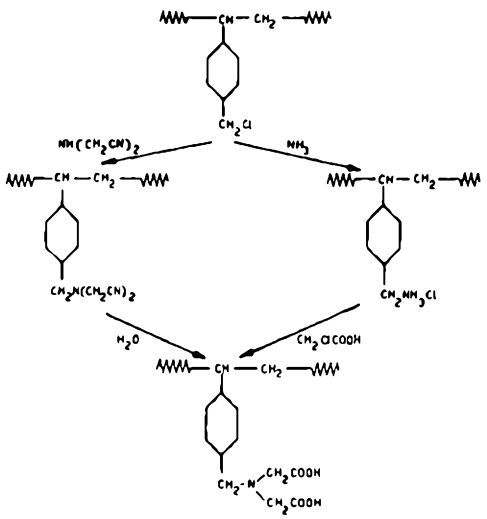


Abb. 12. Cu^{++}-selektiver Kationenaustauscher

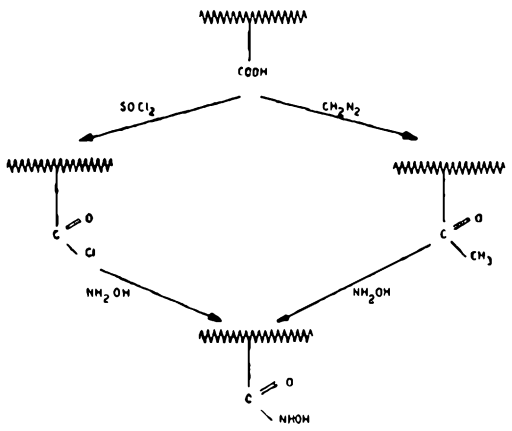


Abb. 13. Fe^{+++}-selektiver Kationenaustauscher

Materialien ist bisher wenig bekanntgeworden[153]. Auch die in Abb. 11 und 12 dargestellten Harze besitzen Ampholyteigenschaften.

265. Austauscher mit hoher Selektivität für bestimmte Ionen

Man kann nun am Netzwerk Wirkgruppen verankern, die bestimmte Ionen besonders fest zu fixieren vermögen. Wegweisend waren hier die originellen Arbeiten von SKOGSEID[154]. Er stellte zahlreiche Polystyrolderivate her; in Abb. 9 ist die Synthese desjenigen Derivates skizziert, das die höchste Selektivität für K^+-Ionen aufwies[155]. Die Wirkgruppe dieses Harzes steht dem Dipikrylamin, das bekanntlich eine sehr unlösliche K-Verbindung bildet, nahe. – KLJATSCHKO erzielte Spezialharze durch Polymerisation von Phenol und Formaldehyd in Gegenwart komplexbildender Molekeln, wie Äthylendiamintetraessigsäure, Dimethylglyoxim oder Chromotropsäure (Abb. 10), LILLIN solche durch Polymerisation von Resorcin, Formaldehyd und Na-Anthranilat oder 8-Oxychinolin. Es wurden so Austauscher gewonnen, die für gewisse Schwermetallionen selektiv sind[156]. Es ist jedoch fraglich, ob die Komplexbildner wirklich ins Harz eingebaut sind oder nur im Maschenwerk eingefangen sind. Die letztere Alternative würde Einschlußverbindungen entsprechen[157]. Daß durch Einschluß in das sich bildende Kunstharz ein selektives Ionenbindungsvermögen zu erzielen ist, wurde übrigens auch festgestellt[158]. – Chelatbildende Harze gewannen GREGOR, TAIFER, CITAREL und BECKER[159] durch Reaktion von *m*-Phenylendiamin mit Monochloressigsäure und anschließende Polymerisation mit Formaldehyd (Abb. 11). Auch diese Austauscher erwiesen sich als hochselektiv für Schwermetallionen. – In Abb. 12 ist ein Cu^{++}-selektives Harz dargestellt. Als Ausgangsstoff diente chlormethyliertes, vernetztes Polystyrol; nach PEPPER und HALE[160] ließ man dieses mit Ammoniak und anschließend mit Monochloressigsäure reagieren, nach THOMAS[161] wurde es mit Aminodiacetonitril umgesetzt und anschließend hydrolysiert. – Carboxylharze lassen sich ziemlich leicht in Hydroxamsäureharze überführen (Abb. 13), die eine bemerkenswerte Affinität für Fe^{+++}-Ionen besitzen[162].

[153] N. HOJYO und M. KOTERA, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55* (1952) 733, 735, 792, ref. in *Chem. Abstr. 48* (1954) 7340c, f, 7818c.

[154] A. SKOGSEID, Diss., Oslo 1948.

[155] U.S. 2 619 404 (1952).

[156] W. A. KLJATSCHKO, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR. 81* (1951) 235, ref. in *Chem. Zbl. 1952*, 5377; H. v. LILLIN, *Angew. Chem. 66* (1954) 649.

[157] H. STAUDINGER, *Makromolekulare Chemie und Biologie*, S. 98, Basel 1947; M. H. POWELL, *Research 1* (1948) 353; W. SCHENK jun., *Fortschr. chem. Forsch. 2* (1951) 92.

[158] Anon., *Nature 170* (1952) 648.

[159] H. P. GREGOR, M. TAIFER, L. CITAREL und E. I. BECKER, *Ind. Eng. Chem. 44* (1952) 2834.

[160] K. W. PEPPER und D. K. HALE, ref. in *Chem. Eng. News 32* (1954) 1897.

[161] S. L. S. THOMAS, ref. in *Chem. Eng. News 32* (1954) 1897.

[162] J.-P. CORNAZ und H. DEUEL, *Experientia 10* (1954) 137.

Die Möglichkeiten zur Synthese selektiver Harze für bestimmte Ionen und auch Molekeln ist noch außerordentlich groß. Es seien nur noch einige Beispiele angeführt. Ein für Thiolverbindungen selektives Harz ist durch «Mercurierung» eines Phenol-Formaldehyd-Kondensates mit Mercuriacetat hergestellt worden[163]. Es ist gelungen, an die Oberflächen von Kationenaustauschern mit Carboxylgruppen Antigene kovalent zu fixieren und sie so hochselektiv für die zugehörigen Antikörper zu machen[164]. Mit Hilfe optisch aktiver Harze versuchte man Razemate zu trennen[164a].

Anregend für die Synthese selektiv wirkender Ionenaustauscher können Untersuchungen über die Wechselwirkungen zwischen niedermolekularen organischen Verbindungen und Ionen sein[164b].

266. Entfärbungsharze

Zur Aufnahme großer Ionen, z. B. von Farbstoffen oder Antibiotika, muß man weitmaschige Harze synthetisieren. Derartige Harze können auch große polare Molekeln adsorbieren. Sie sind z. B. zur Entfernung von «Huminstoffen» usw. aus wäßrigen Lösungen von Zukkern und Aminosäuren sehr nützlich[165]. So sind im Handel sogenannte Entfärbungsharze erhältlich, über deren Konstitution man meist nichts Genaues erfahren kann. Für Adsorptionsharze dürften auch Polymere ohne dissoziationsfähige Gruppen sehr brauchbar sein.

267. Elektronenaustauscher

Eigentlich nicht recht zu den Ionenaustauschern gehören die sogenannten Elektronenaustauscher[166]. Es sind dies unlösliche Harze, die reversibel oxydiert oder reduziert werden können. In Abb. 14 ist ein solches Harz skizziert; das Polyvinylhydrochinon läßt sich in Polyvinylchinon überführen und umgekehrt.

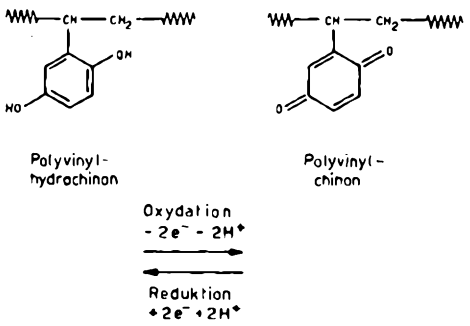


Abb. 14. Elektronenaustauscher

[163] H. T. Miles, E. R. Stadtman und W. W. Kielley, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 4041.

[164] H. C. Isliker, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 57* (1953) 225.

[164a] J. F. Bunnett und J. L. Marks, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 5893; N. Grubhofer und L. Schleith, *Naturwiss. 40* (1953) 508.

[164b] Zusammenfassungen: F. Feigl, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, New York 1949; F. R. N. Gurd (Editor), *Chemical Specificity in Biological Interactions*, New York 1954.

[165] P. Smit, *Z. Zuckerind. 2 (77)* (1952) 150.

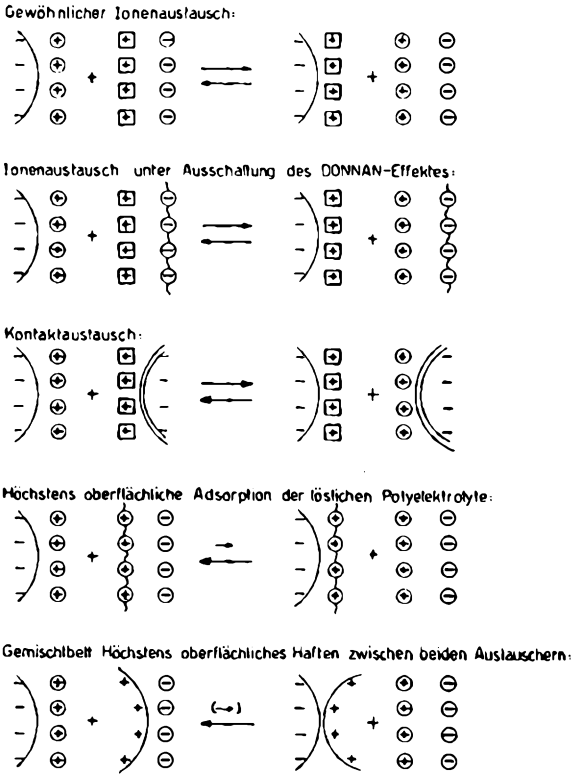
[166] H. G. Cassidy und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 402, 407, *75* (1953) 1610, 1615; B. Sansoni, *Naturwiss. 39* (1952) 281; G. Manecke, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 189, *58* (1954) 363, 369.

3. Ionenaustauschreaktionen

31. Allgemeines

Je nach den beteiligten Elektrolyttypen kann man verschiedene Arten von Ionenreaktionen unterscheiden[167]. In Tab. 6 sind die an Ionenaustauschern möglichen Reaktionstypen schematisch dargestellt.

Tab. 6. Reaktionen an Ionenaustauschern



Alle diese Reaktionen brauchen bis zur Gleichgewichtseinstellung mehr oder weniger Zeit, da für die Neuverteilung der Ionen Diffusionsvorgänge erforderlich sind. Beim ersten Reaktionstyp handelt es sich um einen gewöhnlichen Ionenaustausch, bei dem die austauschbaren Ionen klein sind. Bei der nächsten Reaktion sind in der Außenlösung fadenförmige Polyionen – gleichen Ladungssinnes wie der Austauscher selbst – vorhanden; daher können sich hier die austauschbaren Ionen ohne Donnan-Effekt zwischen Harz und Lösung verteilen[168]. Die dritte Reaktion entspricht dem Kontaktaustausch nach Jenny und Overstreet[169]. Die Gleichgewichte der letzten zwei Reaktionen dürften stets stark nach links verschoben sein; denn aus sterischen Gründen sind die inneren Ladungsstellen der Ionenaustauscher gewöhnlich für Polyionen nicht zugänglich. So können sich z. B. ein Kationenaustauscher in der H-Form und ein Anionenaustauscher in der OH-Form höchstens oberflächlich gegenseitig neutralisieren.

In Tab. 7 sind einfache Beispiele von Ionenaustauschreaktionen entsprechend dem ersten Reaktionstyp der

[167] H. Deuel, J. Solms und A. Denzler, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 1671.

[168] H. Deuel, K. Hutschneker und J. Solms, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 172.

[169] H. Jenny und R. Overstreet, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. 24* (1938) 384.

Tab. 6 - doppelte Umsetzungen und Neutralisationen – angegeben.

Tab. 7. Gewöhnliche Ionenaustauschreaktionen

An Kationenaustauschern:

$$-|Na^+ + K^+NO_3^- \rightleftharpoons -|K^+ + Na^+NO_3^-$$
$$-|H^+ + Na^+OH^- \rightleftharpoons -|Na^+ + H_2O$$

An Anionenaustauschern:

$$+|Cl^- + K^+NO_3^- \rightleftharpoons +|NO_3^- + K^+Cl^-$$
$$+|OH^- + HCl \rightleftharpoons +|Cl^- + H_2O$$

Dabei wird das Netzwerk der Austauscher praktisch nicht verändert; es mag etwas auf- oder entquellen. Der Ionenaustausch erfolgt meist stöchiometrisch und ist reversibel. Eine Ionenart wird partiell oder total durch eine andere vom Austauscher verdrängt. Das interessanteste bei den Ionenaustauschreaktionen ist, daß sie zur ungleichmäßigen Verteilung der Ionen zwischen Austauscher und Lösung führen und daß diese Verteilung leicht erkannt und zu Ionentrennungen ausgenutzt werden kann.

Die Verteilung zweier Ionen zwischen dem Austauscher R und der Lösung S kann durch einen Trennfaktor oder Selektivitätskoeffizienten K_S charakterisiert werden (Tab. 8). Er entspricht dem Quotienten aus dem Verhältnis dieser Ionen am Austauscher zu dem Verhältnis der gleichen Ionen in der Lösung. Wenn gleiche Ionenverhältnisse am Harz und in der Lösung herrschen, also keine Selektivität vorhanden ist, ist K_S gleich 1. Ist das Harz im gewählten Beispiel selektiver für K^+-Ionen, so ist K_S größer als 1, und ist das Harz selektiver für Na^+-Ionen, so ist K_S kleiner als 1.

Tab. 8. Selektivitätskoeffizient

z. B.: Kationenaustausch mit K^+ und Na^+ als austauschbare Ionen

$$K_{S_{Na}}^{K} = \frac{\left[\frac{K}{Na}\right]_R}{\left[\frac{K}{Na}\right]_S}$$

K = Äquivalente an K^+ pro Einheit Ionenaustauscher R bzw. Lösung S

Na = Äquivalente an Na^+ pro Einheit Ionenaustauscher R bzw. Lösung S

$K_{S_{Na}}^{K}$ = Selektivitätskoeffizient für K^+ gegenüber Na^+

> 1 : selektiv für K^+ gegenüber Na^+

$= 1$: keine Selektivität

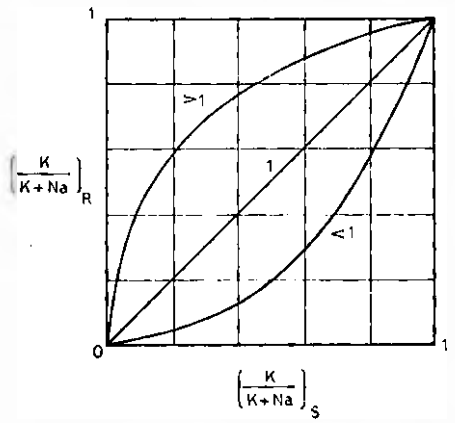
< 1 : selektiv für Na^+ gegenüber K^+

Die Verteilung der Ionen kann auch graphisch dargestellt werden, wenn der Äquivalentbruch in der Lösung gegen den am Harz aufgetragen wird (Abb. 15). Liegen die Versuchspunkte auf der Geraden mit dem Winkel von 45°, so ist keine Selektivität vorhanden. Beim gewählten Beispiel ist für die oberhalb liegende Kurve das Harz selektiv für K^+-Ionen und für die unterhalb liegende Kurve selektiv für Na^+-Ionen.

Die Ionenverteilung ist nun von zahlreichen Faktoren abhängig. Es ist noch weitgehend unabgeklärt, weshalb in einem gegebenen Falle das Harz für ein Ion gegenüber einem anderen Ion eine größere Vorliebe zeigt. Es mögen

Tab. 9. Einige Faktoren, die die Selektivitätsverhältnisse bei Ionenaustauschreaktionen beeinflussen

1. *Art der austauschbaren Ionen*
   - Ladungssinn
   - Größe
   - Form
   - Aufladung
   - Spezieller Aufbau
2. *Art der Ionenaustauscher*
   - Partikelgröße
   - Partikelform
   - Vernetzungsgrad
   - Austauschkapazität
   - Spezieller Aufbau
     - Art der ionogenen Gruppen
     - Art des Netzwerkes
   - Inhomogenität
3. *Äußere Faktoren*
   - Gesamtkonzentration an Ionen in der Lösung
   - Konzentrationsverhältnis der austauschbaren Ionen
   - Art der Ionen mit entgegengesetztem Ladungssinn zu den austauschbaren Ionen
   - Art und Menge von Zusätzen
   - Art des Lösungsmittels
   - Temperatur
4. *Reaktionszeit*



Die Bezeichnungen an den drei Kurven entsprechen den Selektivitätskoeffizienten $K_{S_{Na}}^{K}$

> 1 : selektiv für K^+ gegenüber Na^+

$= 1$: keine Selektivität

< 1 : selektiv für Na^+ gegenüber K^+

Abb. 15. Graphische Darstellung der Selektivitätsverhältnisse bei Ionenaustauschreaktionen

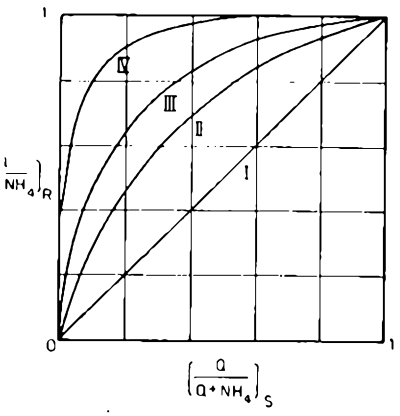


Abb. 16. Größe der austauschbaren Ionen

Quaternäre Ammoniumbase – NH_4-Austauschisothermen an Zeo Carb 215

I	Ammonium	2,4 Å
II	Tetramethyl-ammonium	4,6 Å
III	Trimethyl-*n*-amyl-ammonium	9,5 Å
IV	Phenyl-benzyl-dimethyl-ammonium	11,2 Å

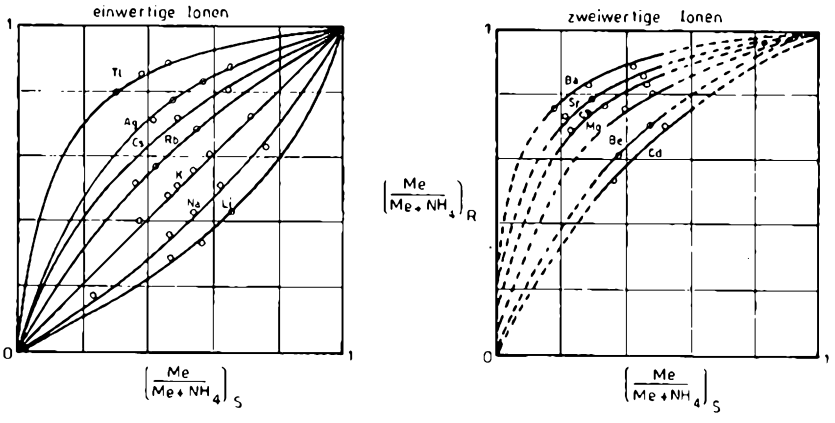


Abb. 17. Aufladung und spezieller Aufbau der austauschbaren Ionen

Metall-NH_4-Austauschisothermen an Zeo Carb 215

zuweilen VAN DER WAALSsche Kräfte, koordinative oder kovalente Bindungen mitverantwortlich sein. Im folgenden soll jedoch die Selektivität rein vom phänomenologischen Standpunkt aus behandelt werden. Einige Faktoren, die die Selektivitätsverhältnisse beeinflussen, sind in Tab. 9 aufgezählt[170].

32. *Einfluß einiger Faktoren auf die Ionenverteilung zwischen Ionenaustauscher und Lösung*

Einige konkrete Beispiele mögen nun noch den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Ionenverteilung illustrieren. Es lassen sich dabei einige Regeln aufstellen, die jedoch durch zahlreiche Ausnahmen durchbrochen werden. Bei allen Versuchen, abgesehen von denjenigen der Abb. 24, sind die Messungen nach Einstellung des Gleichgewichtes vorgenommen worden.

321. Art der austauschbaren Ionen

Ladungssinn: Kationenaustauscher sind selektiv für Kationen und Anionenaustauscher für Anionen.

Größe: Oft werden Ionen, speziell organische, um so selektiver aufgenommen, je größer sie sind (Regel nach TRAUBE; Abb. 16)[171]. Die Selektivität kann jedoch für sehr große Ionen wieder abfallen, sofern sie in das Maschenwerk des Austauschers nicht hineinzudiffundieren vermögen. Es handelt sich um einen einfachen Siebeffekt. Dies kann zur Trennung kleiner von großen Ionen (z.B. Orthophosphat von Polyphosphat oder Monogalakturonat von Polygalakturonat) sehr wertvoll sein[172].

Form: Der Einfluß der Ionenform ist wenig untersucht worden. Verzweigte Peptide werden selektiver als unverzweigte aufgenommen[173].

Aufladung: Mit zunehmender Aufladung der Ionen nimmt die Selektivität zu (Abb. 17)[174]. Die Wertigkeitsregel von SCHULZE und HARDY gilt also auch für den Ionenaustausch[175]. Auch mit zunehmendem Polymerisationsgrad oligomerer Ionen wird die Selektivität für diese größer[176].

Spezieller Aufbau: Mit steigender Polarisierbarkeit und abnehmender Hydratation der Ionen nimmt die Selektivität zu[177]; dies entspricht den lyotropen Ionenreihen nach HOFMEISTER (Abb. 17). Schwermetallionen, die keine Edelgaskonfiguration besitzen, komplexe Ionen[178] und auch manche organische Ionen werden von Ionenaustauschern oft stark fixiert.

322. Art der Ionenaustauscher

Schon geringfügige Veränderungen in der Konstitution der Austauscher können die Selektivitätsverhältnisse stark beeinflussen.

Partikelgröße und -form: Diese Faktoren haben auf die Lage des Ionengleichgewichtes praktisch keinen Einfluß[179].

Vernetzungsgrad: In Tab. 10 sind einige Beobachtungen an Silikataustauschern, deren Poren oft sehr ein-

[170] H. DEUEL und K. HUTSCHNEKER, *Mitt. Lebensm. Hyg.*, im Druck.

[171] Nach T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc. 1949*, 1209, Tab. I.

[172] N. C. CERMESCU, Diss. ETH Zürich 1933; C. WIEGNER, *Trans. Third Int. Congr. Soil Sci. 3* (1936) 5; R. W. RICHARDSON, *Nature 164* (1949) 916; *J. Chem. Soc. 1951*, 910; H. DEUEL, J. SOLMS und L. ANYAS-WEISZ, *Helv. Chim. Acta 33* (1950) 2171; R. M. BARRER, *J. Chem. Soc. 1950*, 2342; T. R. E. KRESSMAN, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 118.

[173] H. BRENNER und CH. BURCKHARDT, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 1070.

[174] T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc. 1949*, 1195, Fig. 3, 1202, Fig. 1.

[175] C. WIEGNER, *Trans. Third Int. Congr. Soil Sci. 3* (1936) 5; T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc. 1949*, 1190, 1201.

[176] R. DERUNGS und H. DEUEL, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 657.

[177] Siehe Ref. 175.

[178] K. A. KRAUS und F. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 984.

[179] E. HÖGFELDT, E. EKEDAHL und L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand. 4* (1950) 1471.

heitliche Größe besitzen, zusammengestellt[180]. Man erkennt u. a., daß der Austauscher um so größere Ionen aufnehmen kann, je grobmaschiger er ist. Der Montmorillonit, der interlamellare Quellung zeigt, kann selbst polymere Ionen fixieren. Wenn keine Siebeffekte auftreten, werden ja die großen Ionen unbehindert aufgenommen. Daher haben auch unvernetzte, fadenförmige Polyionen eine besonders hohe Selektivität für unvernetzte, fadenförmige Polyionen entgegengesetzten Ladungssinnes[181]. – Im allgemeinen zeigt jedoch ein vernetztes Harz eine höhere Selektivität als der unvernetzte Polyelektrolyt (Abb. 18)[182]. Aber der letztere hat selbst beim Austausch zwischen einwertigen Ionen einen deutlich von 1 abweichenden Selektivitätskoeffizienten. Bei steigendem Vernetzungsgrad wird die Selektivität größer[183]; es wird jedoch dann ein Maximum durchlaufen (Abb. 19)[184].

Tab. 10. «Porengröße» von Silikataustauschern

Die Austauscher sind nach steigender «Porengröße» geordnet. In gleicher Reihenfolge nimmt auch die Aufnahmefähigkeit für voluminöse Ionen zu

Austauscher	Bemerkungen
Glaselektrode . .	Nur für H^+ permeabel
Ultramarin . . .	$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$
Chabasit	$Li^+ < Na^+ < K^+ > Rb^+ > Cs^+$
Permutit	$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$
Montmorillonit .	Nimmt selbst Proteinmolekeln zwischen den Schichtebenen auf

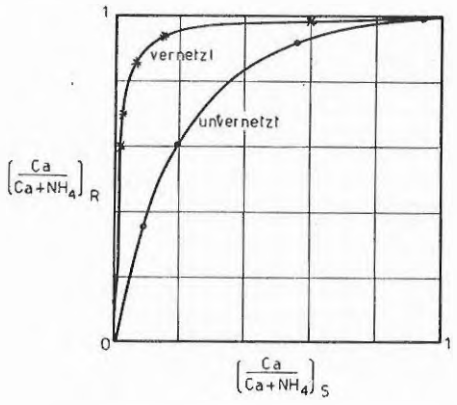


Abb. 18. Vernetzung der Ionenaustauscher
Ca–NH_4-Austauschisothermen an vernetztem und unvernetztem Polyacrylat

Tab. 11. Spezieller Aufbau von Kationenaustauschern

Aktive Gruppen der Ionenaustauschharze	$K_S^{Li}_{Na}$	$K_S^{K}_{Na}$
$-SO_3^{(-)}$	0,51	1,25
$-COO^{(-)}$	1,39	0,88
$-PO_3H^{(-)}$	1,54	0,66

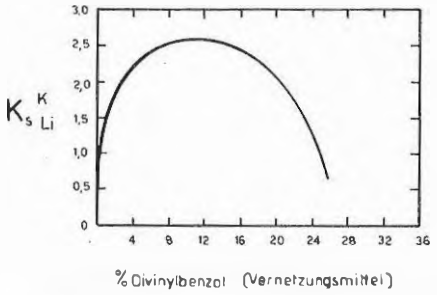


Abb. 19. Vernetzungsgrad der Ionenaustauscher
$K_{S\,Li}^{K}$ bei Polystyrolsulfonsäureharzen verschiedenen Vernetzungsgrades

Austauschkapazität: Mit steigender Austauschkapazität ist gewöhnlich eine Zunahme der Selektivität zu beobachten[185] (Abb. 20)[186]. Bei gewissen Harzen – z. B. vernetzten Pektinsäuren[187] – und bei manchen austauschbaren Ionen – z. B. Ag[188] – sind jedoch auch die umgekehrten Verhältnisse festgestellt worden.

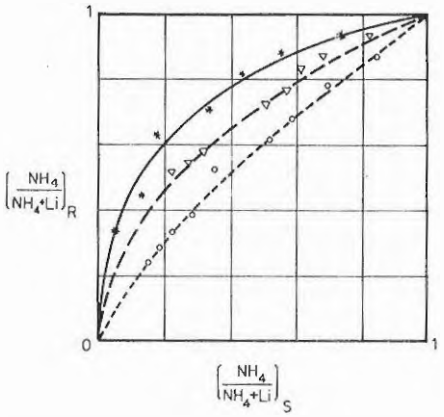


Abb. 20. Austauschkapazität der Ionenaustauscher
NH_4–Li-Austauschisothermen an vernetzten Polyacrylaten verschiedener Austauschkapazitäten. Austauschkapazitäten der Harze: - - -2,5 mÄq./g, ——— 3,5 mÄq./g, ——— 5,0 m Aq./g

[180] F. M. Jaeger, *Trans. Faraday Soc. 5* (1929) 320; N. C. Cernescu, Diss. ETH Zürich 1933; G. Wiegner, *Trans. Third Int. Congr. Soil Sci.* 3 (1936) 5.

[181] H. Deuel, J. Solms und A. Denzler, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 1671.

[182] K. Hutschneker, 1954, unveröffentlicht.

[183] O. Samuelson, Diss. TH Stockholm 1944; D. Reichenberg, K. W. Pepper und D. J. McCauley, *J. Chem. Soc. 1951*, 493; O. D. Bonner, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 318.

[184] J. I. Bregman, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 57* (1953) 131, Fig. 4.

[185] S. Mattson und K. G. Larsson, *Ann. Roy. Agric. Coll. Sweden 12* (1944/45) 221; I. Kagawa und R. Kasashi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 54* (1951) 177; R. Feinland und H. P. Gregor, *Abstr. 122nd Meeting, Amer. Chem. Soc. 1952*, 8G.

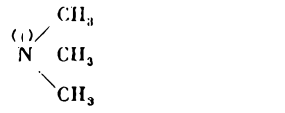
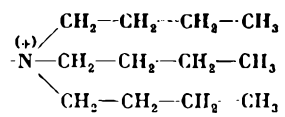
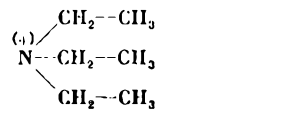
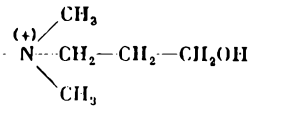
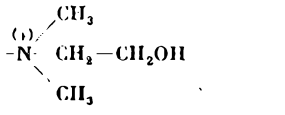
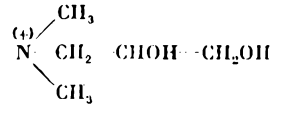
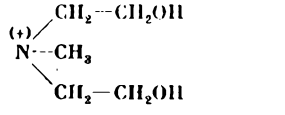
[186] H. Deuel, K. Hutschneker und J. Solms, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 175, Fig. 3.

[187] H. Deuel, K. Hutschneker und J. Solms, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 172.

[188] G. E. Boyd, B. A. Soldano und O. D. Bonner, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 456.

Spezieller Aufbau: Von sehr großer Bedeutung ist die chemische Konstitution der ionogenen Gruppen und des Netzwerkes[189] des Austauschers. Die schwach sauren[190] bzw. schwach basischen Harze[191] sind hochselektiv für H^+- bzw. OH^--Ionen. Carboxylharze erweisen sich als selektiver für Ca^{++} als Sulfoniumharze[192]. Während für die Sulfoniumharze die übliche Reihenfolge der Alkaliionen gilt, sind nach BREGMAN und MURATA[193] Phosphoniumharze umgekehrt am selektivsten für Li^+ (Tab. 11)[194]. Harze mit Arsoniumgruppen sind selektiv für vierwertige Metallionen[120a]. – Analoges gilt auch für Anionenaustauscher[195]. In Tab. 12[196] sind stark basische Anionenaustauscher – alles quaternäre Ammoniumbasen – miteinander verglichen, die sich nur durch verschiedene, am Stickstoff substituierte Alkyl- bzw. Oxyalkylradikale unterscheiden. – Wiederholt hat man festgestellt, daß an Harzen mit chelatbildenden Gruppen Schwermetallionen besonders fest haften. Es liegen hier jedoch bisher wenig zuverlässige Gleichgewichtsmessungen vor (s. Kapitel 265). – In Tab. 13[197] sind einige Polystyrolderivate von SKOGSEID nach steigender K^+-Selektivität geordnet. Mit zunehmendem Gehalt an Sulfonsäure- und Nitrogruppen nimmt diese Selektivität zu. Das K^+-selektivste Derivat steht in der Konstitution seiner aktiven Gruppen dem Dipikrylamin nahe.

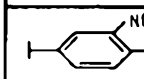
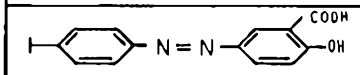
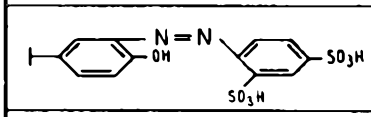
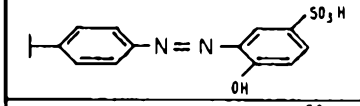
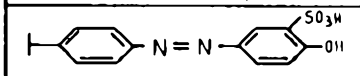
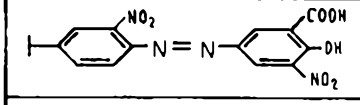
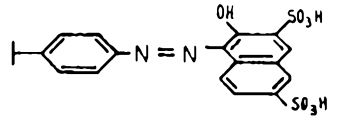
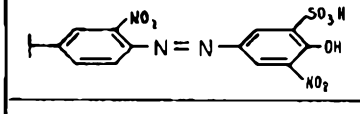
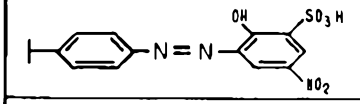
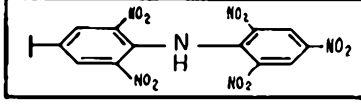
Tab. 12. Spezieller Aufbau von Anionenaustauschern

Aktive Gruppen der Ionenaustauschharze	$K_S^{Cl}_{OH}$
	36,4
	31,7
	24,3
	4,2
	1,95
	0,95
	0,77

Tab. 13. Spezieller Aufbau von Polystyrolderivaten

K-Selektivität

Anreicherung von K^+ aus dem Meerwasser

	$K_S^{K}_{\Sigma Na,Ca,Mg}$
	1,25
	1,60
	1,70
	1,79
	2,50
	2,54
	2,71
	3,52
	4,10
	6,00

[189] I. KADOMTZEFF, *C. R. Acad. Sci.* 237 (1953) 609.
[190] R. KUNIN und R. E. BARRY, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1269.
[191] R. KUNIN und R. J. MYERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2874.
[192] Siehe Ref. 190.
[193] J. I. BREGMAN und Y. MURATA, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1867.
[194] Nach J. I. BREGMAN, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1953) 135, Tab. 4.
[195] R. KUNIN und F. X. MCGARVEY, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1265; R. M. WHEATON und W. C. BAUMAN, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 1088; S. PETERSON, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1953) 144.
[196] U.S. 2 614 099 (1952).
[197] A. SKOGSEID, Diss., S. 64–7, Oslo 1948.

323. Äußere Faktoren

Äußere Faktoren sind häufig ausschlaggebend für das Gelingen einer Ionentrennung. Abb. 21[198] demonstriert die oft festgestellte Tatsache, daß der Selektivitätskoeffizient für mehrwertige gegenüber wenigerwertigen Ionen bei verdünnterer Außenlösung größer ist[199]. Dieser Koeffizient ist außerdem meist um so höher für das stärker haftende Ion, je weniger von demselben vorhanden ist[200] (Abb. 22)[201]. Die Art der nichtaustauschbaren Ionen, die den gleichen Ladungssinn wie der Austauscher aufweisen, beeinflussen die Ionenverteilung nur wenig[202]. Bedeutungsvoll sind jedoch die Art des Lösungsmittels[203] und die Art und Menge der Zusätze. Es sei nur angeführt, daß Chelatbildner, wie Citronensäure oder Äthylendiamintetraessigsäure, die Selektivität von Kationenaustauschern für Schwermetallionen stark herabsetzen[204]. Daß die Ionenverteilung im Gleichgewicht auch stark von der Temperatur abhängen kann[205], zeigen die in Abb. 23[206] wiedergegebenen Bestimmungen.

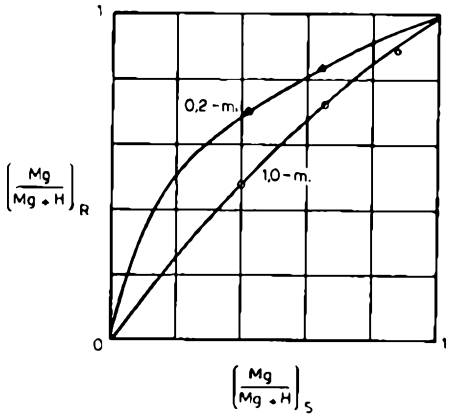


Abb. 21. Gesamtkonzentration an Ionen in der Lösung
Mg–H-Austauschisothermen am Ionenaustauscherharz AV bei Gesamtkonzentrationen von 1,0-m. und 0,2-m. Chlorid

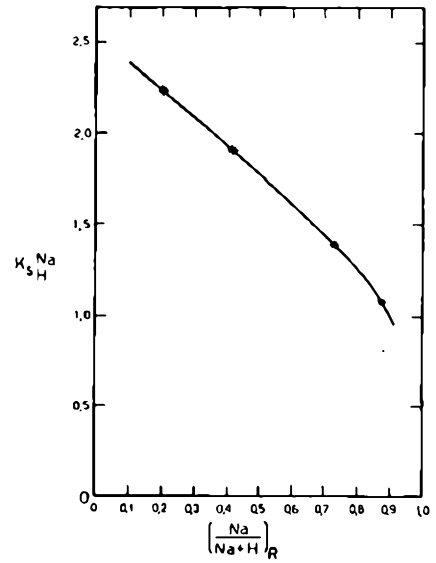


Abb. 22. Konzentrationsverhältnis an austauschbaren Ionen
$K_S^{Na}_H$ bei steigender Belegung eines Polystyrolsulfonsäureharzes mit Na

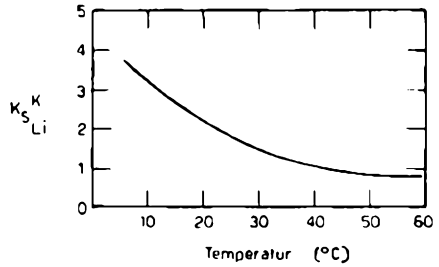


Abb. 23. Temperatur
$K_S^K_{Li}$ bei verschiedenen Temperaturen für ein mit 2% Divinylbenzol vernetztes Polystyrolsulfonsäureharz

324. Reaktionszeit

Schließlich hängt die Ionenverteilung auch noch von der Reaktionszeit ab, da ja die Ionenaustauschreaktionen Zeitreaktionen sind. Die Gleichgewichte sind zuweilen in wenigen Minuten praktisch erreicht; sie sind aber manchmal selbst nach Monaten noch nicht eingestellt. So ist man oft gezwungen, im Ungleichgewicht zu arbeiten.

Es gilt allgemein, daß Ionen, die im Gleichgewicht sehr stark am Austauscher haften, sehr langsam aufgenommen werden. So wird z. B. beim Austausch von K^+ gegen H^+ das Gleichgewicht viel rascher erreicht als beim Austauscher Zn^{++} gegen H^+ (Abb. 24)[207]. Bei kurzen Reaktionszeiten wird praktisch noch kein Zn^{++} aufgenommen. – Für gewisse Trennungen ist es daher sehr vorteilhaft, gerade im Ungleichgewicht zu arbeiten.

[198] Nach A. Skogseid, Diss., S. 62, Fig. 7., Oslo 1948.

[199] E. Ivanova und R. Rabinerson, *Kolloid-Z. 63* (1933) 165; L. Wiklander, *Ann. Roy. Agric. Coll. Sweden 14* (1946) 1; N. E. Topp, *Sci. Progr. 39* (1951) 640.

[200] L. Wiklander, *Ann. Roy. Agric. Coll. Sweden 14* (1946) 1; *Acta Agric. Scand. 1* (1951) 190; J. F. Duncan und B. A. J. Lister, *J. Chem. Soc. 1949*, 3285; W. K. Lowen *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 2666; D. Reichenberg, K. W. Pepper und D. J. McCauley, *J. Chem. Soc. 1951*, 493; E. Höcfeldt, *Acta Chem. Scand. 5* (1951) 1400; *Ark. Kemi 5* (1952) 147; C. W. Davies und G. D. Yeoman, *Trans. Faraday Soc. 49* (1953) 968, 975.

[201] G. E. Boyd, B. A. Soldano und O. D. Bonner, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 457, Fig. 2.

[202] E. Ungerer, *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkde. 18* (1930) 342, *23* (1932) 353; T. R. E. Kressman und J. A. Kitchener, *J. Chem. Soc. 1949*, 1190.

[203] G. Wiegner, *Trans. Third Int. Congr. Soil Sci.* 3 (1936) 5; T. R. E. Kressman und J. A. Kitchener, *J. Chem. Soc. 1949*, 1211; G. W. Bodamer und R. Kunin, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 2577; C. W. Keenan und W. J. McDowell, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 6348; T. Sakaki und H. Kakihana, *Kagaku 23* (1953) 471, ref. in *Chem. Abstr. 47* (1953) 10951d; L. Katzin und E. Gebert, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 801; T. Vermeulen und E. H. Huffman, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 1658; S. L. Bafna, *J. Sci. Ind. Res. 12 B* (1953) 613, ref. in *Chem. Abstr. 48* (1954) 8610a; B. Sansoni, *Angew. Chem. 66* (1954) 330.

[204] *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2769.

[205] G. Dickel und A. Meyer, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 901.

[206] J. I. Bregman, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 57* (1953) 142, Fig. 10.

[207] J.-P. Cornaz, 1954, unveröffentlicht; K. Hutschneker, 1954, unveröffentlicht.

Aus diesen Andeutungen geht bereits hervor, daß Kenntnisse über die Kinetik des Ionenaustausches auch für praktische Zwecke erforderlich sind.

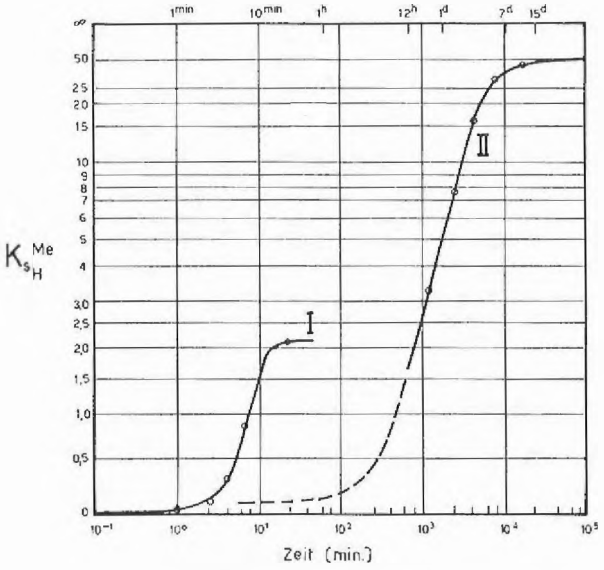


Abb. 24. Reaktionszeit $K_{s_H}^{Me}$ zu verschiedenen Zeiten

I: $K_{s_H}^{Na}$ an Dowex 50 bei 20 °C II: $K_{s_H}^{Zn}$ an Dowex 50 bei 70 °C

Obwohl es sich bei der vorstehenden Arbeit um ein Sammelreferat handelt, sei betont, daß es uns nur dank großzügigen Beiträgen aus dem Weinbaufonds des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartements möglich war, uns während der letzten Jahre mit Ionenaustauschern zu beschäftigen. Auch an dieser Stelle sei den zuständigen Behörden für die gewährten Unterstützungen bestens gedankt. – Herrn dipl. Ing.-Chem. J.-P. Cornaz danken wir für seine Mitarbeit.

Résumé

Les échangeurs d'ions sont caractérisés comme polyélectrolytes insolubles. Leurs contre-ions sont facilement échangés, c.-à-d. remplacés par d'autres ions. Par la séparation très simple des particules insolubles d'échangeurs d'ions de la solution, le phénomène d'échange peut être utilisé dans le but de séparer des ions.

La découverte de la possibilité de synthèse de résines avec le caractère d'échangeurs d'ions par Adams et Holmes (1935) marque une étappe très importante dans l'histoire de ces substances, tant pour l'obtention que pour l'application; ces échangeurs d'ions synthétiques sont en effet utilisés ces derniers temps de plus en plus au laboratoire et à l'industrie.

La constitution des échangeurs d'ions. Après l'énumération de quelques:

échangeurs d'ions minéraux naturels,
échangeurs d'ions organiques naturels,
dérivés de produits naturels polymères avec le caractère d'échangeurs d'ions et
échangeurs d'ions minéraux synthétiques,

la mode d'obtention par polymérisation des

échangeurs d'ions organiques synthétiques

sera discutée. Ces résines synthétiques sont caractérisées par un réseau tridimensionel et très poreux. Pour pouvoir les constituer, les produits de départ monomères doivent posséder, en moyenne, un peu plus que deux groupes aptes à réagir dans la polymérisation: par exemple utilise-t-on très souvent une copolymérisation de molécules avec deux groupes réactifs avec une quantité plus petite de molécules avec quatre groupes réactifs. Polymérisation par condensation et par addition sont utilisées pour la synthèse des résines d'échangeurs d'ions. Les groupes dissociables indispensables dans un échangeur d'ions peuvent être présents déjà dans le monomère, ou ne seront introduits qu'après polymérisation.

La synthèse de quelques échangeurs est discutée plus en détail, tels que:

échangeurs de cations,
échangeurs d'anions,
échangeurs ampholytiques,
échangeurs d'ions possédants une grande sélectivité pour quelques ions déterminés,
résines décolorantes et
échangeurs d'électrons.

Les réactions d'échange d'ions. Caractère et quelques types représentatifs de ces réactions sont esquissés. Une répartition asymétrique d'un ion donné entre échangeur et solution peut très souvent être observée; ce n'est que par cette propriété que les échangeurs d'ions trouvent une application si importante.

Les facteurs qui influencent cette répartition entre échangeur et solution sont discutés à l'aide des donnés expérimentales de la littérature. Les facteurs qui suivent sont traités:

propriétés des ions échangeables
(sens de la charge, dimensions, forme, nombre de charge et constitution spéciale),
propriétés des échangeurs d'ions
(dimension et forme des particules, degré d'entrelacement, capacité d'échange et constitution spéciale),
facteurs extérieurs
(concentration totale en ions de la solution, rapport de concentration des ions échangeables dans la solution, espèce d'ions non-échangeables dans la solution, espèce et quantité d'additions, type de solvant et température) et
temps de réaction.
(Les réactions d'échange d'ions dépendent du temps à cause des phénomènes de diffusion. Il est parfois préférable de ne pas attendre l'équilibre complet, en autres termes de travailler sous conditions non-équilibrées.)

Les influences de ces facteurs sur la sélectivité (c.-à-d. la préférence de l'échangeur d'ions pour un ion déterminé) peuvent être formulées en diverses règles.

Chronique Chronik Cronaca

Redaktionskommission der Chimia. Dr. O. Kaiser, Basel, Mitglied der Redaktionskommission seit der Begründung unseres Verbandsorgans im Jahre 1947, ist auf eigenen Wunsch von seinem Amt zurückgetreten. Neu in die Kommission aufgenommen wurden: Prof. Dr. E. Brandenberger, Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich; Prof. Dr. C. Schwarzenbach, Universität Zürich; Prof. Dr. R. Signer, Universität Bern.

Prof. Dr. Gerold Schwarzenbach, zurzeit Inhaber des Lehrstuhls für anorganische und analytische Chemie an der Universität Zürich, ist vom Bundesrat zum Nachfolger Professor W. D. Treadwells an die Eidgenössische Technische Hochschule gewählt worden.

Professor A. I. Virtanen, Helsinki, Nobelpreisträger für Chemie (1945), feierte am 15. Januar seinen sechzigsten Geburtstag. Seit einem Studienaufenthalt an der ETH in Zürich bei Professor Wiegner im Jahre 1920 ist der Jubilar mit der Schweiz eng verbunden geblieben.

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., Mühlemattstraße 17, Luzern
Sekretär / Secrétaire: Dr. M. LÜTHI, Alpenstraße 10, Burgdorf
Präsident der Schweizerischen Chemiker-Kammer / Président de la Chambre suisse des chimistes: Dr. A. FERRERO, 1, avenue de Miremont, Genève
Geschäftsstelle und Stellenvermittlung / Bureau et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG, Seefeldstraße 8, Zürich 8, 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

Neue Mitglieder

Allisson Ferdinand, Dr., Mettlistraße 904, Oberrieden ZH
Antener Ilse, Dr., 7, rue des Deux Temples, Vevey
Cohen Arne, Dr., Brüderhofweg 36, Zürich 6/57
Girtanner Walter, Dr., Dorfstraße 91, Thalwil
Richner Rudolf, dipl. Chem., Kulmerweg 346, Lenzburg

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

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:

Häderli Hans, dipl. Chem., Gottesacker 20, Pratteln
Kunz-Massot Alwin Jakob, dipl. Chem., Gellertstraße 40, Basel
Rinderknecht Hans, dipl. Chem., Villa Forille, Grandson

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

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 19. Januar 1955

W. KERN (Mainz), *Die Katalyse der Autoxydation ungesättigter Verbindungen*

Der Referent berichtete über die am Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz im Gange befindlichen Untersuchungen zur katalytischen Beeinflussung der Autoxydation. Das Problem ist aus Polymerisationsuntersuchungen hervorgegangen, bei welchen die Autoxydation als Hilfsmittel zur Verfolgung der Kinetik der Polymerisation benützt werden kann. Die Versuche erfolgten anhand von Verbindungen mit einer isolierten Methylengruppe, wie sie Linolsäure und ihre Ester aufweisen. Aus den pro Mol Linolsäureester aufgenommenen Molen Sauerstoff lassen sich Oxydationsgrad und -geschwindigkeit berechnen. Aus dem Verlauf ergibt sich die Folgerung, daß die Autoxydation dieser Verbindungen eine katalytisch beschleunigte Oxydation ist, wobei ein nicht näher bekanntes Peroxyd als Katalysator wirkt.

Weitere Untersuchungen betrafen die katalytische Beeinflussung der Autoxydation durch Zusätze wie Azodiisobuttersäurenitril. Die dabei gefundenen Beziehungen zwischen Konzentration des Autokatalysators und Oxydationsgeschwindigkeit gelten jedoch nicht für alle ungesättigten Verbindungen; so findet man bei Dienen ein anderes Verhalten. Im Gegensatz zu einer Reihe von Peroxyden zeigen gewisse Hydroperoxyde, z. B. Cumolhydroperoxyd und tertiäres Butylhydroperoxyd, einen Einfluß auf die Oxydation. Ausgedehnte Versuche galten auch der Beschleunigung der Autoxydation durch Zusatz von Metallverbindungen. Die Ursache hiefür wird einer aktivierenden Wirkung solcher Verbindungen auf die Hydroperoxyde zugeschrieben. Eine besonders ausgeprägte Wirkung zeigen Ferri- und Cupri-Verbindungen. Aus systematischen Versuchen resultierte eine Liste, aus welcher ersichtlich ist, welche Typen von Peroxyden durch Kupferoktoat aktivierbar oder nichtaktivierbar sind.

A. BIELER

Sitzung vom 1. Februar 1955

G. HUBER (Basel), *Über neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Rohrzucker-Synthese*

Die Zucker-Synthese hat auch nach den klassischen Arbeiten von EMIL FISCHER noch zahlreiche Probleme offen gelassen, so insbesondere jenes der Synthese von Rohrzucker aus seinen Komponenten, der Glucose und Fructose. In neuerer Zeit suchte man der Lösung dieser Frage auch mit Hilfe theoretischer Überlegungen näherzukommen. Dies führte zu neuen, von R. U. LEMIEUX mit dem Referenten in den Laboratorien des «National Research Council of Canada» durchgeführten Untersuchungen. Während man früher als Glucose-Komponente immer gewisse Substitutionsprodukte der Glucose verwendet hatte, wurde auf Grund der Arbeiten von P. BRIGL das nach diesem benannte Anhydrid als geeignet zur Herstellung von α-Glucosiden befunden. Als Fructose-Komponente wurde das Fructose-Tetraacetat gewählt. Durch Zusammenschmelzen von BRIGL-Anhydrid und Fructose-Tetraacetat unter geeigneten Bedingungen konnte eine teilweise Umsetzung zu Octaacetyl-Saccharose erreicht werden, welche mit Hilfe papierchromatographischer Methoden isoliert und durch Deacetylierung in reine Saccharose übergeführt wurde. Auf Grund von

Isotopenverdünnungsanalysen ergaben sich Ausbeuten von 2,2 bis 8,8, im Mittel etwa 5 %. In ähnlicher Weise ist R. U. LEMIEUX mit Verwendung von BRIGL-Anhydrid auch die Synthese der Maltose gelungen. Die erstmals auf rein chemischem Wege gelungene Synthese der Saccharose dürfte, wie auch in der Diskussion betont worden ist, aus verschiedenen Gründen mit dem natürlichen Rohrzucker in absehbarer Zeit nicht in Konkurrenz treten. A. BIELER

Sitzung vom 16. Februar 1955

Frau M. GOEHRING (Heidelberg), *Neuere Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen*

Von den Ringsystemen unter den anorganischen Verbindungen ist der Schwefelstickstoff S_4N_4 schon seit 1834 bekannt. Seine Konstitution als 8-Ring wurde 1947 von der Referentin nachgewiesen. Weitere Untersuchungen aus den letzten Jahren an der Anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Heidelberg hatten die Reaktionen des Schwefelstickstoffs und die Darstellung weiterer Verbindungen dieser Elemente, zum Teil auch zusammen mit Sauerstoff, zum Gegenstand. Schwefelstickstoff kann Reaktionen eingehen, bei welchen der 8-Ring erhalten bleibt, und solche, bei denen eine Aufspaltung oder eine Bildung anderer Ringsysteme erfolgt. So läßt sich durch Hydrierung das ebenfalls einen 8-Ring bildende Tetrahydrid $S_4N_4H_4$ gewinnen.

Viel mannigfaltiger sind die auf einem Abbau des Schwefelstickstoffs beruhenden Reaktionen. Er läßt sich zu S_2N_2 zersetzen, welches seinerseits wieder zu dem vielleicht ein Kettenmolekül bildenden $(SN)_x$ polymerisiert. Durch Umsetzung von S_4N_4 mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak entstehen die Imidverbindungen S(NK) und $S(NK)_2$, beides feste gelbe Körper von großer Reaktionsfähigkeit; auch die entsprechenden Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalze sind dargestellt worden. Mit Hilfe der Nickel- und Kobalt-Carbonyle können die betreffenden Metalle in das S_4N_4-Molekül eingebaut werden, wobei z. B. das beständige violette Nickel-tetrathionitrosyl $Ni(NS)_4$ entsteht. Die Struktur dieser Verbindungen ist noch nicht genau bekannt.

Die Reaktionen zwischen Ammoniak und Säureanhydriden oder Säurechloriden führen zu verschiedenen sauerstoffhaltigen Schwefelstickstoff-Verbindungen. Aus Ammoniak und Schwefeltrioxyd entsteht in Nitromethan-Lösung ein polymeres Sulfimid $(O_2SNH)_x$, von welchem Silbersalze und Methylderivate der trimeren und tetrameren Form dargestellt werden konnten. Schwefeldioxyd oder Thionylchlorid liefern mit S_4N_4 die Verbindung $S_3N_2O_2$, welche durch Oxydation mit Schwefeltrioxyd zu Trischwefel-distickstoff-pentoxyd $S_3N_2O_5$, einer farblosen kristallisierten Verbindung, oxydiert werden kann. Sie wird als ringförmiges Derivat der Dischwefelsäure betrachtet. Die Konstitutionsaufklärung dieser und weiterer Verbindungen erfolgte mit Verwendung von durch ^{35}S gekennzeichnetem Schwefeltrioxyd.

Zusammenfassend wurde auf Grund der ausgeführten Reaktionen festgestellt, daß die Doppelbindungen im 8-Ring des Schwefelstickstoffs nicht als fest zu betrachten sind, sondern daß Mesomerie vorliegen muß. Bei den Reaktionen zeigt sich eine Tendenz zur Ausbildung negativer Ionen, wie (NO), (NS), (NSO), (NSO_2) usw., welche eine starke Neigung zur Polymerisation aufweisen. A. BIELER

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry. Von C. A. BENNETT und N. L. FRANKLIN. XVI + 724 Seiten. Chapman & Hall, Ltd., London 1954. Gebunden 50 s. – Zwei wesentliche Grundsätze waren wegleitend für das Zustandekommen dieses Buches, das seine Entstehung der Initiative des Komitees für angewandte mathematische Statistik des Forschungsrates der Vereinigten Staaten verdankt. Erstens beruht es auf der engen Zusammenarbeit zwischen einem Fachmann für mathematische Statistik mit chemischen Kenntnissen und einem Industriechemiker mit Erfahrung in statistischen Fragen. Zweitens hält es eine mittlere Linie ein zwischen den rein mathematischen Lehrbüchern der Statistik und den Werken, die in erster Linie zur praktischen Anwendung statistischer Methoden anleiten wollen. Als Folge dieser beiden Grundsätze ist ein Leitfaden entstanden, in dem die streng mathematische Form der Darstellung, Ableitung und Beweisführung eng verflochten ist mit den Gedankengängen und Problemen, die die Tag für Tag im chemischen Betrieb oder Laboratorium zu lösenden Aufgaben charakterisieren. Das Buch ist in erster Linie für Statistiker oder Ingenieurchemiker bestimmt, die das rationelle Planen und Auswerten von Versuchen und Beobachtungen in der chemischen Industrie zu ihrem Spezialfach wählen und sich deshalb mit den einschlägigen mathematisch-statistischen Methoden, ihren theoretischen Voraussetzungen und ihren praktischen Anwendungen gründlich vertraut machen wollen. Dagegen scheint es weniger geeignet für Chemiker, die nur nebenbei ein wenig Statistik und Versuchsplanung treiben wollen und deren Interesse vorwiegend auf praktische Hinweise und einfachere Anwendungen gerichtet ist. – Im Vorwort wird bescheiden gesagt, daß nur ein Bruchteil der heute bekannten Methoden besprochen wird; die getroffene Auswahl ist aber nicht nur der Absicht des Buches ausgezeichnet angepaßt, sondern auch überaus reichhaltig. In den ersten vier Kapiteln (132 Seiten) werden die mathematischen und logischen Grundlagen dargestellt, die im fünften Kapitel (83 Seiten) zur Entwicklung des Begriffs des statistischen Schlusses und seiner einfacheren Anwendungen (Vertrauensgrenzen und Vergleich von Durchschnitten und Streuungen) führen. Das sechste Kapitel (103 Seiten) behandelt die Regressions- und Korrelationsrechnung, das siebente (159 Seiten) die Streuungszerlegung, das achte (123 Seiten) das Planen von Versuchen. In den letzten drei Kapiteln werden besprochen: das Auswerten von Anzahlen, d. h. von qualitativen Merkmalen statt von Meßwerten (30 Seiten), die Kontrollstreifenmethode zur Produktionskontrolle, Überwachung analytischer Verfahren usw. (32 Seiten) und schließlich das Prüfen auf Zufälligkeit einer Reihe von Beobachtungen (26 Seiten). In Anhängen zu den einzelnen Kapiteln sind spezielle mathematische Ableitungen und Methoden zusammengefaßt, wie z. B. Gammafunktionen, *maximum likelihood*, Streuungskomponenten. 128 Literaturangaben erleichtern das Weiterverfolgen einzelner Probleme, sei es in mathematischer Beziehung, sei es in bezug auf Anwendungsbeispiele. Im Text finden sich viele der in der Fachliteratur verstreuten Zahlentabellen, die das Arbeiten mit einigen weniger verbreiteten Methoden ermöglichen, wie z. B. Prüfung auf Überhöhung und Schiefe, BARTLETT-Test bei kleinen Freiheitsgraden, Benutzung von Variationsbreiten oder Ordnungszahlen. – Ein reichhaltiges, vorzüglich ausgestattetes Werk, das fraglos eine Bereicherung der statistischen Fachliteratur darstellt.
R. BORTH

Wörterbuch der physiologischen Chemie. Von H. DYCKERHOFF. 175 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1955. Gebunden DM 18.50. – Aus dem Vorwort ist zu entnehmen, daß sich der Autor mit diesem handlichen Nachschlagewerk an seinen ärztlichen Kollegen wendet, um ihm beim Verstehen biochemischer Vorgänge behilflich zu sein. Die gesuchten Stichworte und Strukturformeln wird er darin rasch auffinden können, denn dieses Bändchen besticht zunächst durch eine klare und übersichtliche Anordnung des Gebotenen. Die Antwort, die er darin findet, muß verständlicherweise recht knapp ausfallen und ist sehr elementar gehalten. Es werden indessen allzu häufig medizinische Begriffe erörtert, die jedem Arzt geläufig sind, dagegen sucht man darin vergeblich nach wichtigen Stichworten, wie Transmethylierung, energiereiches Phosphat, Deuterium, Mitochondrien u. a. Vor allem stören die zahlreichen, zum Teil entstellenden Druckfehler, die besonders den Strukturformeln anhaften (vgl. z. B. Acetylcholin [S. 40] oder Glutathion [S. 75]). Da die Formeln für den Nichtchemiker bestimmt sind, sollten sie ferner nach einheitlichem Prinzip dargestellt sein (Benzolring!). Nach Ausmerzung der erwähnten Mängel wird dieses Wörterbuch dem Praktiker, der sich rasch und ohne hohe Ansprüche orientieren will, zweifellos manchen Dienst leisten können. H. AEBI

The Vitamins: Chemistry, Physiology, Pathology, Vol. III. Von W. H. SEBRELL und R. S. HARRIS. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 15.00. – In erfreulich rascher Folge ist auch der III. Band erschienen, so daß nun die Lieferung des ganzen Werkes abgeschlossen ist. Nach derselben Disposition wie in den ersten beiden Bänden sind noch die *p*-Aminobenzoic Acid, die Pteroylglutaminic Acid, die Vitamin B_6 Group, Riboflavin und die Tocopherols beschrieben worden. Ein abschließendes Kapitel ist den New and Unidentified Growth Factors (Carnitine, Peptides, Lyxoflavin, Coenzyme III usw.) gewidmet worden. Wiederum haben Forscher zahlreicher Wissensgebiete dazu beigetragen, ein möglichst abgerundetes und die Literatur bis und mit 1953 berücksichtigendes Bild der Erkenntnisse auf den hauptsächlichsten Teilgebieten der Vitamine, wie Nomenklatur, Chemie und Biochemie, Vorkommen, industrielle Bereitung, Pharmakologie, analytische und biologische Bestimmung, therapeutische Wirksamkeit und Anwendung, zu geben. – Überblicken wir nochmals das Gesamtwerk, so können wir das für den ersten Band abgegebene Urteil nur bestätigen und bekräftigen. Die Autoren vermochten uns ein höchst aktuelles und kritisch geschriebenes Spezialwerk vorzulegen, das selbst sehr strengen Anforderungen zu genügen vermag. Sowohl den chemisch, biochemisch und medizinisch orientierten Lesern bietet es Wertvolles.

J. BÜCHI

Dielectrics and Waves. XII + 284 Seiten. Gebunden $ 16.00. *Dielectric Materials and Applications*. XII + 438 Seiten. Gebunden $ 17.50. Herausgeber: A. R. VON HIPPEL. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. – Diese beiden Bücher sind nicht nur für Spezialisten bestimmt. Sie behandeln ein großes Gebiet der Physik, das gleichermaßen Physiker, Chemiker und Hochfrequenzingenieure interessieren kann. Im ersten Buch ist zunächst eine sehr schöne Darstellung der Grundtatsachen der elektrischen Felder, Kräfte und der Strahlung zu finden. Die Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit dielektrischen Materialien wird phänomenologisch beschrieben. Im zweiten Teil wird in ausgezeichneter Weise versucht, das Verhalten der Materie auf Grund der mikroskopischen Struktur zu deuten und zu verstehen, wobei die unerläßlichen Elemente der Wellen- und Quantenmechanik in knapper Art für den Leser dargestellt werden. Das Buch, welches überdies wertvolle Literaturangaben enthält, ist sehr zu empfehlen. – Das zweite Buch ist mit dem ersten verknüpft. Es enthält in der Einleitung nochmals die Grundlagen der dielektrischen Eigenschaften der Materie. Die weiteren Kapitel sind der Anwendung gewidmet und von bekannten Spezialisten (R. F. FIELD, W. B. WESTPHAL, D. J. EPSTEIN, W. P. STRANDBERG, F. BITTER u. a.) ausgezeichnet verfaßt. Die praktische Verwertung von dielektrischen Materialien in Industrie und Technik spielt eine immer größere Rolle. Daher sind Bücher solcher Art sehr zu begrüßen und können einem weiten Kreis von Interessierten bestens empfohlen werden. Außerdem enthält das Buch viele nützliche Tabellen und Kurven.

O. HUBER

Electrometric pH Determinations. Theory and Practice. Von R. G. BATES. XIII + 331 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 7.50. Das pH ist wahrscheinlich diejenige physikalisch-chemische Größe, die weitaus am häufigsten bestimmt wird, denn sie spielt nicht nur in der Chemie eine wichtige Rolle, sondern auch in der chemischen Technik, in der Biologie und Medizin, in der Bodenkunde usf. Nur ein geringer Bruchteil aller dieser Bestimmungen dürfte in Bewußtsein dessen, was eine pH-Messung nach dem heutigen Stand der Erkenntnis für Hintergründe hat, vorgenommen werden. Dies ist völlig unbedenklich, solange sich die Messung auf ganze oder allenfalls noch auf Zehntel-pH-Einheiten beschränkt. Wer aber genauere pH-Messungen auszuführen beabsichtigt, hat sich eingehender mit der Materie zu befassen. Das Buch von BATES wird ihm dabei eine ausgezeichnete Wegleitung sein. – Der Autor, Chemiker am «National Bureau of Standards» der USA, bespricht in den ersten sechs Kapiteln (Fundamental Principles and Conventions; Definitions of pH Scales; Liquid-Junction Potentials and Ionic Activities; Establishments of pH Standards; Buffer Solutions; Quantitativ Aspects of Acidity and Basicity in Nonaqueous Solutions) theoretische und experimentelle Grundlagen für eine praktische, elektrometrische pH-Skala. Von besonderem Interesse ist die zusammenfassende und vergleichende Diskussion der Bestrebungen zur Standardisierung des pH in wässerigen Lösungen (Kapitel 4), ferner die Ausführungen zum Begriff der Acidität nichtwäßriger Lösungen (Kapitel 6), die zeigen, welche Schwierigkeiten hier noch zu überwinden sind. – Vier weitere Kapitel (Cells, Electrodes and Techniques: Properties of Glass Electrodes; Measurements of Electromotive Force; The pH Meter; Automatic pH Control) sind der experimentellen Seite der pH-Messung gewidmet und reichen von der Besprechung der Meßelektroden und Meßzellen bis zu derjenigen der käuflichen pH-Meter und den Anordnungen zur automatischen pH-Regulierung in industriellen Betrieben. Eine Fülle von nützlichen Angaben und Winken ist hier zusammengetragen. Das Buch sei allen, die exakte pH-Messungen vorzunehmen haben, warm empfohlen.

K. HUBER

Histochemische Methoden. Von W. LIPP. Lieferung III. 24 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1954. Geheftet DM 6.–. – In der dritten Lieferung kommen drei weitere verbesserte Methoden zum Nachweis des Arginins zur Sprache, wovon zwei auf der von SAKAGUCHI (1925) gefundenen α-Naphtol-Reaktion und eine dritte auf der vom gleichen Entdecker stammenden 8-Hydroxychinolin-Reaktion beruhen. BARRNETT und SELIGMAN geben ein Verfahren an zum Nachweis proteingebundener Sulfhydryl- und Disulfidgruppen und ein weiteres nur für die Sulfhydrylgruppe, beidemal unter Verwendung des DDD-Reagenses. Und schließlich folgt noch eine verbesserte Methode der Nitroprussid-Reaktion zum Sulfhydrylgruppen-Nachweis. – Auch in dieser Lieferung wieder wird bei jeder Methode zuerst auf das Prinzip eingegangen, die benötigten Chemikalien zusammengestellt, auf die erforderliche Vorbehandlung der Schnitte und auf die Spezifität der Reaktionen eingegangen sowie die einschlägige Literatur aufgeführt.

R. SPICHTIG

Ion Transport across Membranes. Von H. T. CLARKE. 298 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 7.50. – Die Monographie faßt eine Reihe von Vorträgen zusammen, die auf einem Symposium über die Bedeutung der Proteine für Ionentransporte durch Membranen an der Columbia University 1950 gehalten worden sind, sowie weitere Beiträge. Eine Übersicht über den Ionentransport durch biologische Membranen gibt USSING, wobei insbesondere die von ihm eingeführte Prüfung auf aktiven Transport durch die Bestimmung der Fluxwerte von Isotopen in beiden Richtungen durch die Membran besprochen wird. HUXLEY gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Erregungsphysiologie am Nerven und die bei Erregung und Erholung an dieser Zelle stattfindenden Ionentransporte. WILSON und NACHMANSOHN begründen die NACHMANSOHNsche Anschauung über die Bedeutung von Acetylcholin für die Erregungsleitung am Nerven. Weitere Beiträge beschäftigen sich mit der Ionenpermeabilität des Erythrocyten (PARPART und HOFFMANN), mit Ionentransporten in der Niere (MUDGE), mit der Theorie der Ionendurchlässigkeit unbelebter, elektrisch geladener Membranen (Beiträge von SCATCHARD und SOLLNER, letzterer vor allem betreffend SOLLNERS permselektive Membranen). Ein Beitrag von KIRKWOOD behandelt den Ionentransport vom thermodynamischen Standpunkt, weitere Beiträge von HILL, von EDSALL und von GURD beschäftigen sich mit Fragen der Eiweißchemie (Theorie der Eiweißlösungen, Metallbindung an Eiweiß), die nur mittelbar mit Fragen des Ionentransportes in Verbindung stehen. Den Abschluß bildet ein Beitrag von DEBYE über Sedimentation ungeladener Teilchen in inhomogenen elektrischen Feldern.

W. WILBRANDT

Achema-Jahrbuch 1953/55 und Europäischer Katalog des chemischen Apparatewesens. Herausgegeben von H. BRETSCHNEIDER. Rund 900 Seiten. Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main 1954 (nicht im Buchhandel). – Das prächtig in Leinen gebundene Katalogwerk soll dem Teilnehmer der kommenden Achema-XI-Tagung in Frankfurt die sorgfältige Vorbereitung ermöglichen. Im einführenden Teil sind die Geleitworte der Vorsitzenden von chemischen Fachverbänden enthalten, die sich zur Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen zusammengeschlossen haben. Hier kommen u. a. zum Worte: Dr. *h.c.* E. CHOISY (Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein), Dr. *h.c.* A. WILHELM (Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie) und Dr. E. ZIEGLER (Schweizerischer Chemiker-Verband). Der folgende Abschnitt orientiert über Zweck und Ziel der Achema und der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Anschließend berichten die Vorsteher 26 namhafter europäischer Hochschul- und Forschungsinstitute auf dem Gebiet der chemischen Technik über Art und Umfang ihrer Tätigkeit. Beiträge von Prof. Dr. A. GUYER (ETH Zürich), Prof. Dr. P. GRASSMANN (ETH Zürich) und Prof. Dr. W. KUHN (Universität Basel) schildern die Verhältnisse an Schweizer Hochschulen. Der nächste Abschnitt bringt technisch-wissenschaftliche Abhandlungen über neuere, bemerkenswerte Leistungen der chemischen Apparate-, Maschinen- und Hilfsmaterialienindustrien, mitgeteilt von 92 Ausstellern. Ein ausführliches Firmenverzeichnis und nach Stichworten geordnete Sachverzeichnisse über Hilfsmittel der chemischen Technik («Wer liefert? Wer weiß über das Bescheid?») – in deutscher, englischer und französischer Sprache – nehmen den Hauptteil des Buches für sich in Anspruch.

Das bemerkenswerte Katalog- und Nachschlagewerk wird ergänzend abgeschlossen mit einem Wortmarkenverzeichnis, einem Anzeigenteil und einer umfassenden Inhaltsübersicht. – Das Achema-Jahrbuch wird zunächst nur den namentlich zur Achema-XI-Tagung angemeldeten Besuchern (im Rahmen der Teilnahmegebühr) unberechnet abgegeben. Der Bezug über den Buchhandel ist ausgeschlossen. Das vorliegende Jahrbuch stellt eine willkommene Ergänzung jeder chemisch-technischen Fachbibliothek dar.

H. Ammann

Cellulose and Cellulose Derivatives. Von E. Ott, H. M. Spurlin und M. W. Grafflin. 2. Auflage. 2. Band. VIII + 544 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.00 (vgl. *Chimia 9* [1955] 44). – Der vorliegende Band befaßt sich mit der Gewinnung der technischen Cellulose und der Herstellung ihrer Derivate. Zwecks besserem Verständnis wird einleitend die Struktur des Holzes rekapituliert und anschließend über die drei wichtigsten Aufschlußverfahren sehr knapp, aber treffend berichtet. Beim Sulfitzellstoff-Verfahren wird außer der intensivierten Ablaugenverbrennung nichts wesentlich Neues hinzugefügt; die Sulfat-Cellulose hat an Bedeutung stark zugenommen und beansprucht in den USA das weitaus größte Produktionsvolumen. Das Verfahren verdankt seine Stellung einerseits der Anspruchslosigkeit hinsichtlich der Holzqualität, andererseits den technischen Fortschritten: Vorhydrolyse und Mehrstufenbleiche erlauben heute die Fabrikation erstklassiger, weißer Zellstoffe mit hohem α-Gehalt. Das neuerdings wichtig werdende Neutralsulfit-Verfahren, welches Ausbeuten von über 80 % (ungebleicht) erzielt, dürfte ausführlicher behandelt sein. – Im Hinblick darauf, daß auch heute noch für die Herstellung der Cellulosederivate, vorab Cellulosenitrat, Baumwoll- bzw. Linters-Cellulose bevorzugt wird, wird deren Gewinnung etwas eingehender besprochen. Mit einem kleinen Kapitel wird die Cellulose aus Bastfasern, Gräsern und Einjahrspflanzen berücksichtigt. Illustriert ist nur der Abschnitt über die Bleichung und Veredelung des Zellstoffs, da diese Technik sehr große Wandlungen zu verzeichnen hat; selbstredend werden auch die neuen Bleichmittel (Chlordioxyd, Natriumchlorit und -peroxyd) gewürdigt. Der Bleichprozeß stellt die Drehscheibe dar, auf welcher sich sämtliche Probleme berühren: Mikrostruktur der Fasern, Einfluß der Aufschlußverfahren usw. und die Wünsche der Papiermacher und der noch heikleren Celluloseverarbeiter. – Das Papier ist und bleibt das wichtigste Zellstoffprodukt. Dementsprechend verdient der Mahlvorgang besondere Aufmerksamkeit. Ausführlich werden die vielfältigen Phänomene beleuchtet, wobei die Abkehr von der rein mechanischen Betrachtungsweise zugunsten der vermehrt kolloid-chemischen Deutung deutlich zum Ausdruck kommt. Struktur der Faser, dünn- und dickwandig, Aufschlußtechnik und Aufschlußgrad, Polymerisationsgrad und Hemicellulosegehalt, alle diese Faktoren beeinflussen Hydratation, Quellung, Opazität, Festigkeit usw., mithin das Mahlergebnis. – Zwei Drittel des Buchinhaltes beansprucht die Herstellung der Derivate der Cellulose, so daß für den Chemiker eine Unsumme von Material zusammengetragen worden ist. Einleitend wird die Reaktionsfähigkeit definiert und die Uniformität der Substitution der drei möglichen Hydroxylgruppen 2, 3 und 6 mathematisch zu erfassen versucht. Sofern der Einstellung des Gleichgewichtes genügend Zeit eingeräumt werde, verhalte sich die Cellulose bei der Veresterung wie niedrigmolekulare Reaktionsteilnehmer; die vom Reaktionspartner bevorzugte Besetzung der Stellen 2, 3 oder 6 ist (z. B. bei Monosubstitution) unabhängig von der Makrostruktur. – Anschließend wird sehr ausführlich die Herstellung der «Nitrocellulose» und kurz die der Sulfate und Phosphate behandelt. Viel Raum beanspruchen die Ester mit organischen Säuren, die Äther und die Viscose. Alkalicellulose und andere Metallderivate des Zellstoffs werden separat behandelt. Die Fülle des Stoffes erlaubt nicht, auch nur die wichtigen Derivate kurz zu skizzieren. – Der Praktiker vermißt ausführlichere Angaben als Wegleitung für Betrieb und Fertigung; Illustrationen sind tatsächlich dünn gesät.

E. Ammann

Glutathione. Proceedings of the Symposium Held at Ridgefield, Connecticut, November, 1953. Herausgegeben von S. Colowick, A. Lazarow, E. Racker, D. R. Schwarz, E. Stadtman und H. Waelsch. X + 341 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 7.50. – Glutathion (GSH), das F. G. Hopkins als erster 1921 aus Hefe kristallin isolierte, ist ein in Organismen weitverbreitetes Tripeptid, γ-Glutamyl-cysteyl-glycin. Der vorliegende Band gibt in 29 Beiträgen und zahlreichen Diskussionsbemerkungen einen guten Überblick der heutigen Kenntnisse von dieser Verbindung. Es wird über Konstitution, Eigenschaften, Synthesen, analytische Methoden, enzymatische Reaktionen und physiologische und klinische Wirkungen berichtet. – Es seien hier nur einige Beiträge, mehr oder weniger zufällig, angeführt. Bereits die einleitenden Betrachtungen von M. Calvin über Thiole und Disulfide sind sehr anregend; nach ihm dürfte GSH meist in der Thiazolinform vorliegen. Th. Wieland bespricht u. a. die chemischen Synthesen. J. E. Snoke und K. Bloch behandeln die Biosynthese aus den einzelnen Aminosäuren in Gegenwart geeigneter Enzyme (z. B. aus Taubenleber), ATP und Mg^{++}; K^+ wirkt dabei stark beschleunigend. – Man hat verschiedene Enzyme gefunden, die GSH oxydieren und GSSG reduzieren können. Nach den Ausführungen von E. Racker hat sich GSH u. a. bei Glyoxalase, Triosephosphorsäure-Dehydrogenase und Maleylacetoessigsäure-Isomerase als Coenzym erwiesen. So wirkt GSH im Organismus nicht allein als H-Überträger und durch Wechselwirkung mit anderen Thiolen und Disulfiden, sondern hat wohl noch spezifischere Aufgaben zu erfüllen. Bemerkenswert ist, daß GSH den Organismus gegen Alloxan-Diabetes (A. Lazarow), Strahlenschädigung und Kaliumüberschuß (E. P. Vollmer) etwas zu schützen vermag. – D. Mazia, der sich über die Beteiligung von GSH bei den strukturellen Veränderungen während der Zellteilung äußert, meint, daß sich das vorliegende Buch dem Leser von 1975 als ein «quaint but historic Symposium» darbieten wird. Für den Leser von 1955 ist es faszinierend und höchst aktuell.

H. Deuel

General Chemistry. A Topical Introduction. Von E. G. Rochow und M. K. Wilson. XII + 602 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 6.00. – Die Autoren stellten sich die Aufgabe, für amerikanische *first year students* ein interessantes Einführungsbuch in die Chemie zu schreiben und, ohne den Gegenstand zu verwässern, so viel davon in ausgewählter und vereinfachter Form zu bringen, wie ein Student in zwei Semestern aufnehmen kann. Dies geschieht in 28 wenig systematisch zusammengestellten Kapiteln. In diesen werden hauptsächlich Fragen der allgemeinen Chemie und der Chemie der wichtigeren nichtmetallischen Elemente erörtert. Je ein Kapitel behandelt die organische Chemie, die Biochemie, die Chemotherapie und die Makromoleküle. Für die Metalle in Theorie und Praxis bleibt noch ein Raum von 20 Seiten. Viele der Einzelheiten sind in Wort und Bild in leichtverständlicher, anschaulicher Weise dargestellt. Ausgangspunkt ist: «The cause of it all» (der unvoreingenommene Leser fragt sich von was): «The Structure of Atoms and Molecules». Beim Versuch, die Eigenschaften aus dem Atombau abzuleiten, wird mit den Tatsachen gelegentlich recht willkürlich umgesprungen. So steht z. B. Seite 77: «Kupfer I gleicht den Alkalielementen und bildet ein lösliches Hydroxyd.» – Das Buch mag amerikanischen *first year students* angemessen sein. Wir müssen an unsere Studenten höhere Anforderungen stellen.

W. Feitknecht

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von A. F. Holleman / E. Wiberg. 34.–36. Auflage. XXVIII + 661 Seiten. W. de Gruyter & Co., Berlin 1955. Gebunden DM 28.–. – Das bekannte Lehrbuch von Holleman/Wiberg liegt in neuer, wesentlich umgearbeiteter und ergänzter Auflage vor. Die neuen Ergebnisse der Forschung wurden, soweit im Rahmen eines Lehrbuches möglich, überall berücksichtigt, so daß man sich anhand dieses Buches über den neuesten Stand der anorganischen Chemie informieren kann. Besonders zu erwähnen ist die Umarbeitung der Abschnitte über die allotropen Modifikationen verschiedener Elemente (Schwefel, Selen, Tellur, Kohlenstoff u. a.). So ist z. B. die Darstellung der Bindungsverhältnisse im Graphit gegenüber der letzten Auflage berichtigt worden. Die Fortschritte auf den Gebieten der Schwefelchemie, der Carbonylchemie, der Kernphysik usw. wurden gebührend berücksichtigt. Vor allem haben auch die verschiedenen Abschnitte über den Bau der Atome und Moleküle kleinere und größere Ergänzungen erfahren. So wurden beispielsweise die Begriffe s-, p-, d- und f-Elektronen, das Pauli-Prinzip, die vier Quantenzahlen usw. eingeführt und die Komplexbildung der Übergangsmetalle näher besprochen. Im Zusammenhang mit der polaren Atombindung dürfte vielleicht in Zukunft auch der Paulingsche Begriff der Elektronegativität in Anwendung kommen und auf Zusammenhänge zwischen Polarität und Stabilität (Bindungsenergie) einer Bindung sowie Bildungswärmen von Verbindungen hingewiesen werden. Bei der Erläuterung des Aufbaues des Periodensystems wäre das Energiestufenschema der Elektronenzustände sehr wertvoll. – Über den Wert des Buches als Lehrbuch viele Worte zu verlieren, hieße Eulen nach Athen tragen. Der «Holleman-Wiberg» ist wohl das methodisch beste Lehrbuch der anorganischen Chemie in deutscher Sprache. Es vereinigt in glücklichster Auswahl Stofflehre und moderne Theorie. Besonders erfreulich ist, daß der Leser von Anfang an mit den modernen Begriffen und Vorstellungen vertraut gemacht wird, so daß er beim Studium

nicht erst die mühsamen Umwege über veraltete Anschauungen nehmen muß, ehe ihm die gegenwärtige Betrachtungsweise vorgelegt wird. (Hier wäre noch zu wünschen, daß dem «Valenzstrich» konsequent die Bedeutung «ein Elektronenpaar» zugelegt wird und «Strukturformeln» im alten Sinn, also auch für salzartige Stoffe, überhaupt nicht mehr erscheinen.) Sehr wertvoll sind auch die knappen, einprägsamen, doch stets umfassenden Beschreibungen technisch durchgeführter Prozesse. – Alles in allem kann das Buch auch in seiner neuen Auflage dem Studenten, dem Fortgeschrittenen und dem Praktiker, der sich über den neuesten Stand seiner Wissenschaft orientieren will, sehr empfohlen werden. Die mustergültige Klarheit der Darstellung macht es gerade für den Anfänger zu einem hervorragenden Führer durch das weite Gebiet der anorganischen Chemie.

H. R. CHRISTEN

Handbuch der mikrochemischen Methoden. Herausgegeben von F. HECHT und M. K. ZACHERL. Band I: *Organisch-präparative und mikroskopische Methoden*, Teil 1: *Präparative Mikromethoden in der organischen Chemie*, von H. LIEB und W. SCHÖNIGER / *Mikroskopische Methoden*, von L. KOFLER und ADELHEID KOFLER. VI + 236 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1954. Gebunden Fr. 48.60, bei Abnahme des gesamten Werkes Fr. 38.90. – Die Herausgabe eines Handbuches der mikrochemischen Methoden durch die namhaften österreichischen Mikrochemiker beweist, daß die führende Rolle auf diesem Gebiet doch nicht, wie manche befürchten, an die Amerikaner übergegangen ist. In den geplanten fünf Bänden sollen berufene Fachleute den gegenwärtigen Stand der Mikromethoden darlegen, und zwar in präparativer Chemie, Radiochemie, Biochemie, medizinischer und Lebensmittelchemie, in Polarographie, anorganischer und organischer Analyse und bei der Bestimmung physikalisch-chemischer Konstanten. Im ersten, hier zu besprechenden Band werden die organisch-präparativen Mikromethoden und die mikroskopischen Methoden dem ganzen Handbuch vorangestellt, wie ja auch die Gewinnung und Reinigung einer Substanz der quantitativen Analyse vorangeht. H. LIEB und W. SCHÖNIGER bringen eine reiche Auswahl an Geräten, die sich in der organischen Chemie beim Handhaben kleinster Mengen bewähren. Die meisten Erläuterungen sind so, daß man danach arbeiten kann; sonst wird auf das Schrifttum verwiesen. Den Text ergänzen 141 gute Abbildungen sowie Tabellen über Lösungsmittel, Kältemischungen und Heizbäder, ferner eine Übersicht der besprochenen Apparaturen. – Im zweiten größeren Teil des ersten Bandes behandeln L. KOFLER und A. KOFLER die von ihnen geschaffenen Apparate und mikroskopischen Methoden, die bei der Reinigung und Charakterisierung kleiner Substanzmengen so unentbehrliche Dienste leisten. Inhaltlich ist dieser Teil identisch mit dem bekannten Buch der gleichen Verfasser, dessen neueste Auflage in *Chimia 8* (1954) 201 besprochen worden ist. Die Wiedergabe im Handbuch ist leicht gekürzt, Schmelzpunktstabellen und Übungsbeispiele sind weggelassen. – Der Springer-Verlag sorgt für vorzügliche Ausstattung des Bandes. Leider findet sich das Schrifttum nicht in Fußnoten, sondern jeweils am Schluß der Abschnitte, was für den Leser längeres Blättern bedeutet. Sehr bedauerlich ist auch, zumal bei einem Nachschlagewerk, das Fehlen eines alphabetischen Registers; vielleicht ist ein solches als Abschluß des Gesamtwerks vorgesehen? – Trotz diesen kleinen Mängeln, die in den folgenden Bänden zu beheben wären, sollte das Handbuch in keiner chemischen Bibliothek fehlen. Seine Benützung ist auch Nicht-Mikrochemikern wärmstens zu empfehlen, denn Mikromethoden sind heute nicht nur unentbehrlich zur Aufarbeitung wertvoller Naturstoffe oder kostspieliger synthetischer Produkte, auch sonst verdrängen sie die Makromethoden mehr und mehr dank der erzielbaren Ersparnisse an Zeit, Material und Arbeit.

GERTRUD BUSSMANN

Die organische Analyse. Von K. H. BAUER. Dritte, ergänzte und erweiterte Auflage von H. MOLL. XIX + 628 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1954. Gebunden DM 32.–. – Das Buch beschreibt keine Analysengänge, wie sie für die organisch-chemische Analyse z. B. von STAUDINGER, für die chemische Toxikologie und die pharmazeutisch-chemische Analyse von GADAMER, AUTENRIETH, DIETZEL, WINTERFELD, BAMANN-ULLMANN und MÜHLEMANN-BÜRGIN vorgeschlagen wurden. – In den 27 Kapiteln werden die wichtigsten organischen Verbindungen behandelt. Neben allgemeinen Gruppenreaktionen sind viele spezielle Reaktionen aufgeführt, und – was besonders hervorzuheben ist – der Autor hat die neueste Literatur berücksichtigt und gibt die vollständigen Literaturzitate an. – Bei der Vielfalt der organischen Verbindungen ist es unmöglich, einen allgemein gültigen Analysengang anzugeben. Der Analytiker ist gezwungen, von Fall zu Fall ein Trennungs- und Bestimmungsverfahren auszuarbeiten. Das in relativ kurzer Zeit in dritter Auflage vorliegende Werk bietet für solche Aufgaben die nötigen Unterlagen. – Die speziellen Kapitel sind nach der pharmazeutisch-chemischen Seite orientiert. Beispielsweise seien die besonders eingehend behandelten Barbitursäurederivate und Alkaloide, ferner Fette, Wachse, ätherische Öle, Harze, Vitamine erwähnt. – Die organische Mikrochemie wurde im allgemeinen nicht berücksichtigt, doch steht dafür heute der erst kürzlich erschienene zweite Band von FEIGL (*Spot Tests*, II: *Organic Applications*) zur Verfügung. Über die mikrochemische Methode von KOFLER findet sich aber eine gute Zusammenfassung in BAUER-MOLL. – Gegenüber der letzten vor fünf Jahren erschienenen Auflage seien die neu aufgenommenen, bei der Behandlung der Tuberkulose wichtigen Stoffe wie *p*-Acetylaminobenzaldehyd-semicarbazon und *p*-Aminosalicylsäure (PAS) besonders erwähnt. Außerdem sind noch der bessere Druck und die schönere Aufmachung hervorzuheben. – Dem Analytiker, der sich mit Fragen der allgemeinen organischen und speziell der pharmazeutisch-chemischen Analyse oder chemischen Toxikologie zu befassen hat, kann dies Werk nur empfohlen werden.

A. BÜRGIN

Fluorine Chemistry, Vol. II. Herausgegeben von J. H. SIMONS. 565 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 13.50. – Auf den ersten Band dieses größten Werkes über Fluorchemie, der 1950 erschienen ist, folgt nach vier Jahren der zweite Band in ungefähr gleichem Umfang. Der zweite Band stellt eine Ergänzung des ersten Bandes dar, mit gleichzeitiger Widergabe der Fortschritte der Fluorchemie. – Aus der Zahl der Mitarbeiter, es sind deren acht, geht hervor, daß Fluorchemie heute in den USA auf breiter Basis betrieben wird. Der zweite Band ist in sieben Kapitel aufgeteilt. Das erste Kapitel behandelt die komplexen Salze und Säuren. Das zweite befaßt sich mit den Halogenfluoriden bzw. den Fortschritten seit der Beschreibung im ersten Band. Erfreulich ist das dritte Kapitel über die analytische Chemie des Fluors und fluorhaltiger Materialien. Obschon die einzelnen Methoden nicht ausführlich beschrieben sind, gestattet ein außerordentlich gründlicher Literaturnachweis das Auffinden der Originalabhandlungen. Das vierte Kapitel vermittelt weitere Kenntnisse über organische Fluorverbindungen. Die Einführung des Fluoratoms in das organische Molekül hat bemerkenswerte Änderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften der neuen Verbindung zur Folge. Dem Synthetiker steht heute eine Anzahl reaktionsfähiger fluorhaltiger Ausgangsverbindungen zur Verfügung, mit denen er arbeiten kann. Im fünften Kapitel werden metallorganische Verbindungen mit Fluorkohlenstoffradikalen beschrieben. Im sechsten Kapitel behandeln J. H. SIMONS und T. I. BRICE die seit dem Erscheinen des ersten Bandes neu gesammelten Erkenntnisse und Forschungsresultate der «Fluorcarbon Chemistry». Schließlich wird im siebenten und letzten Kapitel die Anwendung der Infrarotspektrometrie auf die Untersuchung der Fluorkohlenstoffverbindungen und Derivate ausführlich beschrieben. Die Infrarotspektrogramme, die in großer Zahl wiedergegeben sind, gestatten eine weitgehende Charakterisierung und Konstitutionsaufklärung der organischen Fluorverbindungen. – Zum Schluß sei nochmals die außerordentlich gründliche Bibliographie, wie sie schon im ersten Band hervortrat, gelobt.

P. URECH

Untersuchungen über die thermische Zündung von explosiblen Azetylenzersetzungen in Kapillaren. Von P. HÖLEMANN, R. HASSELMANN und G. DIX (Nr. 102 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen). 30 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1954. Broschiert DM 8.60. – Bei den neueren von Acetylen ausgehenden Synthesen ist die Vermeidung der explosiv verlaufenden Acetylenzersetzung von ausschlaggebender Wichtigkeit. Die im vorliegenden Heft veröffentlichten Untersuchungen befassen sich mit den verschiedenen hiefür maßgebenden Faktoren.

A. BIELER

Untersuchungen über die Löslichkeit von Azetylen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Von P. HÖLEMANN und R. HASSELMANN (Nr. 109 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen). 27 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1954. Broschiert DM 8.30. – Im Bestreben, das Aceton als Lösungsmittel für Acetylen durch schwerer flüchtige Stoffe zu ersetzen, wurde eine größere Anzahl solcher auf ihre Eignung geprüft, wobei insbesondere mit N-Methylpyrrolidon und Dimethylformamid günstige Resultate erhalten worden sind.

A. BIELER

Absorptionsprozesse in der chemischen Technik. 2. deutsche Ausgabe. Von W. M. RAMM. 415 Seiten + 4 eingefalzte Tafeln. VEB Verlag Technik, Berlin 1953. Gebunden DM 33.–. – Das aus dem Russischen übersetzte Werk behandelt in umfassender Weise ein Hauptgebiet der Verfahrenstechnik. Diese Monographie über die Absorption ent-

spricht schon deswegen einem Bedürfnis, weil die entsprechenden früheren Werke durch die Entwicklung der chemischen Technik als überholt zu betrachten sind. – Im theoretischen Teil werden Gleichgewichte, Diffusion und Stoffaustausch zwischen der flüssigen und der Gasphase auf mathematischer Grundlage behandelt. Ein Kapitel über die Berechnung der Absorptionsapparate leitet zum technischen Teil über. Die Prinzipien der verschiedenen Absorbertypen sind anschaulich dargestellt und werden hinsichtlich der Hydrodynamik, des Wirkungsgrades und des Stoffaustausches beurteilt. Schließlich werden die in der chemischen Technik ausgeführten Absorptionsverfahren, die zum Teil mit chemischen Reaktionen verbunden sind, eingehend besprochen. Die Mannigfaltigkeit in bezug auf die Gase und die Absorptionsflüssigkeiten oder -lösungen vermittelt ein Bild von der heute sehr verbreiteten Anwendung der Absorption in der chemischen Industrie. – Außer der einwandfreien Übersetzung ist auch zu bemerken, daß Druck und Illustrationen sich von denen früherer Übersetzungen aus dem Russischen vorteilhaft abheben. Dem ausführlichen Verzeichnis russischer Literatur ist ein solches der wichtigsten westeuropäischen und amerikanischen Publikationen über die Absorption beigefügt. A. BIELER

Dechema-Erfahrungsaustausch. Ergebnisse zu Einzelfragen des chemischen Apparatewesens, siebte Folge. 25 Einzelblätter. Dechema, Frankfurt am Main 1955. DM 10.– (für Dechema-Mitglieder DM 8.–) + DM 1.– für Verpackung und Porto. – Diese neue Folge von Mitteilungsblättern behandelt die Ausbesserung beschädigter Emailschichten, die Abdichtung poröser Gußteile, die Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kunststoffen und verschiedene weitere den Praktiker beschäftigende Probleme des chemischen Apparatewesens. A. BIELER

L'Industrie Chimique en Europe. Publié par L'Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1954. 162 Seiten. Broschiert ffr. 450.–. – Die Schrift gibt einen Überblick über die allgemeine Lage der chemischen Industrie in den der OECE angeschlossenen Ländern sowie über die Entwicklung der wichtigsten Produktionszweige. Der Text wird durch Anhänge und Tabellen mit einem reichen Zahlenmaterial ergänzt. A. BIELER

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Sicherheit im Chemiebetrieb. Ein Handbuch der Betriebsgefahren in der chemischen Industrie und ihre Verhütung. Herausgegeben in Zusammenarbeit und unter Förderung der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie von GUGGER, HEERING, MÜLLER, PRAHL, SCHILDT, VOLKMANN und WEDER. 507 Seiten. Econ-Verlag, Düsseldorf 1954. Gebunden DM 14.80.

Outlines of Enzyme Chemistry. Von J. B. NEILANDS und P. K. STUMPF. X + 315 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 6.50.

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik. XXI. Band 1954. Herausgegeben von W. HUSMANN. 279 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Gebunden DM 21.60.

Blutkrankheiten. Methodik, Klinik und Therapie. Vom H. FLEISCHHACKER. VIII + 247 Seiten. Verlag Wilhelm Maudrich, Wien/Bonn 1955. Gebunden Fr. 30.–.

Methods of Quantitative Micro-Analysis. 2. Auflage. Herausgegeben von R. F. MILTON und W. A. WATERS. XI + 742 Seiten. Edward Arnold, Ltd., London 1955. Gebunden 70 s.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESENIUS und G. JANDER. 2. Teil: *Qualitative Nachweisverfahren*, Band Ib: *Elemente der ersten Nebengruppe.* Von H. BODE. XIII + 144 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Broschiert DM 30.–.

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. 11. Band: *Lobelin und Lobeliaalkaloide.* Von W. GRAUBNER und G. PETERS. VIII + 74 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Broschiert DM 14.80.

Die komplexometrische Titration. Von G. SCHWARZENBACH. Band 45 der Reihe «Die chemische Analyse». XII + 100 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1955. Gebunden DM 21.–, broschiert DM 19.–.

A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis. Von R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG. VI + 484 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden $ 8.00.

The Harvey Lectures. Series XLIX (1953–1954). Herausgegeben von der Harvey Society of New York. VIII + 299 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden $ 7.50.

Celluloselacke. Von H. KNITTEL. Band 4 der «Lacktechnischen Schriften». 309 Seiten. Verlag W. A. COLOMB, Stuttgart 1955. In Kunststoff-Folie gebunden DM 19.80.

Physiologische Chemie. Ein Handbuch für Ärzte, Biologen und Chemiker. Herausgegeben von B. FLASCHENTRÄGER und E. LEHNARTZ. II. Band: *Der Stoffwechsel*, 1. Teil (in 2 Teilbänden). VI + VI + 1717 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 198.–.

Organic Syntheses. Collective Volume III. Herausgegeben von E. C. HORNING. X + 890 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 15.00.

Cellular Metabolism and Infections. Symposia of the Section on Microbiology, the New York Academy of Medicine, Nr. 8. Herausgegeben von E. RACKER. XI + 196 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 4.80.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Im Jahre 1954 hat die Ausfuhr schweizerischer chemischer Erzeugnisse einen neuen Höchststand erreicht, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Exporte 1951–1954 in 1000 Franken

	1951	1952	1953	1954
Pharmazeutika . . .	274594	292400	308351	366399
Synthetische Riechstoffe	43945	29500	31970	39879
Chemikalien zu gewerblichem Gebrauch	139142	94800	101233	130215
Anilinfarben und Indigo	276412	179500	234854	296187
	734093	596200	676408	832680

Die Ausfuhren lagen also im letzten Jahr um rund 100 Millionen Franken über den Exporten des bisher günstigsten Nachkriegsjahres 1951. Erfreulich ist, daß an dieser Steigerung sämtliche Exportzweige der chemischen Industrie beteiligt waren. Auf dem Gebiete der synthetischen Riechstoffe und der Chemikalien zu gewerblichem Gebrauch wurden allerdings die Ziffern des Jahres 1951 nicht erreicht.

Eine der wesentlichsten Ursachen der günstigen Entwicklung im abgelaufenen Jahr ist zweifellos in der Liberalisierung des westeuropäischen Warenaustausches, die 1954 weitere Fortschritte machte, zu erblicken. So sind insbesondere in der Bundesrepublik Deutschland und in Großbritannien wiederum eine Anzahl Chemiepositionen auf die Freiliste gesetzt worden. Auch Frankreich, das ständige Sorgenkind der OECE, hat sich, vorerst allerdings nur in bescheidenem Maße, zu einer Lockerung seiner Einfuhrrestriktionen durchgerungen. Neben der Steigerung des Exportes nach europäischen Ländern hat auch die Zunahme der Lieferungen nach überseeischen, insbesondere südamerikanischen Staaten zu dem hohen Ausfuhrtotal bei-

getragen. Eine beträchtliche Ausweitung haben vor allem die Ausfuhren von pharmazeutischen Produkten nach Argentinien und von Farbstoffen nach Brasilien erfahren.

Im Januar 1955 ist in London ein Abkommen über den schweizerisch-britischen Warenverkehr des laufenden Jahres unterzeichnet worden. Für die chemische Industrie ist vor allem bemerkenswert, daß eine Erhöhung der britischen Einfuhrquote für schweizerische Farbstoffe von 13,5 Millionen Franken auf rund 16 Millionen Franken erreicht werden konnte. Die übrigen Chemiekontingente, die unverändert aus dem Abkommen für das Vorjahr übernommen wurden, können als ausreichend bezeichnet werden, um so mehr, als sie für zahlreiche Produkte, die in den letzten Monaten liberalisiert wurden, nicht mehr beansprucht werden müssen. In den letzten Abkommen hatte Großbritannien für solche Produkte, deren Exporte nach britischen Gebieten durch die seinerzeitige Einschränkung der Liberalisierung besonders behindert waren, jeweils zusätzliche Importbewilligungen, sogenannte Härtequoten, zur Verfügung gestellt, so z. B. für Leim und für pharmazeutische Spezialitäten. Für die laufende Vertragsperiode konnte auf dem Gebiete der Chemie auf solche Härtequoten verzichtet werden, da die hiefür in Frage kommenden Produkte wieder auf die Freiliste gesetzt worden sind.

Das kurz vor der Jahreswende 1954/55 mit Indonesien abgeschlossene, ebenfalls für ein Jahr gültige Abkommen enthält für die Exporteure schweizerischer chemischer Erzeugnisse nichts wesentlich Neues, da sämtliche Kontingente, mit Ausnahme der Quote für Textilhilfsmittel, die von Fr. 500000.– auf Fr. 650000.– aufgestockt wurde, in der bisherigen Höhe beibehalten werden konnten.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrochemie

Electric Furnace Products Comp. Ltd., Toronto:

298965/66 (P 51). Elektrolytische Extraktion von metallischem Chrom unter Rückführung des reduzierten Anolyten in das Chrombad.

Pechiney Cie de Produits Chimiques, Paris:

301458 (P 51). Elektrolytischer Bleiniederschlag auf Aluminium und seinen Legierungen nach vorherigem Aufbringen einer pulverigen, aus einer Nickellösung erhaltenen Nickelschicht.

Métallique S.A., Biel:

302922 (52). Elektrolytisches Polieren von Messing mit 30–50prozentiger Phosphorsäure zwischen 35 und 50 °C.

Metallurgie

1. Behandlung von Erzen, Gußeisen und Aluminiumgewinnung

Metallgesellschaft AG., Frankfurt am Main:

299431 (P 51). Rösten von schwefelhaltigen Erzen in einer Wirbelschicht.

Osakeyhtiö Vuoksenniska AB., Imatra:

302971 (51). Reinigung von Eisenerzen mittels Chlorierung nach Vortrocknen der chlorierendes Salz enthaltenden Mischung zwischen 200 und 300 °C.

The Mond Nickel Comp. Ltd., London:

298962 (P 51). Gußeisen mit kugeligem Graphit durch Beifügen von Magnesiumnitrid.

Gebrüder Sulzer, AG., Winterthur:

299432 (51). Gußeisen mit kugeligem Graphit durch Entschwefeln mittels Cer und Behandeln mit Magnesium.

Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Paris:

302217 (P 51). Entschwefeln von Gußeisen mit einer mehr Flußspat als Kalk enthaltenden Schlacke.

The British Cast Iron Research Association, Birmingham:

303347 (P 51). Kupfer enthaltendes Graugußeisen, in welchem der Graphit mindestens vorwiegend in Knöllchenform vorhanden ist, durch Einführen von Magnesium und Cerium.

Vereinigte Aluminium-Werke AG., Bonn:

301503 (P 50). Reines Aluminium aus Aluminium enthaltenden Stoffen durch Überführen in gasförmige Subverbindungen und Abscheiden an einer von der Aufnahmefläche getrennten Stelle einer gasdurchlässigen Schicht.

2. Metallreinigung und Korrosionsschutz

Wacker-Chemie GmbH., München:

299722 (P 50). Reinigen von starrem Material mittels einer Flüssigkeit, die einen in ihr unlöslichen, festen, fein verteilten Stoff enthält, und Nachbehandeln mit einer Flüssigkeit, in der der feinverteilte Stoff löslich ist.

Ekstrand & Tholand, Inc., New York:

301459 (P 50). Beizen von Eisen und Stahl mit saurem Ammoniumsulfat unter Rückgewinnung des Beizmittels.

Metallgesellschaft AG., Frankfurt am Main:

298901 (48). Phosphatierung von Metallen mit chlorathaltigen Zinkphosphatlösungen, in denen ein Gewichtsverhältnis von Zn : P_2O_5 = 1 : 2,18 bis 3,7 und ein Gewichtsverhältnis von P_2O_5 : ClO_3, das den Wert 1 : 0,8 nicht überschreitet, eingehalten wird.

Gillette Safety Razor Comp., Boston:

299721 (P 50). Eiserne Gegenstände, insbesondere Rasierklingen, werden korrosionsbeständig gemacht, indem man sie in Gegenwart von Wasserdampf den Dämpfen einer Substanz (insbesondere aromatischer Säuren) aussetzt, die mit dem Metall der Gegenstände eine Schutzschicht bildet.

Rudolf Nowak, Waldbröl-Hermesdorf:

303293 (P 50). Veredelung von Metalloberflächen durch Diffusionsbehandlung mit Halogeniden des diffundierenden Elementes unter Zusatz von freiem Halogen.

W. Tschudi

Informations Informationen Notizie

Vortragstagung «The Functions and Education of the Chemical Engineer in Europe». Die «Institution of Chemical Engineers» bereitet für den 21. bis 23. März dieses Jahres in London unter obenstehendem Titel eine Konferenz vor.

Die fünfte Nobelpreisträgertagung in Lindau ist auf die Zeit vom 10. bis 16. Juli 1955 festgesetzt worden.

Erste Internationale Ausstellung für Laboratorienausstattung. Diese Schau wird in Gent vom 10. bis 25. September 1955 unter Mitwirkung der «Société Chimique de Belgique» veranstaltet.

«Kunststoffe 1955». Vom 8. bis 16. Oktober 1955 findet in Düsseldorf eine Fachmesse und Leistungsschau der Kunststoffindustrie statt.

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

CHIMIA

Volumen 9 Fasc. 4 1955 Pag. 73–96

Physikalische Chemie des Ionenaustausches*

Von PD Dr. W. BUSER unter Mitarbeit von Dr. P. GRAF und W. F. GRÜTTER

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

1. Ionenaustauschsysteme und Ionenaustauscher

Die rasche Entwicklung der Ionenaustauschverfahren in den letzten Jahren vollzog sich ganz von der experimentellen Seite her[1]. Sie gibt ein typisches Beispiel dafür, wie Praxis und Theorie oft eine Phasenverschiebung aufweisen. Mit der Anhäufung des experimentellen Materials wächst das Bedürfnis nach einer Ordnung und Deutung der zahlreichen Erscheinungen mit Hilfe theoretischer Überlegungen. Das Bestreben läuft auch hier darauf hinaus, die Empirie durch die Berechnung zu ersetzen.

Der Titel dieser Arbeit ist mehr als eine Fragestellung aufzufassen: Mit was für meßbaren Größen lassen sich Ionenaustauschsysteme charakterisieren? Wie weit lassen sich damit die Ionenaustauschvorgänge verstehen und einer Berechnung zugänglich machen? Was für physikalisch-chemische Größen lassen sich mit Hilfe von Ionenaustauschern messen? Die Beantwortung dieser Fragen kann im Rahmen dieser Übersicht nur eine ganz summarische sein.

Ionenaustauschvorgänge sind bei allen möglichen chemischen Umsetzungen anzutreffen; sei es bei Neutralisations-, Fällungs-, Komplexbildungs-, Reduktions- und Oxydationsreaktionen usw. Ionenaustauschvorgänge, wie sie hier zur Diskussion stehen, sind an die Anwesenheit von Polyionen gebunden, die nicht oder wenigstens nur beschränkt diffundieren können. Die Polyionenbildner können löslich oder schwerlöslich, und letztere können flüssig oder fest sein.

Ionenaustauschsysteme: Austauschersysteme mit löslichen Polyionen, wie Polyacrylsäuren und Pektinsäuren, wurden von DEUEL und Mitarbeitern[2] untersucht. Die Polyionen werden durch eine semipermeable Membran gegen die «Außenlösung» getrennt. Als lösliche Ionenaustauscher sind ganz allgemein Polyelektrolyte zu betrachten, wie z.B. Polystyrolsulfonsäuren[3], Vinyltoluolstyrolsulfonsäuren[4], chloromethylierte und aminierte Polystyrole[5], Polyphosphate[6–8], Seifenmicellen[9], Nukleinsäuren[10], die Polyelektrolyte von FUOSS und Mitarbeitern[11,12] usw.

Systeme mit schwerlöslichen, flüssigen Ionenaustauschern wurden von SMITH und Mitarbeitern beschrieben. Sie benützten unlösliche Polyamine[13]. Mit wässeriger Lösung ergibt sich ein Zweiphasensystem, das eine Membran überflüssig macht, was auch für die festen Austauschersubstanzen zutrifft.

Systeme mit festen Austauschern lassen sich außer mit wässeriger Lösung auch in Kombination mit nichtwässerigen Lösungen[14–26] oder mit Schmelzen[24,25] (Harnstoff, Acetamid, Benzoesäure) aufbauen, wobei neuartige Trenneffekte möglich sind. Feste Austauscher reagieren auch mit löslichen Polyelektrolyten oder mit anderen festen Austauschersubstanzen[27–31] *(Kontaktaustausch)*, sofern für intensive Berührung gesorgt wird.

Im folgenden steht das System feste Austauscher – wässerige Lösung im Vordergrund.

Ionenaustauscher: Wenn die polyionenbildenden Substanzen, die Ionenaustauscher, vom strukturellen Stand-

* Zweiter Vortrag, gehalten an der Ionenaustauscher-Tagung am 30. Oktober 1954 in Lausanne; s. auch *Chimia 9* (1955) 49.

[1] Monographien über Ionenaustausch: a) F. C. NACHOD *et al.*, *Ion Exchange*, New York 1949; b) R. KUNIN and R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins*, New York 1950; c) O. SAMUELSON, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry*, Stockholm 1952; d) Soc. Chem. Ind., *Ion Exchange and its Application*, London 1955. Eine Übersicht über zusammenfassende Artikel befindet sich bei e) H. DEUEL und K. HUTSCHNEKER, *Chimia 9* (1955) 49.

[2] H. DEUEL, K. HUTSCHNEKER und J. SOLMS, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 172.

[3] R. SIGNER und A. DEMAGISTRI, *J. Chim. physique 47* (1950) 704.

[4] R. A. MOCK und C. A. MARSHALL, *J. Polymer Sci. 8* (1954) 263.

[5] G. D. JONES, *Ind. Eng. Chem. 44* (1952) 2686.

[6] E. THILO, *Angew. Chem. 63* (1951) 508.

[7] U. SCHINDEWOLF und K. F. BONHOEFFER, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 216.

[8] U. SCHINDEWOLF, *Z. physikal. Chem. 1* (1954) 129, 134.

[9] K. HECKMANN, *Naturwiss. 40* (1953) 478.

[10] E. HAMMARSTEN, *Biochem. Z. 144* (1924) 383.

[11] R. M. FUOSS und G. I. CATHERS, *J. Polymer Sci. 2* (1947) 12.

[12] R. M. FUOSS und U. P. STRAUSS, *J. Polymer Sci. 3* (1948) 246.

[13] E. L. SMITH und J. E. PAGE, *J. Soc. Chem. Ind. 67* (1948) 48.

[14] R. J. MYERS, *Ind. Eng. Chem. 35* (1943) 858.

[15] D. A. ROBINSON und G. F. MILLS, *Ind. Eng. Chem. 41* (1949) 2221.

[16] R. FEINLAND und H. P. GREGOR, Abstr. Amer. Chem. Soc., 122nd Meeting, Sept. 1952; zit. in *Ann. Rev. Physic. Chem. 4* (1953) 373.

[17] H. BRUSSET und M. KIKINDAI, *Chim. analyt. 34* (1952) 192.

[18] C. W. KEENAN und J. W. MCDOWELL, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 6348.

[19] G. W. BODAMER und R. KUNIN, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 2577.

[20] T. SAKAKI und H. KAKIHANA, *Kagaku 23* (1953) 471; *Chem. Abstr. 47* (1953) 10951.

[21] L. I. KATZIN und E. GEBERT, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 801.

[22] T. VERMEULEN und E. H. HUFFMAN, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 1658.

[23] F. S. CHANCE, G. E. BOYD und H. J. GARBER, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 1671.

[24] *Z. Elektrochem. 57* (1953) 161-2; Diskussionsbemerkungen.

[25] P. SANSONI, Südwestdeutsche Chemiedozententagung, April 1954; *Angew. Chem. 66* (1954) 330.

[26] O. D. BONNER und J. C. MOOREFIELD, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 555.

[27] H. DEUEL, J. SOLMS und L. ANYAS-WEISZ, *Helv. Chim. Acta 33* (1950) 2171.

[28] H. DEUEL, L. ANYAS-WEISZ und J. SOLMS, *Experientia 7* (1951) 294.

[29] L. WIKLANDER, *Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden 16* (1951) 154.

[30] L. SAUNDERS und R. S. SHRIVASTAVA, *J. Chem. Soc. 1952*, 2111.

[31] D. R. LEWIS, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 1782.

punkte aus nebeneinander betrachtet werden, dann läßt sich feststellen, daß vom unlöslichen, regulär kristallisierenden Vertreter des toten Mineralreiches, z. B. Ultramarin[32], bis zum löslichen Polyion in der lebenden Zelle, z. B. einem Peptidmolekül, alle möglichen Übergänge vorhanden sind. Ungefähr in der Mitte zwischen den genannten Extremen stehen die sulfonierten Aktivkohlen und die synthetischen Kunstharzaustauscher. Bereits die Ionenaustauscherkristalle mit ihren strukturbedingten Fehlordnungserscheinungen[33] nehmen eine Zwischenstellung zwischen den völlig geordneten Kristallen und der Lösung ein. Die Beziehung zwischen Kunstharzaustauschergel und Lösung ist noch viel naheliegender.

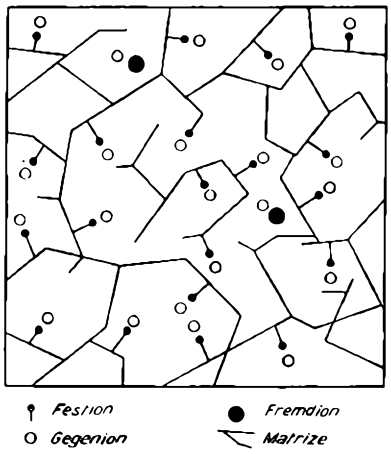


Abb. 1. Kunstharzaustauscher. Schematische Darstellung

Bei einer Kombination der verschiedenen Ionenaustauschsysteme, der zahlreichen Ionenaustauschersubstanzen und der noch zahlreicheren anorganischen und organischen Ionen entsteht eine überaus komplexe Vielfalt von Erscheinungen. Eine Beschränkung drängt sich deshalb von selbst auf. Das Folgende bezieht sich auf die Kunstharzaustauscher, die gegenwärtig im Vordergrund des Interesses stehen.

2. Charakterisierung von Kunstharzaustauschern

21. Ermittlung der Art der Festionen durch Titrationskurven

Die wesentlichen Bestandteile des Austauschers sind seine ionogenen Gruppen, die *Festionen*. Bei Kationenaustauschern handelt es sich in der Regel um Säuregruppen: $-SO_3^-$, $-CO_2^-$ oder phenolisches $-O^-$; bei Anionenaustauschern um Stickstoffbasen: $-NH_3^+$, $=NH_2^+$, $\equiv NH^+$, $\equiv N^+$. Neuerdings werden Kationenaustauscher mit $-PO_3^{2-}$-, $-PHO_2^-$-[34,35] und $-AsO_3^{2-}$-[36] sowie Anionenaustauscher mit $-SO^+$[37]-Gruppen beschrieben. Die chemische Natur der Festionen bestimmt weitgehend die Affinität des Austauschers für die Gegenionen, was besonders bei Kationenaustauschern zum Ausdruck kommt.

Bei Sulfonsäureharzen nimmt die Affinität für die Alkalionen vom Li^+ zum K^+ zu[35,38-42]. Bei Phosphorsäureharzen sind die Affinitätsverhältnisse gerade umgekehrt[34,35]. Diese Umkehr hängt zusammen mit der polarisierenden Wirkung der Kationen und der Polarisierbarkeit der anionischen Gruppen. Die Reihenfolge abnehmender Polarisierbarkeit ist: $PO_4^{3-} > H_2O > SO_4^{2-}$[34,43]. Das kleine Li^+-Ion übt im Gegensatz zum großen K^+-Ion eine stark polarisierende Wirkung aus. Es bevorzugt H_2O vor SO_4^{2-} aber PO_4^{3-} vor H_2O, was die Umkehr in der Reihenfolge der Affinität erklärt[35].

Die Festionen im organischen Netzwerk haben in bezug auf ihren Säure- oder Basencharakter ungefähr die gleichen Eigenschaften, die sie im ungebundenen Zustand besitzen. Austauscher mit Sulfonsäuregruppen sind als starke Festsäuren, solche mit quaternären Ammoniumgruppen als starke Festbasen zu bezeichnen. Sie lassen sich ohne weiteres mit Basen[38,44-47] bzw. Säuren[47-49], am besten in Gegenwart von Neutralsalz titrieren. Die Titrationskurven zeigen einen *p*H-Sprung, der demjenigen bei der Titration von $NaHSO_4$ oder $(CH_3)_4NOH$ entspricht. Austauscher mit schwach sauren[44,46,48-52] oder schwach basischen Gruppen[39,40,48,53,54] lassen keine rasche direkte Titration zu. Hier führt eine punktweise Titration zum Ziele, wobei für jeden Punkt der Titrationskurve ein besonderer Ansatz *(batch)* gemacht und stets Gleichgewichtseinstellung abgewartet wird[55,56,71]. Dem gleichen Zwecke dient die *progressive batch*-Methode[2,57]. Die Gleichgewichtseinstellung dauert Stunden und kann bei Phenol- und Aminharzen Tage[50] in Anspruch nehmen.

Diese gegenüber den niedermolekularen Produkten stark abweichenden Reaktionsgeschwindigkeiten sind als typischer

[32] F. M. Jaeger, *Trans. Faraday Soc. 25* (1929) 320.
[33] W. Buser, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 2334.
[34] J. I. Bregman und Y. Murata, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 1867.
[35] J. I. Bregman, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 57* (1954) 125.
[36] *Report Chem. Research Lab. 1952*, Teddington, Middlesex, zit. in *Ann. Rev. Physic. Chem. 5* (1954) 413.
[37] Holl. Pat. 72245 (1953).
[38] O. Samuelson, Diss. Tekn. Högskolan Stockholm 1944.
[39] L. Wiklander, *Kgl. Lantbruks-Högskol. Ann. 14* (1946) 1.
[40] W. C. Bauman und J. Eichhorn, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2830
[41] T. R. E. Kressman und J. A. Kitchener, *J. Chem. Soc. 1949*, 1190.
[42] H. P. Gregor und J. I. Bregman, *J. Colloid Sci. 6* (1951) 323.
[43] P. H. Teunissen und H. G. Bungenberg de Jong, *Kolloid-Beih. 48* (1938) 33.
[44] R. Griessbach, *Angew. Chem.*, Beih. *31* (1939).
[45] O. Samuelson, *Svensk. Kem. Tidskr. 54* (1942) 170.
[46] W. C. Bauman, *Ind. Eng. Chem. 38* (1946) 46.
[47] R. Kunin, *Anal. Chem. 21* (1949) 87.
[48] R. Kunin und F. X. McGarvey, *Ind. Eng. Chem. 41* (1949) 1265.
[49] R. M. Wheaton und W. C. Bauman, *Ind. Eng. Chem. 43* (1951) 1088.
[50] R. Kunin und Ruth E. Barry, *Ind. Eng. Chem. 41* (1949) 1269.
[51] M. Honda, *J. Chem. Soc. Japan 71* (1950) 183, 440.
[52] K. Haagen, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 178.
[53] R. Kunin und B. J. Myers, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2874.
[54] N. E. Topp und K. W. Pepper, *J. Chem. Soc. 1949*, 3299.
[55] H. P. Gregor und J. I. Bregman, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 2370.
[56] H. P. Gregor, B. R. Sundheim, K. M. Held und M. H. Waxman, *J. Colloid Sci. 7* (1952) 511.
[57] J. D. Cosgrove und J. D. H. Strickland, *J. Chem. Soc. 1950*, 1845.

Vernetzungseffekt zu betrachten[58]. So kann die Neutralisation der -COOH-Gruppen nur in dem Umfange vorwärtsschreiten, in dem die Zudiffusion an Fremdelektrolyt (in diesem Falle NaOH) oder die sukzessive Wegdiffusion der wenigen, jeweils im Dissoziationsgleichgewicht vorliegenden freien H^+ nach außen erfolgt. Die OH^- bleiben als Fremdionen um so stärker von der Harzphase ausgeschlossen, je mehr Festionen durch die zunehmende Neutralisation gebildet werden. Bei den schwach basischen Austauschern dürfte neben der Zudiffusion von Fremdelektrolyt (z.B. HCl), die Diffusionsgeschwindigkeit der im Hydrolysegleichgewicht des Austauschers vorliegenden OH^- maßgebend sein.

Bei Polyacrylsäure und Polyacrylsäureharzen wurde eine Abhängigkeit der Säurestärke von der Art und Größe der Gegenionen gefunden[59,60].

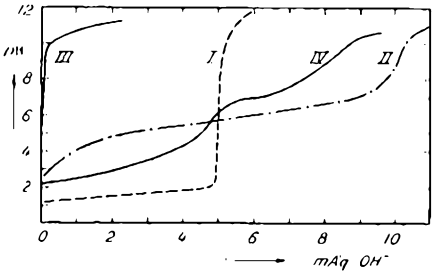


Abb. 2. Titrationskurven[35]. Titration von Kationenaustauschern mit NaOH. Festionen: *I* $-SO_3H$; *II* -COOH; *III* -OH; *IV* $-PO_3H_2$

Aus der Lage der Puffergebiete der Titrationskurve läßt sich die Art der anwesenden Festionen ermitteln[35].

22. *Austauschkapazität*

Die Menge der Festionen kann ebenfalls aus der Titrationskurve abgelesen werden. Die Festionenkonzentration legt das Aufnahmevermögen bzw. die Austauschkapazität des Austauschers fest. Sie hat einen großen Einfluß auf die interionischen Wechselwirkungskräfte in der Harzphase und damit auf die Ionenselektivität[2]. So zeigt ein stark vernetztes Sulfonsäureharz bei partieller Desulfonierung eine Abnahme der Selektivität für Na^+ gegenüber H^+, die beim 50% desulfonierten Produkt zu einer Selektivitätsumkehr führt[61].

Unter *totaler Austauschkapazität* ist die Gesamtmenge an austauschfähigen Gruppen zu verstehen.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die totale Kapazität nichts genau Feststehendes ist, sondern auch beim gleichen Produkt von Lieferung zu Lieferung Schwankungen unterworfen sein kann[62]; außerdem hängt sie vom Wassergehalt ab.

Die nutzbare Austauschkapazität[63–66] ist meist kleiner als die totale Austauschkapazität, sie hängt von den Versuchsbedingungen ab; bei schwach sauren und

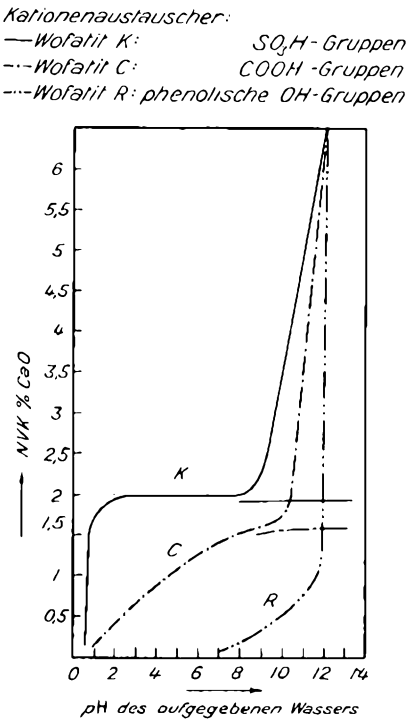


Abb. 3. Austauschkapazität[65]. Nutzbare Volumkapazität (NVK) von Kationenaustauschern in Abhängigkeit vom *p*H

schwach basischen Harzen insbesondere vom *p*H-Wert. Carbonsäureharze entwickeln ihr volles Austauschvermögen erst in alkalischer und schwach basische in saurer Lösung, entsprechend den Gleichgewichten

$$RCOOH \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} RCOO^- \quad \text{und} \quad RNH_2 \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} RNH_3^+$$

Die Aufnahmekapazität, d.h. das Äquivalent an aufgenommenen Ionen ist nicht unbedingt identisch mit der Austauschkapazität, d.h. dem Äquivalent an austauschfähigen Gruppen.

Bei einwertigen Ionen wurde durchwegs die gleiche Kapazität gefunden[67,67a], mit Ausnahme großer organischer Ionen, bei denen sich Siebeffekte bemerkbar machen[67,68] (Tab. 1). Die Aufnahmekapazität kann von der Art der Gegenionen abhängig sein. So bindet z.B. Wofatit K mehr Fe- oder Bi- als K-Äquivalente[38], weil die Schwermetalle basische Salze bilden und komplexartige Bindungen, z.B. mit OH-Gruppen[69], eingehen können. Auch Fremdionen treten in vermehrtem Maße in die Harzphase ein, wenn die Absättigung der Ladungen mehrwertiger Gegenionen durch die Festionen aus räumlichen Gründen Schwierigkeiten macht[70].

Die Kapazität von Austauschern kann, abgesehen von ihrer Bestimmung durch Titration, durch Anwendung

[58] *Z. Elektrochem. 57* (1953) 182, Diskussion.
[59] F. Bernstein, Diss. Polytechnic Institute of Brooklyn 1952; zit. in [35].
[60] H.P. Gregor, L.B. Luttinger und E.M. Loebl, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 5879.
[61] G.E. Boyd, B.A. Soldano und O.D. Bonner, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 456.
[62] G. E. Boyd und B. A. Soldano, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6091.
[63] H. Stach, *Angew. Chem. 63* (1951) 263.
[64] M. Zimmermann, *Angew. Chem. 64* (1952) 107.
[65] R. Griessbach, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 147.
[66] M. Mindick, *Ind. Eng. Chem. 47* (1955) 96.
[67] H. P. Gregor, J. I. Bregman, F. Gutoff, R. D. Broadley, D. E. Baldwin und C. G. Overberger, *J. Colloid Sci. 6* (1951) 20.
[67a] H. P. Gregor, J. Belle und R. A. Marcus, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1984.
[68] R. Kunin und R. J. Myers, *Discuss. Faraday Soc. 1949*, Heft 7, 114.
[69] K. H. Gustavson, *J. Soc. Leather Trades' Chemists 35* (1951) 160; *Chem. Abstr. 45* (1951) 9287.
[70] G. Manecke und E. Otto-Laupenmühlen, *Z. physik. Chem. 2* (1954) 336.

Tab. 1. Siebeffekt von Amberlit IRA 400 gegenüber Penicillin in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad[67]

Vernetzungsgrad % DVB •	Totale Austauschkapazität mÄq/g	Penicillin-kapazität mÄq/g
1	3,2	3,2
2	3,1	2,6
3	3,1	2,3
4	2,9	1,8
8	2,6	0,1

• % Divinylbenzol im Ausgangsgemisch

von Elutionsverfahren und Konzentrationsbestimmung im Eluat[48,53,71] oder am Austauschermaterial selbst durch Bestimmung der Gegenionen nach Mineralisierung[71–76] erhalten werden. Bei Sulfonsäureharzen bzw. Aminharzen wurde die totale Austauschkapazität auch aus dem S- bzw. N-Gehalt des Harzes berechnet, wobei sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergab[47,61].

23. Leitfähigkeit

Leitfähigkeitsmessungen an Ionenaustauschern geben Aufschluß über die Bindungsverhältnisse zwischen den Festionen und den Gegenionen. Trockene Austauscherharze sind schlechte Leiter. Mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt nimmt die Leitfähigkeit sprunghaft zu[76].

Bei Handelsprodukten mit hoher Kapazität handelt es sich vorwiegend um Ionenleitung; Gleichstrom- und Wechselstromleitfähigkeiten sind identisch[77,78]. HEYMAN und O'DONELL[79] haben die spezifische Leitfähigkeit von Austauschersäulen gemessen, die mit Leitfähigkeitswasser bedeckt waren.

Mit Wasserstoff- und Alkaliionen beladene Austauscher sind gute Leiter und gehören zu den starken Elektrolyten. Die Leitfähigkeit ist geringer als die der entsprechenden Ionen in wässeriger Lösung, geht aber ihrer Beweglichkeit proportional. Bei Austauschern mit Silberionen und mit zweiwertigen Ionen (Erdalkalien) und noch ausgeprägter bei solchen mit höherwertigen Ionen nimmt die Leitfähigkeit stark ab. Hier besteht keine Proportionalität mehr zur Beweglichkeit in Wasser. Aus diesen Messungen ergibt sich folgende Reihenfolge der Bindungsfestigkeit:

$$Th^{4+} > La^{3+} \gg Ba^{2+} > Ag^{+} > Ca^{2+} \quad Mg^{2+} \gg \text{Alkaliionen} > H^{+}$$

Deformierbare Ionen wie Ag^+ und höherwertige Ionen zeigen sehr hohe Bindungsfestigkeit, was auf komplexartige Bindungsverhältnisse bzw. Ionenpaarbildung[80,81] schließen läßt. Die Unterschiede zwischen ein- und mehrwertigen Ionen sind bei Sulfonsäureharzen, die kein phenolisches OH enthalten, nicht so ausgeprägt[77]. Messungen an Austauschermembranen[70,82–85] ergeben ein ähnliches Bild. Da hier die Messungen am kompakten Austauschermaterial ausgeführt werden, sind die Ergebnisse genauer und besser reproduzierbar. MANECKE und OTTO-LAUPENMÜHLEN[70] fanden wesentlich höhere Leitfähigkeiten (Tab. 2).

Tab. 2. Äquivalentleitfähigkeiten, gemessen an Phenolsulfonsäureharzen

Ionenart im Austauscher	Wasser[70] (22°)	Membran[70] (22°)		Säule[79] (18°)	
	λ_∞	λ	λ_∞/λ	λ	λ_∞/λ
H^+	336,0	152	2,21	18,3	17,2
Li^+	36,0	13,2	2,72	1,46	22,8
Na^+	47,0	19,9	2,36	1,98	22,0
K^+	69,0	25,5	2,7	2,66	24,3
NH_4^+	69,0	28,1	2,46	3,17	20,4
½ Mg^{2+}	50,0	6,95	7,17	0,52	90
½ Ca^{2+}	56,0	7,65	7,33	0,50	100
½ Sr^{2+}	56,0	7,75	7,24		
½ Ba^{2+}	60,0	6,8	8,82	0,29	190
⅓ Al^{3+}	58,0	2,86	20,4		

Aus den Leitfähigkeiten wurden mit Hilfe der NERNST-EINSTEINschen Formel Selbstdiffusionskoeffizienten berechnet, die recht gut mit den aus Messungen mit radioaktiven Tracern erhaltenen übereinstimmten[86]. Leitfähigkeit[70] und Diffusion[82,87,88] nehmen beide mit zunehmender Vernetzung ab.

Die unterschiedliche Beweglichkeit der Ionen im elektrischen Feld läßt sich zu quantitativen Trennungen ausnützen. Wenn eine waagrecht liegende Austauschersäule mit einer Lösung verschiedener Ionen beschickt wird, so ordnen sich die Ionen beim Anlegen einer Gleichspannung. Sie können entsprechend ihrer Beweglichkeit voneinander getrennt werden[78,89]. Ionenbeweglichkeiten in Austauschern sind von SCHLÖGL nach verschiedenen Methoden bestimmt worden[90]. Auf Grund der Leitfähigkeit sind Versuche zur elektrolytischen Regeneration von Austauschersäulen gemacht worden[77,78].

24. Quellung

Kunstharzaustauscher zeigen Quellungs- und Entquellungserscheinungen. Das ist eine weitere charakteristische Eigenschaft, die auf dem Wechselspiel des osmotischen Druckes der Ionen im Austauscher mit den

[71] S. B. RADDING, *R. C. Phillips* und N. K. HIESTER, *Anal. Chim. Acta 11* (1954) 538.
[72] W. K. LOWEN, R. W. STOENNER, W. J. ARGERSINGER, A. W. DAVIDSON und D. N. HUME, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 2666.
[73] G. F. SMITH, *Anal. Chim. Acta, 8* (1953) 397.
[74] L. W. HOLM und P. SVENSSON, *Acta Chem. Scand. 8* (1954) 527.
[75] E. HÖGFELDT und P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand. 8* (1954) 585.
[76] J. DEDEK, *Sucrerie belge, 70* (1950) 145; zit. in [78].
[77] K. S. SPIEGLER und C. D. CORYELL, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 106.
[78] K. S. SPIEGLER, *J. Electrochem. Soc. 100* (1953) 303C.
[79] E. HEYMAN und I. J. O'DONELL, *J. Colloid Sci. 4* (1949) 395.
[80] F. HELFFERICH, *Angew. Chem. 67* (1955) 13.
[81] P. ROSENBERG, zit. bei [80].
[82] G. MANECKE, *Z. physik. Chem. 201* (1952) 193.
[83] A. G. WINGER, G. W. BODAMER und R. KUNIN, *J. Electrochem. Soc. 100* (1953) 178.
[84] G. MANECKE und K. F. BONHOEFFER, *Z. Elektrochem. 55* (1951) 475.
[85] J. T. CLARKE, J. A. MARINSKY, W. JUDA, N. W. ROSENBERG und S. ALEXANDER, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 100.
[86] K. S. SPIEGLER und C. D. CORYELL, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 687.
[87] B. A. SOLDANO und G. E. BOYD, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 6099.
[88] G. E. BOYD und B. A. SOLDANO, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 6105.
[89] G. MANECKE, *Naturwiss.* 39 (1952) 62.
[90] R. SCHLÖGL, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 195.

elastischen Kräften der Kunstharzmatrize beruht. Das *Quellungsvolum* ist abhängig vom Vernetzungsgrad, von der Festionenkonzentration, von der Art der Gegenionen und von der Konzentration der Außenlösung. Eine Variation dieser Faktoren beeinflußt die Harzvolumina und damit auch die Affinitätsverhältnisse zwischen Austauscher und Gegenionen[2, 42, 61, 91, 92].

Unvernetzte Polystyrolsulfonsäure quillt infolge des osmotischen Druckes solange, bis sie das ganze Lösungsmittelvolumen gleichmäßig erfüllt. Vernetzte Produkte können nur begrenzt quellen[55]. Das Quellungsvolumen nimmt mit steigendem *Vernetzungsgrad* ab. Der Vernetzungsgrad wird durch den Anteil an Divinylbenzol (DVB) im Ausgangsgemisch angegeben, was aber nur eine rohe Definition darstellt. Er kann bei gegebenem Festionengehalt exakter durch Messung der Quellungsvolumina erhalten werden[93-100].

Der Einfluß der *Festionenkonzentration* auf die Quellung bei gleichbleibendem Vernetzungsgrad läßt sich an einem Harz mit Carboxylgruppen demonstrieren[101]. In der Säureform sind praktisch keine Festionen vorhanden, das Harz quillt in Wasser nur wenig, entsprechend der osmotischen Aktivität der wasseraffinen Carboxylgruppen. Hier bestehen analoge Verhältnisse, wie sie bei der Quellung von Polystyrol-divinylbenzol-polymerisaten in organischen Flüssigkeiten festgestellt worden sind[93]. Mit steigender Salzbildung steigt die Zahl der Festionen, der osmotische Druck und die Quellung nehmen zu, bis bei voller Ionisation ein Quellungsmaximum erreicht ist. Daß dabei gleichzeitig auch die Affinitätsverhältnisse ändern, geht aus der Messung von Gleichgewichten an Polyacryl-[2], Pektin-[2] und Sulfonsäureharzen[61] mit verschiedener Austauschkapazität hervor.

Bei gegebenem Vernetzungsgrad und Festionengehalt nimmt das Äquivalentvolumen des Austauschharzes bei hydratisierten Ionen mit dem Hydrat-Ionenradius zu; bei den Alkalisalzformen in der Reihenfolge $K < Na < Li$[92, 94, 97]. Die Affinität der Ionen zu Sulfonsäureaustauschern nimmt gerade umgekehrt vom K zum Li ab[35, 38-41, 102, 103]. Bei nicht hydratisierten Ionen nimmt das Äquivalentvolumen des Austauschers mit dem Kristallionenradius zu[92]; z.B. bei den Stickstoffderivaten in der Reihenfolge $NH_4^+ < (CH_3)_2NH_2^+ < (CH_3)_4N^+ < (C_2H_5)_4N^+ < (C_4H_9)_4N^+$. Hier nimmt die Affinität zu normal vernetzten Sulfonsäureaustauschern von NH_4^+ zum $(C_4H_9)_4N^+$ ab[35, 42, 92, 103]. Bei Anionenaustauschern wurde ein Zusammenhang zwischen Quellungsvolum und partiellem Molvolum der Anionen festgestellt[97a].

Bei großen Ionen und bei Harzen hoher Kapazität, wie etwa beim Amberlit IRC 50 kann es zu irreversibler Quellung kommen, wenn die Überführung in die Salzform in zu konzentrierter Lösung vorgenommen wird. Ein Teil der Vernetzungsstellen reißt auf, das Harz ändert den Vernetzungsgrad und quillt in viel stärkerem Ausmaße. Es kann sich sogar völlig lösen, wie das bei Polyacrylsäurederivaten angetroffen wurde[104].

Je größer die *Konzentration der Außenlösung* ist, desto mehr wirkt der osmotische Druck der Ionen in der Außenlösung dem osmotischen Druck der Ionen in der Harzphase entgegen. Der Austauscher schrumpft. Wenn er anschließend in verdünntere Lösung gebracht wird, quillt er wieder. Ein normales Sulfonsäureharz besitzt im geschrumpften Zustand, wie es beim Regenerieren mit konz. HCl vorliegt, eine Festionenkonzentration von etwa 4- bis 5-*n*. Wenn es sich beim Spülen mit H_2O nicht ausdehnen kann, übt es einen Druck von rund 100 at auf die Wände des Behälters aus. Gerade kürzlich wurde über das Zerknallen einer Austauschersäule berichtet, das auf diesen Umstand zurückzuführen war[105].

Die Harzpartikel sind bei Ionenaustauschreaktionen außerordentlich auf Druck und Zugkräfte beansprucht. Im Dauerbetrieb sind nur Harze geeignet, die einen sorgfältigen Herstellungsprozeß hinter sich haben und die aus völlig rissefreien Austauscherkörnern bestehen[100]. Deshalb nehmen Kugelpolymerisate immer mehr überhand, die auch mechanisch recht widerstandsfähig sind. Weniger sorgfältig hergestellte Produkte zeigen einen hohen Verschleiß wegen mangelhafter Festigkeit.

Wie CALMON[99] zeigte, kann das Quellungsvolumen schwach vernetzter Austauscher für analytische Zwecke ausgewertet werden. So zur Bestimmung der Konzentrationen starker Elektrolyte, des *p*H, des Dissoziationsgrades schwacher Elektrolyte usw.

25. Adsorption

Neben den COULOMB-Kräften zwischen den ionischen Gruppen sind auch VAN DER WAALSsche Kräfte zwischen dem Netzwerk des Austauschers und den gelösten Stoffen wirksam. Dabei spielt die Konstitution des Austauschharzes eine wichtige Rolle. Es zeigte sich, daß bei Anwesenheit phenolischer OH-Gruppen[38] die Affinität von Kationenaustauschern für organische Stoffe mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigt. Anderseits zeigen Anionenaustauscher ein gutes Adsorptionsvermögen für Phenole und Fettsäuren[107, 108]. Bei organischen Gegenionen kann es durch eine Überlagerung der Adsorptionskräfte über die Kräfte der interionischen Wechselwirkung zu einer Umkehr in der Reihenfolge der Affinitäten kommen.

Die Affinität substituierter Ammoniumionen sinkt gegenüber einem normal vernetzten Polystyrolsulfonsäureharz (> 5% DVB) mit zunehmendem Molekulargewicht (vgl. Kap. 24). An schwach vernetzten Austauschern (< 5% DVB) oder an Phenolsulfonsäureharzen[100] kehrt sich die Reihenfolge um, die Affinität steigt mit zunehmendem Molekulargewicht, entspre-

[91] D. REICHENBERG, K. W. PEPPER und D. J. MCCAULEY, *J. Chem. Soc. 1951*, 493.
[92] H. P. GREGOR und M. FREDERICK, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 57* (1954) 87.
[93] P. J. FLORY und J. REHNER, *J. Chem. Physics 11* (1943) 512, 521.
[94] H. P. GREGOR, F. GUTOFF und J. I. BREGMAN, *J. Colloid Sci. 6* (1951) 245.
[95] H. P. GREGOR, K. M. HELD und JUDITH BELLIN, *Anal. Chem. 23* (1951) 620.
[96] K. W. PEPPER, D. REICHENBERG und D. K. HALE, *J. Chem. Soc. 1952*, 3129.
[97] G. E. BOYD und B. A. SOLDANO, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 162.
[98] K. W. PEPPER und D. REICHENBERG, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 183.
[99] C. CALMON, *Anal. Chem. 24* (1952) 1456; *25* (1953) 490.
[100] K. W. PEPPER, H. M. PAISLEY und M. YOUNG, *J. Appl. Chem. 1* (1951) 124.
[101] H. P. GREGOR, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 642.
[102] G. E. BOYD, A. W. ADAMSON und L. S. MYERS, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2836.
[103] W. BUSER, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 1635.
[104] J. W. BREITENBACH und H. KARLINGER, *Mh. Chem. 80* (1949) 312.
[105] F. HELFFERICH, *Chem. Ing. Techn. 26* (1954) 231.
[106] R. M. WHEATON und D. F. HARRINGTON, *Ind. Eng. Chem. 44* (1952) 1796.
[107] H. ANDERS, *Gas- u. Wasserfach 92* (1951) 238; zit. bei [108].
[108] R. E. ANDERSON und R. D. HANSEN, *Ind. Eng. Chem. 47* (1955) 71.
[109] T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc. 1949*, 1208.

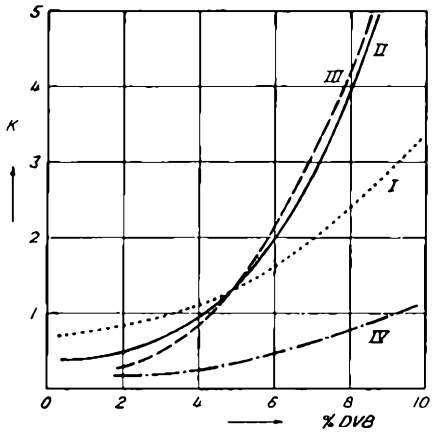


Abb. 4. Einfluß der Adsorption auf die Selektivität[35]. Selektivitätskoeffizienten organischer Kationen gegenüber Kalium in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad (ausgedrückt in % Divinylbenzol im Ausgangsgemisch). Je größer der K-Wert, desto mehr wird Kalium im Harz angereichert. *I* $(CH_3)_4N^+$; *II* $(C_2H_5)_4N^+$; *III* $(C_4H_9)_4N^+$; *IV* $(CH_3)_3N^+C_6H_5$

chend der Regel von TRAUBE, weil sich die Adsorptionskräfte hier verstärkt bemerkbar machen (Abb. 4)[35]. An Anionenaustauschern, die als Festionen substituierte Ammonium-Kationen enthalten, kommt die Gültigkeit der TRAUBEschen Regel viel allgemeiner zum Ausdruck. Die Affinität zu organischen Anionen steigt meist mit dem Molekulargewicht stark an[48,49,53, 110–112]. Aber auch die Konzentration in der Außenlösung hat einen Einfluß auf die Affinitätsverhältnisse[113].

Die Adsorption von Nichtelektrolyten folgt der FREUNDLICHschen oder LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme. Das Verhältnis von Nichtelektrolytkonzentration im Harz zu Nichtelektrolytkonzentration in Lösung nimmt mit steigender Konzentration an Nichtelektrolyt in der Lösung ab.

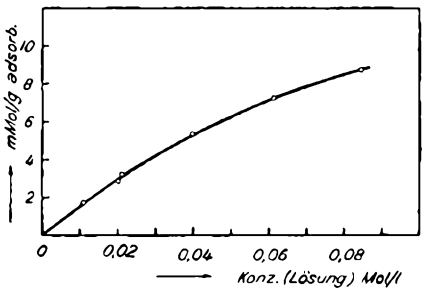


Abb. 5. Adsorption von Nichtelektrolyt[108]. Adsorptionsisotherme von *p*-Nitrophenol an Dowex 1 (Cl^--Form bei 25 °C)

An Kationenaustauschern werden Fettsäuren um so stärker adsorbiert, je länger die Kohlenstoffkette ist[110,114,115]. Aromatische Verbindungen, wie Benzoesäure, Gallussäure usw. werden stärker adsorbiert als aliphatische[110,116]. Die Korngröße des Austauschers hat keinen wesentlichen Einfluß[110].

[110] C. W. DAVIES und G. G. THOMAS, *J. Chem. Soc. 1951*, 2624.
[111] S. PETERSON und E. GOWEN, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 2584.
[112] S. PETERSON, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 57* (1954) 144.
[113] S. PETERSON und R. W. JEFFERS, *Trans. Kentucky Acad. Sci. 13* (1952) 227; zit. bei [112].
[114] K. ERLER, *Z. anal. Chem. 131* (1950) 106.
[115] C. W. DAVIES und T. G. JONES, *J. Chem. Soc. 1951*, 2615.
[116] J. D. TOLLIDAY, G. W. H. THOMPSON und G. FORMAN, *J. Soc. Leather Trades' Chemists 32* (1948) 291, *34* (1950) 221; *Chem. Abstr. 42* (1948) 2918, *44* (1950) 10 362.

Das Studium der Nichtelektrolytadsorption gestattet Rückschlüsse auf den Anteil an «freiem Wasser» im Austauscher zu ziehen. Die Adsorption nimmt mit dem Wassergehalt im Harz zu, woraus zu entnehmen ist, daß das freie Wasser den Nichtelektrolyten gelöst enthält[98].

Aus der Tatsache, daß bei einer fixen Konzentration in der Außenlösung die Konzentration in der Innenlösung mit zunehmender Vernetzung abnimmt, läßt sich der Schluß ziehen, daß nur ein Teil des Wassers für den Nichtelektrolyten frei verfügbar ist. Ein Teil ist als Hydratwasser der Festionen und Gegenionen gebunden. Die Zahl der gebundenen H_2O-Molekeln wurde pro Sulfonsäuregruppe mit 4 und pro Wasserstoffion mit 5 (untere Grenze) angegeben[98].

3. Ionenaustauschgleichgewichte

31. *Empirische Formeln*

Schon seit den Anfängen des Ionenaustausches vor mehr als hundert Jahren[117] bemühten sich die Forscher, die Ionenaustauschvorgänge quantitativ zu erfassen und mathematisch zu formulieren. Dabei entstand eine ganze Reihe von empirischen Formeln[1a,1b,1c,117–119]. Vielerorts betrachtete man die Ionenaustauschvorgänge als Adsorptionserscheinungen und suchte sie mit der FREUNDLICHschen oder LANGMUIRschen Isotherme oder damit verwandten Beziehungen zu beschreiben. Die Strukturaufklärung der Austauschermineralien mit röntgenographischen Methoden[120] und vor allem die Synthese organischer Austauscher[121,122] erbrachten den Beweis, daß es sich um stöchiometrische Umsetzungen der Ionen in Lösung mit den Ionen im Austauscher handelt. Gestützt auf diese Erkenntnis setzten sich zwei Auffassungen immer mehr zur Interpretation von Ionenaustauschvorgängen durch: Das Massenwirkungsgesetz und das DONNAN-Gleichgewicht.

32. *Ionenaustausch und* DONNAN-*Gleichgewicht*

Ein DONNAN-System[123] ergibt sich, wenn zwei Elektrolytlösungen durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt sind und die eine der Lösungen eine Ionenart enthält, die nicht durch die Membran hindurchdiffundieren kann («Festionen»). Ein solches System zeigt zwei charakteristische Merkmale eines Ionenaustauschsystems. Die Ionen mit gleichem Ladungssinn wie die «Festionen» bleiben mit zunehmender «Festionen»konzentration in steigendem Maße von der Lösung mit den «Festionen» ausgeschlossen (Fremdionen). Die Ionen mit entgegengesetztem Ladungssinn (Gegenionen) verteilen sich auf beide Lösungen, indem sie in äquivalenten Mengen austauschen. Sind die «Festionen» Polyionen, dann zeigt dieses System eine weitere für Ionenaustauscher wesentliche Eigenschaft: Die eine Gegenionenart wird gegenüber einer zweiten angereichert, wie das an Systemen mit löslicher Polyacrylsäure, Pektinsäure[2] und Polystyrolsulfonsäure[124] gezeigt wurde. Bei vernetzten Polyionen, wie sie die Ionenaus-

[117] H. DEUEL und F. HOSTETTLER, *Experientia 6* (1950) 445.
[118] G. WIEGNER, *Koll.-Z. 36* (1925) 341.
[119] Vgl. z. B. H. JENNY, *J. Physic. Chem. 36* (1932) 2217.
[120] Vgl. z. B. W. P. KELLEY, *Cation Exchange in Soils*, Reinhold Corp., New York 1948.
[121] B. A. ADAMS und E. L. HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind. 54* (1935) 1.
[122] R. GRIESSBACH, *Angew. Chem. 52* (1939) 215.
[123] G. F. DONNAN, *Z. Elektrochem. 17* (1911) 572.
[124] Persönliche Mitteilung von K. HUTSCHNEKER.

tauscher darstellen, ist eine besondere semipermeable Membran überflüssig.

Das DONNAN-Konzept wurde von MATTSON[125] zur Erklärung des Verhaltens mineralischer Austauscher herangezogen, nachdem schon früher auf die Möglichkeit seiner Anwendung hingewiesen worden war[126]. Auf organisches Austauschermaterial wurde es verschiedentlich angewandt[38-40, 127]. Für eine Austauschreaktion wie z. B.:

$$K^+ + LiR \longrightarrow Li^+ + KR \qquad (1)$$

ergeben sich folgende quantitative Zusammenhänge:

$$\left(\frac{(Li^+)}{(K^+)}\right)_L = \left(\frac{(Li^+)}{(K^+)}\right)_F \qquad (2)$$

bzw. $$\left(\frac{[Li^+]}{[K^+]}\right)_L \left(\frac{[K^+]}{[Li^+]}\right)_F = \left(\frac{\gamma K^+}{\gamma Li^+}\right)_L \left(\frac{\gamma Li^+}{\gamma K^+}\right)_F \qquad (3)$$

(Li^+), (K^+) = Aktivitäten; $[Li^+]$, $[K^+]$ = Konzentrationen;
γLi^+, γK^+ = Aktivitätskoeffizienten; L = Lösung;
F = feste Phase.

Die Verteilung der Ionen wird durch das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten festgelegt. Damit das DONNAN-Konzept gilt, muß die Ionenkonzentration auf der Seite der Festionen bzw. in der Austauscherphase groß sein gegen die Konzentration der «Außenlösung». Bei steigender Außenkonzentration dringen in steigendem Ausmaße Fremdelektrolyte in die Harzphase ein und zwar steigt das Verhältnis Elektrolyt im Harz zu Elektrolyt in der Lösung mit der Konzentration der Außenlösung an[40, 42, 85, 94, 128] (Abb. 6), also gerade umgekehrt als bei der Nichtelektrolytadsorption[98].

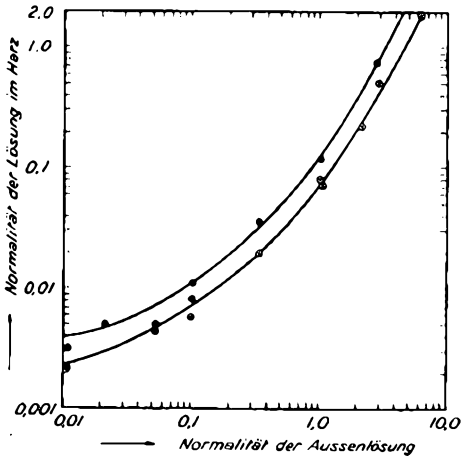


Abb. 6. Fremdelektrolyt in der Harzphase[40]. Abhängigkeit der HCl-Konzentration in der Harzphase von der Außenkonzentration. ● Dowex 30; ⊙ Dowex 50

Eine quantitative Übereinstimmung wurde nur bei schwach vernetzten Harzen und einwertigen Ionen gefunden[38-40]. Mit zunehmender Festionenkonzentration ergeben sich beträchtliche Abweichungen[128a], was gerade am Beispiel des Ionenpaares Li-K gezeigt wurde[42]. Auch bei mehrwertigen Ionen ist die Übereinstimmung schlecht[38]. Mit abnehmender Vernetzung ist abnehmende Selektivität zu erwarten, die bei unvernetzten Harzen ganz verschwinden sollte[35]. Dennoch weisen auch Systeme mit unvernetzten Austauschern ausgeprägte Selektivität auf, wie Versuche von DEUEL und Mitarbeitern[2, 124] zeigen. Trotz diesen Unstimmigkeiten gibt das DONNAN-Gleichgewicht eine anschauliche qualitative Erklärung für das Verhalten der Ionenaustauscher.

33. *Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (MWG)*

Der Ionenaustausch zeigt alle Merkmale eines chemischen Gleichgewichtes; er müßte deshalb dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Diese Auffassung wurde wohl erstmals von GANS[129] im Zusammenhang mit dem Studium von Ionenaustauschreaktionen an synthetischen Austauschersilikaten vertreten. Für eine Reaktion entsprechend Gleichung 1 ergeben sich die Beziehungen:

$$\left(\frac{[K^+]}{[Li^+]}\right)_L \left(\frac{[Li^+]}{[K^+]}\right)_F = K_c \qquad (4)$$

bzw. $$\left(\frac{(K^+)}{(Li^+)}\right)_L \left(\frac{(Li^+)}{(K^+)}\right)_F = K_a \qquad (5)$$

K_c = Konzentrationskonstante
K_a = Thermodynamische Konstante

Bei der Verdünnung der Außenlösung fordert das Massenwirkungsgesetz eine Anreicherung höherwertiger Ionen gegenüber niederwertigeren im Austauscher, was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt. Bei Gültigkeit des MWG resultiert nach den Gleichungen 4 bzw. 5 eine Konstante, was bei Gleichgewichten einwertiger Ionen innerhalb enger Grenzen verschiedentlich gefunden wurde.

Weil über die Aktivitätskoeffizienten in der Harzphase kaum Angaben vorliegen, wurden dabei nicht thermodynamische Konstanten (Gleichung 5), sondern Konzentrationskonstanten (Gleichung 4) oder konventionelle Konstanten berechnet[40, 41, 81, 109, 130-133].

In den letzten Jahren mehrten sich jedoch Beispiele, die zeigen, daß dem MWG in dieser einfachen Form, wenn überhaupt, dann nur ein sehr begrenzter Gültigkeitsbereich zukommt.

Die Konstanten bzw. Koeffizienten variieren zum Teil sehr stark und ganz verschiedenartig mit der Zusammensetzung der

[125] S. MATTSON, *Soil Sci. 28* (1929) 179.
[126] O. ARRHENIUS, *J. Amer. Chem. Soc. 44* (1922) 521.
[127] C. DU RIETZ, Diss. Tekn. Högskolan Stockholm 1938.
[128] W. J. ARGERSINGER und A. W. DAVIDSON, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 92.
[128a] A. KATCHALSKY und I. MICHAELI, *J. Polymer. Sci. 15* (1955) 69.
[129] R. GANS, *Z. Mineralog. Geol. Paläontol. 22* (1913) 699, 728. Über die Anwendung des MWG bei mineralischen Austauschern siehe z. B. E. RAMAN und Mitarbeiter, *Z. anorg. allg. Chem. 95* (1916) 115, *105* (1919) 81; H. W. KERR, *J. Amer. Soc. Agronomy 20* (1928) 309; A. P. VANSELOW, *J. Amer. Chem. Soc. 54* (1932) 1307; J. MØELLER, *Kolloid-Beih. 46* (1937) 1.
[130] G. E. BOYD, J. SCHUBERT und A. W. ADAMSON, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2818.
[131] T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc. 1949*, 1201.
[132] J. F. DUNCAN und B. A. J. LISTER, *J. Chem. Soc. 1949*, 3285; *Discuss. Faraday Soc. 1949*, Heft 7, 104.
[133] E. EKEDAHL, E. HÖGFELDT und L. G. SILLÉN, Acta Chem. Scand. *4* (1950) 556, 828.

Harzphase[57,61,72,112,132-142] (Abb. 7). Auch Versuche, Aktivitätskoeffizienten in der Harzphase in Rechnung zu stellen, ergaben kein restlos befriedigendes Resultat[128,132,133,135,140].

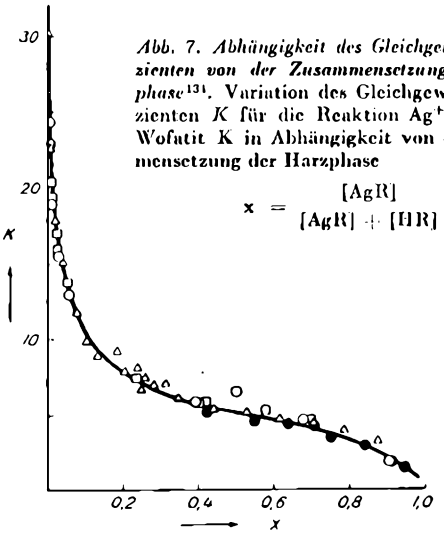


Abb. 7. Abhängigkeit des Gleichgewichtskoeffizienten von der Zusammensetzung der Harzphase[131]. Variation des Gleichgewichtskoeffizienten K für die Reaktion $Ag^+ + HR$ an Wofatit K in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Harzphase

$$x = \frac{[AgR]}{[AgR] + [HR]}$$

BONNER und Mitarbeiter[143] berechnen thermodynamische Gleichgewichtskonstanten, indem sie die von der Harzzusammensetzung abhängigen Selektivitätskoeffizienten über den ganzen Bereich der Austauschisotherme integrieren (Tab. 3).

Für die Abweichungen vom MWG sind mehrere Ursachen verantwortlich:

Einmal hängt das Volumen der Austauscherphase und damit die Festionenkonzentration von der Salzform ab. Das Volumen ändert mit der Zusammensetzung der Harzphase, damit ändern auch die interionischen Wechselwirkungskräfte und die Affinitäten[12].

Tab. 3. Reihenfolge der Selektivität $\left(\frac{K_{Me}}{K_{Li}}\right)$ *einwertiger Ionen für Dowex 50, bezogen auf* Li (berechnet aus den Gleichgewichtskonstanten $\log K = \int_0^1 \log K_S \, dx$)[143]

Me^+	4 % DVB	8 % DVB	16 % DVB
Li^+	1,00	1,00	1,00
H^+	1,30	1,26	1,45
Na^+	1,49	1,88	2,23
NH_4^+	1,75	2,22	3,07
K^+	2,09	2,63	4,15
Ag^+	4,00	7,36	19,40

Eine weitere Ursache ist darin zu suchen, daß die Maschenweite bei organischen Austauschern nicht einheitlich ist, sondern in einer GAUSS-Verteilung um einen Mittelwert streut[144,145]. Jedes Austauscherkorn ist an sich schon ein Gemisch von Austauschern mit unterschiedlicher Maschengröße. Dieser Umstand ist für die starke Zunahme der Affinität für Ionen in Tracermengen mit verantwortlich. In diesem Zusammenhang sei auf die Versuche von BARRER und Mitarbeitern hingewiesen, Austauschgleichgewichte an zeolithischen Kristallen zu bestimmen[146-150]. Diese zeigen ein starres Netzwerk mit Poren definierter Größe, so daß in mancher Beziehung einfachere Verhältnisse vorliegen als bei organischen Kunstharzaustauschern.

Abweichungen werden durch den von der Außenkonzentration abhängigen Fremdelektrolytgehalt[40,42,94] und durch Adsorptionserscheinungen verursacht[130,139,140]. Auch die Art der Durchführung des Austauschprozesses beeinflußt die Gleichgewichtsverhältnisse[151,152]. Ferner sind Unzulänglichkeiten der Fabrikation in Betracht zu ziehen. Die gelartigen Polymerisationsprodukte sind in ihrer Festionenkonzentration nicht unbedingt einheitlich. Abgesehen von Schwankungen beim Vergleich verschiedener Lieferungen können oft auch innerhalb einer Lieferung Unterschiede im Sulfurierungsgrade festgestellt werden, indem unter Umständen grobe Partikel weniger stark sulfuriert sind als feinere[72,153].

Oder es besteht die Möglichkeit, daß z. B. neben Sulfogruppen etwa Carboxylgruppen oder andere komplexbildende Gruppen als Verunreinigungen in Sulfonsäureharzen anwesend sind[61,138]. Bei stark basischen Anionenaustauschern werden neben den quaternären Ammoniumgruppen stets auch einige Prozente an schwach basischen Gruppen angetroffen[49,67a,154].

Wegen diesen Unzulänglichkeiten auf der Materialseite und dem schwer übersehbaren Zusammenwirken der verschiedenartigsten Faktoren ist es für praktische Zwecke am einfachsten, zur Charakterisierung der Ionenselektivitäten Verteilungskoeffizienten (Gleichung 6) oder Selektivitätskoeffizienten als Verhältnis zweier Verteilungskoeffizienten (Gleichung 7) zu bestimmen.

$$K_D = \frac{[Li^+]_F}{[Li^+]_L} \cdot \frac{V}{m} \tag{6}$$

$$K_S = \frac{[K^+]_F / [K^+]_L}{[Li^+]_F / [Li^+]_L} \tag{7}$$

K_D = Verteilungskoeffizient; K = Selektivitätskoeffizient; V = Volum der Lösung; m = Gewicht des Austauschers

Für einwertige Ionen ist Gleichung 7 identisch mit Gleichung 4.

Eine Anzahl von Faktoren, die Einfluß auf die Selektivitätskoeffizienten besitzen, kam in den vorhergehenden Abschnitten und im Kapitel 2 zur Sprache. Eine tabellarische Übersicht

[134] E. HÖGFELDT, E. EKEDAHL und L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand. 4* (1950) 1471.
[135] W. J. ARGERSINGER, A. W. DAVIDSON und O. D. BONNER, *Trans. Kansas Acad. Sci. 53* (1950) 404; zit. bei [140].
[136] J. A. MARINSKY, Diss. Report to the Office of Naval Research Nr. 026-001 (1949); zit. bei [137].
[137] W. STUMM, Diss. Universität Zürich 1952.
[138] S. FRONAEUS, *Acta Chem. Scand. 7* (1953) 469.
[139] O. D. BONNER und V. RHETT, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 254.
[140] A. W. DAVIDSON und W. J. ARGERSINGER, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 57* (1954) 105.
[141] O. D. BONNER und W. H. PAYNE, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 183.
[142] O. D. BONNER, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 318.
[143] O. D. BONNER, W. J. ARGERSINGER und A. W. DAVIDSON, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 1044.
[144] K. ÜBERREITER und G. KANIG, *J. Chem. Physics 18* (1950) 399.
[145] K. ÜBERREITER, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 188, Diskussionsbemerkung.
[146] R. M. BARRER, *J. Chem. Soc. 1948*, 2158, *1950*, 2342.
[147] R. M. BARRER und L. HINDS, *J. Chem. Soc. 1953*, 1879.
[148] R. M. BARRER und D. C. SAMMON, im Druck.
[149] R. M. BARRER und J. D. FALCONER, in Vorbereitung.
[150] R. M. BARRER, W. BUSER und W. F. GRÜTTER, Verh. Schweiz. Chem. Ges. Bern, 27. Februar 1955.
[151] L. WIKLANDER, *Acta Agric. Scand. 1* (1951) 2.
[152] L. WIKLANDER und E. NILSSON, *Acta Agric. Scand. II* (1952) 3; *J. Colloid Sci. 9* (1954) 223.
[153] W. F. GRÜTTER, Diss. Bern 1955.
[154] H. A. STROBEL und R. W. GABLE, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 5911.

über solche Faktoren haben DEUEL und HUTSCHNEKER[1c] gegeben. Zum Vergleich von Verteilungs- oder Selektivitätskoeffizienten untereinander muß ihre Bestimmung bei vergleichbarer Harzzusammensetzung und auch bei vergleichbaren Konzentrationen der Außenlösung erfolgen. Erschöpfende Auskunft über die Affinitätsverhältnisse wird durch Ermittlung ganzer *Austauschisothermen* erhalten, was nach dem *batch*-Verfahren allerdings umständlich ist. Rascher führt das *progressive batch*-Verfahren[2,57], oder die Titrationsmethode von HÖGFELDT[155] zum Ziele.

34. Neuere Anschauungen

Unter den neueren Bestrebungen zur quantitativen Beschreibung von Ionenaustauschgleichgewichten sind die Ansätze auf thermodynamischer Grundlage hervorzuheben. Diesen Betrachtungen kann Abb. 8 als anschaulicher Ausgangspunkt dienen. Beim Ersatz des

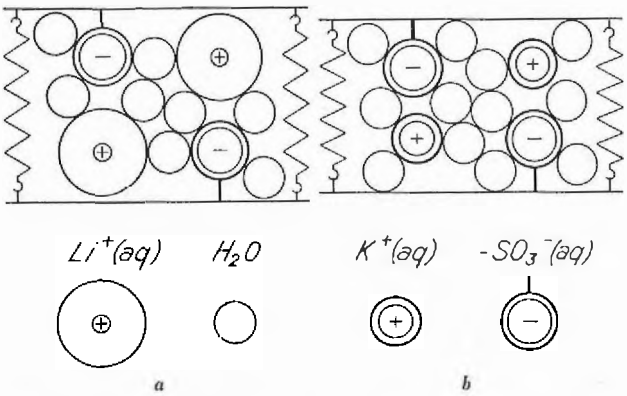


Abb. 8. Abhängigkeit der Quellung von der Ionengröße. Schematische Darstellung eines Sulfonsäureharzes in der Li-Form *(a)* und in der K-Form *(b)*

Li-Ions durch das K-Ion mit dem kleineren Hydrationenvolumen schrumpft der Austauscher infolge der elastischen Kräfte der Matrize, die im Gleichgewicht mit dem osmotischen Druck der Ionen in der Harzphase stehen. Das Harz schrumpft aber nicht um den Betrag der Differenz der Hydrationenvolumina der beiden Ionen, weil gleichzeitig mit dem hydratisierten K-Ion auch noch freie H_2O-Molekeln in die Harzphase eintreten. Die effektive Volumenabnahme ist kleiner. GREGOR[42, 92, 94, 101, 156] betrachtet die Änderung der freien Energie, die durch die Volumen- und Druckänderungen bei der Quellung und Entquellung verursacht wird, als ausschlaggebend für die Ionenverteilung. GLUECKAUF[157], DUNCAN[158], BOYD und SOLDANO[97, 158a] stehen auf dem Standpunkt, daß die interionischen Wechselwirkungskräfte der Ionen in der Harzphase überwiegen.

Ausgehend von der GIBBS-DONNAN-Beziehung[159] kann folgende Gleichung abgeleitet werden[97]:

$$\ln K_c = \frac{\pi}{RT}\left(V^o_{Li} - V^o_K\right) + \ln\left(\frac{\gamma^K}{\gamma Li}\right)_L - \ln\left(\frac{\gamma^K}{\gamma Li}\right)_F \quad (8)$$

Dabei ist K_c durch Gleichung 4 definiert; π = Druckdifferenz zwischen den beiden Phasen; V^o = stöchiometrisches partielles Molvolumen des Ions im Austauscher im Standardzustand.

Danach wird die Verteilung der Ionen zwischen Austauscher und Lösung durch drei Terme bestimmt: einen Druck-Volum-Term und die beiden Terme der interionischen Wechselwirkung in der Lösung (L), bzw. in der Harzphase (F).

Der osmotische Druck in der Harzphase kann aus der Wasseraufnahme bestimmt werden[97, 128a]. Die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der Harzphase können aus osmotischen Daten mit Hilfe der Regel von HARNED[160] berechnet werden[94, 158, 161–163]. BONNER und Mitarbeiter ziehen *p*-Toluol- und *p*-Äthylbenzolsulfonsäurelösungen zum Vergleich von Aktivitätskoeffizienten heran[163a]. Sie lassen sich auch aus der Messung von Membranpotentialen an Austauschermembranen erhalten (vgl. Kap. 6). Die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der Lösung werden nach der Theorie von DEBYE und HÜCKEL erhalten. Dieser Term fällt bei genügend verdünnten Lösungen weg.

Es ist also möglich, aus einigen rein physikalischen Messungen die Verteilung der Ionen in einfachen Fällen zu berechnen. Die Gegenüberstellung von theoretischen und beobachteten Werten zeigt eine befriedigende Übereinstimmung (Tab. 4), wenn die Unzulanglichkeiten auf der Materialseite in Betracht gezogen werden. Die Harzphase wird dabei als konzentrierte Polyelektrolytlösung betrachtet[128a, 157, 158, 162, 164, 164a, 164b], wobei der Dissoziationsgrad der Ionen im Austauscher mit dem in Lösung vergleichbar ist.

Tab. 4. Berechnete und beobachtete K_S-Werte für die Reaktion $Na^+ + \underline{HR}$ *an verschieden stark vernetzten Austauschern*

% DVB	K_S berechnet [157]	K_S beobachtet [91]
2	1,18	1,06
5	1,49	1,25
10	2,2	1,75
17	3,2	2,6

ROSENBERG[81] kommt aus Messungen an Ionenaustauschermembranen zum Schluß, daß nicht nur für mehrwertige Kationen, sondern auch für Alkaliionen im Austauscher die scheinbaren Dissoziationsgrade unter 50 % liegen. Allein von den COULOMBschen Kräften zwischen den Ionen ausgehend hat PAULEY die Ionenverteilung für schwach vernetzte Harze berechnet[165]. Über Ansätze, die von einer Kombination der Thermodynamik und der statistischen Mechanik ausgehen, siehe[166–168].

[155] E. HÖGFELDT, *Acta Chem. Scand. 6* (1952) 610.
[156] H. P. GREGOR, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 1293.
[157] E. GLUECKAUF, *Nature 169* (1952) 22; *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 214* (1952) 207.
[158] J. F. DUNCAN, *Proc. Roy. Soc. A 214* (1952) 344.
[158a] B. SOLDANO und Q. V. LARSON, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1331.
[159] F. G. DONNAN, *Z. physik. Chem. 168 A* (1934) 369.
[160] H. S. HARNED und B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solution*, Reinhold Corp., New York 1950.
[161] S. W. MAYER, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 2292.
[162] C. W. DAVIES u. G. D. YEOMAN, *Trans. Faraday Soc. 49* (1953) 968.
[163] H. P. GREGOR und M. H. GOTTLIEB, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 3539.
[163a] O. D. BONNER, G. D. EASTERLING, D. L. WEST und V. F. HOLLAND, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 242.
[164] F. WALL und P. GRIEGER, *J. Chem. Physics 20* (1952) 1200, 1206, 1211.
[164a] B. SOLDANO und D. CHESNUT, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1334.
[164b] B. SOLDANO, Q. V. LARSON und G. E. MYERS, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1339.
[165] J. L. PAULEY, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1422.
[166] C. KRISHNAMOORTHY, L. E. DAVIS und R. OVERSTREET, *Science 108* (1948) 439.
[167] C. KRISHNAMOORTHY und R. OVERSTREET, *Soil Sci. 69* (1950) 41, 87.
[168] L. E. DAVIS, *J. Colloid Sci. 5* (1950) 71.

35. *Benützung von Ionenaustauschern zur Untersuchung der Eigenschaften von gelösten Stoffen*

Ionenaustauscher können herangezogen werden zur qualitativen und quantitativen Untersuchung mancher Eigenschaften gelöster Stoffe. So ist es möglich[169]:

a) Aktivitäten von Ionen bei Gegenwart von viel Fremdelektrolyt zu messen[169–171].

b) Die Bildung von Kolloiden, insbesondere von Radiokolloiden, festzustellen und zu untersuchen[169, 172–176].

c) Den Zustand von Radioelementen in Lösung qualitativ zu prüfen und die Valenz von Kationen zu bestimmen[169, 197].

d) Die Bildung von kationischen, neutralen und anionischen Komplexen zu verfolgen und Komplexgleichgewichte bzw. Komplexbildungskonstanten zu messen[38, 177–199].

[169] J. Schubert, *J. Physic. Chem. 52* (1948) 340.
[170] J. Schubert, E. R. Russell und L. S. Myers, *J. Biol. Chem. 185* (1950) 387.
[171] R. E. Connick und S. W. Mayer, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 1176.
[172] O. Samuelson, *Svensk. Kem. Tidskr. 57* (1945) 158.
[173] J. W. Ryznar, *Ind. Eng. Chem. 36* (1944) 821.
[174] J. A. Ayres, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2879.
[175] J. Schubert und E. E. Conn, *Nucleonics 4* (1949) Nr. 6, 2.
[176] J. Schubert und J. W. Richter, *J. Colloid Sci. 5* (1950) 376.
[177] O. Samuelson, *Iva 17* (1944) 9, 17; *Svensk. Kem. Tidskr. 56* (1944) 277.
[178] K. H. Gustavson, *Svensk. Kem. Tidskr. 56* (1944) 14, *58* (1946) 2, 274, *62* (1950) 165, *63* (1951) 167, *64* (1952) 137. *J. Colloid Sci. 1* (1946) 397; *J. Soc. Leather Trades' Chemists 30* (1946) 264, *34* (1950) 259, *35* (1951) 160, 270; *J. Amer. Leather Chemists Assoc. 44* (1949) 388, *45* (1950) 536.
[179] R. S. Adams, *J. Amer. Leather Chemists' Assoc. 41* (1946) 552.
[180] E. R. Tompkins und S. W. Mayer, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2859.
[181] E. R. Theis und T. C. Thorstensen, *J. Intern. Soc. Leather-Trades' Chemists 31* (1947) 124; *Chem. Abstr. 41* (1947) 4942.
[182] E. J. Serfass, E. R. Theis, T. C. Thorstensen und R. K. Agarwal, *J. Amer. Leather Chemists' Assoc. 43* (1948) 132; *Chem. Abstr. 42* (1948) 7075.
[183] J. Schubert und J. W. Richter, *J. Physic. Chem. 52* (1948) 350; *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 4259.
[184] J. Schubert und A. Lindenbaum, *Nature 166*, (1950) 913.
[185] J. Schubert, *Anal. Chem. 22* (1950) 1365; *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 4488; *J. Physic. Chem. 56* (1952) 113.
[186] S. W. Mayer und S. D. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 5106, *73* (1951) 222.
[187] C. E. Crouthamel und D. S. Martin, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 1382.
[188] K. Street und G. T. Seaborg, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 2790.
[189] K. A. Kraus und G. E. Moore, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 4293, *73* (1951) 9, 13, 2900, *75* (1953) 1475, 1460, *77* (1955) 1383.
[190] G. E. Moore und K. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 843.
[191] K. A. Kraus, F. Nelson und J. F. Baxter, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 2768.
[192] K. A. Kraus und F. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 3273.
[193] K. A. Kraus, F. Nelson und G. W. Smith, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 11.
[193a] F. Nelson und K. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 5916.
[193b] K. A. Kraus, F. Nelson, F. B. Clough und R. C. Carlston, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1391.
[194] S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand. 5* (1951) 859, *6* (1952) 1200, *7* (1953) 21; *Svensk Kem. Tidskr. 64* (1952) 317.
[195] I. Leden, *Svensk Kem. Tidskr. 64* (1952) 145.
[196] W. E. Brown u. W. Rieman, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 1278.
[197] R. M. Diamond, K. Street und G. T. Seaborg, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1461.
[198] E. Blasius und U. Wachtel, *Z. anal. Chem. 142* (1954) 341.
[199] D. Jentzsch und I. Frotscher, *Z. anal. Chem. 144* (1955) 17.

4. Kinetik

41. *Reaktionsgeschwindigkeit*

Für die praktische Anwendung von Ionenaustauschern ist neben dem Austauschgleichgewicht auch die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend. Ein Austauscher ist vom praktischen Standpunkte aus als gut zu bezeichnen, wenn die Gleichgewichtseinstellung innert wenigen Minuten erfolgt[200]. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird am besten durch die Halbwertzeit charakterisiert, d. h. durch die Zeit, in der die Hälfte der im Gleichgewicht austauschenden Ionen umgesetzt ist[63].

Die Halbwertzeiten betragen bei kleinen Ionen an handelsüblichen Austauschern Bruchteile einer Minute[50, 63, 64, 200–205]. Eine Ausnahme machen Austauscher mit schwach sauren und schwach basischen Gruppen (vgl. Kap. 21), die in der Säure- bzw. Basenform nur langsam reagieren.

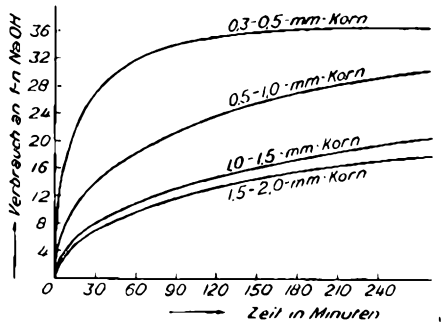
Ein Austauschvorgang nach Gleichung 1 kann in verschiedene Stufen unterteilt werden:

1. Zudiffusion von K^+ durch die Lösung an die Oberfläche des Austauscherpartikels. 2. Diffusion von K^+ in das Austauscherpartikel hinein. 3. Chemische Reaktion. 4. Diffusion von Li^+ aus dem Austauscherpartikel an seine Oberfläche. 5. Wegdiffusion von Li^+ in die Lösung.

Bei Kunstharzaustauschern fallen chemische Reaktionen nur ausnahmsweise in Betracht, so etwa, wenn Komplexbildung im Austauscher eintritt.

42. *Selbstdiffusion*

Über die Beweglichkeit von Ionen im Austauschernetzwerk geben am eindeutigsten Selbstdiffusionsmessungen mit Hilfe radioaktiver Isotopen Auskunft. Dabei fallen verschiedene Komplikationen weg. Bei Selbst-



K-Form (*b*)

Abb. 9. Korngröße und Reaktionsgeschwindigkeit[52]. Einfluß der Korngröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit eines Karbonsäureharzes mit NaOH

[200] G. Austerweil, *Bull. Soc. Chim. France 6* (1939) 57.
[201] G. E. Boyd, L. S. Myers und A. W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2849.
[202] F. C. Nachod und W. Wood, *J. Amer. Chem. Soc. 66* (1944) 1380.
[203] W. Juda und M. Carron, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 3295.
[204] D. K. Hale und C. Reichenberg, *Disc. Faraday Soc. 1949*, Heft 7, 79.
[205] T. R. E. Kressman und S. A. Kitchener, *Disc. Faraday Soc. 1949*, Heft 7, 90.

Tab. 5. Selbstdiffusionskoeffizienten D ($cm^2 \cdot s^{-1}$) und Aktivierungsenergie E

System	D (25°)	E	Lit.
a) Ag^+	$6{,}42 \cdot 10^{-7}$	5895	62
Na^+	$9{,}44 \cdot 10^{-7}$	6500	
K^+	$1{,}34 \cdot 10^{-6}$	5220	
Rb^+	$1{,}38 \cdot 10^{-6}$	5140	
Cs^+	$1{,}37 \cdot 10^{-6}$	4790	
Zn^{2+}	$2{,}89 \cdot 10^{-6}$	7830	
Y^{3+}	$3{,}18 \cdot 10^{-9}$	7530	
Th^{4+}	$2{,}15 \cdot 10^{-10}$	7960	
b) Na^+	$1{,}26 \cdot 10^{-5}$	5840	62
c) Na^+	$8{,}0 \cdot 10^{-13}$	17700	
d) BrO_3^-	$4{,}55 \cdot 10^{-7}$	6200	206
Br^-	$1{,}53 \cdot 10^{-7}$	6000	
Cl^-	$1{,}25 \cdot 10^{-7}$	6800	
J^-	$3{,}46 \cdot 10^{-8}$	8800	
WO_4^{2-}	$6{,}00 \cdot 10^{-8}$	7200	
PO_4^{3-}	$1{,}55 \cdot 10^{-8}$	8700	

a) Dowex 50 8,6 % DVB; b) Na^+ in 1-*m* NaCl-Lösung; c) Na^+ im festen NaCl bei 350 °; d) Dowex 2 6 % DVB.

diffusionsmessungen ändert die Zusammensetzung der Harzphase nicht, ihr Volumen bleibt konstant und auch die Aktivitäten bleiben unverändert, weil das diffundierende Ion mit dem Ion im Austauscher chemisch identisch ist.

Über die Größenordnung der Selbstdiffusionskoeffizienten sowie über die Zusammenhänge von Diffusionsgeschwindigkeit, Ionengröße, Ionenladung und Vernetzungsgrad geben die Tabelle 5 sowie die Abb. 9 und 10 Auskunft.

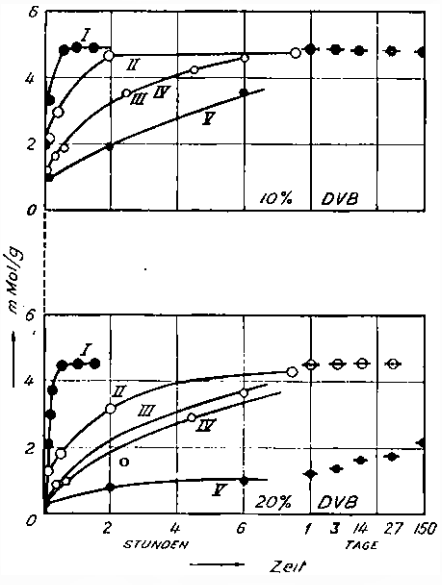


Abb. 10. Ionengröße, Vernetzungsgrad und Reaktionsgeschwindigkeit[67]. Einfluß von Ionengröße und Vernetzungsgrad auf die Reaktionsgeschwindigkeit zweier Polystyrolharze mit Hydroxyden folgender Ionen: *I* K; *II* $(CH_3)_4N^+$; *III* $(CH_3)_3N^+C_6H_5$; *IV* $(C_2H_5)_4N^+$; *V* $(C_4H_9)_4N^+$

[206] B. A. Soldano und G. E. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6099.

Bei Harzen mit substituierten quaternären Ammoniumgruppen beeinflußt die Größe der Substituenten die Diffusionsgeschwindigkeit. In heteroionischen Austauschern wird die Diffusion des schnelleren Ions verlangsamt und diejenige des langsameren Ions beschleunigt[207]. Über die Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten in Austauschern vgl. auch[60].

43. Geschwindigkeitsbestimmende Vorgänge und Faktoren

Normalerweise sind Diffusionsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend für die Austauschreaktion, und dabei gibt es im Prinzip drei Möglichkeiten: Filmdiffusion, Partikeldiffusion oder beides nebeneinander[102, 201, 206, 208–214].

Bei guter Konvektion spielt die Diffusion der Ionen durch die Lösung keine Rolle. Bei sehr verdünnten Lösungen (< 0,01-*n*) kann der Nachschub der Ionen aus der Lösung so klein werden, daß sich in einer Adhäsionsschicht um das Austauscherpartikel herum ein Konzentrationsgefälle einstellt. In diesem Falle bestimmt die Diffusion durch diesen Nernst-Film die Reaktionsgeschwindigkeit. In konzentrierteren Lösungen (> 0,1) beherrscht die Diffusion durch das Austauscherpartikel die Reaktionsgeschwindigkeit. Zwischen diesen sich mit den Reaktionsbedingungen ändernden Grenzen kann ein Doppelmechanismus wirksam sein, indem sowohl Film- wie Partikeldiffusion die Geschwindigkeit kontrollieren. Wie bei zwei hintereinander geschalteten Widerständen wird der Teilchenfluß in diesem Falle kleiner, als wenn der eine oder andere Mechanismus allein wirksam wäre[102].

Ein einfaches experimentelles Mittel zur Feststellung, ob Partikeldiffusion am geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang beteiligt ist, stellt der Unterbruchstest[205, 209] dar. Das Austauschexperiment wird während einiger Zeit unterbrochen. Der zeitliche Verlauf der Aufnahme der Ionen zeigt im Falle von Partikeldiffusion bei der Fortsetzung des Experimentes eine Diskontinuität, weil sich in der Zwischenzeit das Konzentrationsgefälle im Partikelinnern ausgleichen konnte. Bei zeitbestimmender Partikeldiffusion ist dem Zeitfaktor die nötige Beachtung zu schenken, wenn man Hysteresceerscheinungen vermeiden will.

Die hauptsächlichsten Faktoren, welche den Reaktionsmechanismus beeinflussen, sind: Verteilungskoeffizienten, Diffusionskoeffizienten, Partikelgröße, Rührgeschwindigkeit, Temperatur und Konzentration der Lösung[208]. Die ersten beiden Größen sind durch die Wahl des Systems festgelegt. Man hat es jedoch in der Hand, durch die Wahl der übrigen Faktoren den Reaktionsmechanismus zu beeinflussen.

[207] B. A. Soldano und G. E. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6107.
[208] F. C. Nachod und W. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 629.
[209] R. Kunin und R. J. Myers, *J. Physic. Colloid. Chem.* 51 (1947) 1111.
[210] A. W. Adamson und I. J. Grossman, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 1002.
[211] I. J. Grossman und A. W. Adamson, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 97.
[212] L. Lapidus und N. R. Amundson, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 373.
[213] D. Reichenberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 589.
[214] B. A. Soldano, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1954) 116.

5. Säulentheorie

51. Säulenverfahren

Die Reaktion zwischen einer Salzlösung und einem Ionenaustauscher läuft nicht vollständig ab. Sie führt stets zu einem Gleichgewichtszustand, der durch den Selektivitätskoeffizienten festgelegt ist. Wenn ein vollständiger Umsatz stattfinden soll, ist es notwendig, die Gleichgewichtslösung immer wieder mit frischem Ionenaustauscher umzusetzen, bis die gewünschte Vollständigkeit im Reaktionsablauf vollzogen ist. Am einfachsten wird dieses Ziel durch Anwendung von Ionenaustauschersäulen erreicht.

Die Säulenmethode geht auf den Anfang dieses Jahrhunderts zurück. 1903 berichtete RÜMPLER[215] über den Austausch von K in der Melasse gegen Ca, was er mittels Filtration der Lösung durch eine Zeolithschicht erreichte. GANS[216] benützte um die gleiche Zeit Zeolithsäulen im Laboratorium zur Darstellung schwerzugänglicher Salze. Er hat bereits die Vorteile der Regeneration der Säulen nach dem Rückstromprinzip beschrieben.

Je nach dem Affinitätsunterschied, der zwischen zwei zu trennenden Stoffen besteht, kann die Säulenmethode auf verschiedene Arten durchgeführt werden.

Das *Austauschverfahren* dient zur Trennung entgegengesetzt geladener Ionen. Die Gegenionen in der durchfließenden Lösung werden gegen diejenigen der Säule ausgetauscht (Abb. 11a). Die Fremdionen fließen unbehindert durch.

Das *Elutionsverfahren* dient zur Trennung gleichgeladener Teilchen. Das Ionengemisch wird am oberen Ende auf die Säule aufgebracht und anschließend mit einer geeigneten Elektrolytlösung verdrängt. Die Ionen mit dem kleineren Verteilungskoeffizienten wandern rascher und können am Säulenende vorweg aufgefangen werden.

Eine Variante des Elutionsverfahrens ist die *Gradientelution*[217–226]. Dabei wird die Konzentration des Elutionsmittels kontinuierlich gesteigert, wodurch schärfere Fronten und bessere Trenneffekte erreicht werden können. Eine andere Form ist das *Verdrängungsverfahren*[226–228], wobei das Elutionsmittel ein Ion enthält, das in seiner Affinität zum Austauscher zwischen zwei zu trennenden Ionen liegt.

Nach dem *Elektrolyt-Vorlaufverfahren (Ion exclusion)*[229–231] können Elektrolyte von Nichtelektrolyten oder schwachen Elektrolyten getrennt werden, wie z. B. HCl von HAc auf einem Kationenaustauscher in der H-Form. Cl^- bleibt aus der Austauscherphase ausgeschlossen und läuft zusammen mit den zugehörigen H^+ neben den Austauscherkörnern vorweg. HAc dringt als undissoziiertes Molekül in die Austauscherkörner hinein, wandert entsprechend langsamer und kann anschließend mit H_2O heruntergewaschen werden, worauf die Säule ohne weitere Regeneration zur Aufnahme einer neuen Portion bereit ist.

Große Teilchen lassen sich von kleinen durch ein *Siebverfahren* trennen[27, 172–174, 232–233]. Polymetaphosphorsäure z. B. wird vom Anionenaustauscher nicht aufgenommen und läuft durch, Phosphat bleibt zurück. Auch ein Siebverfahren, das nach Reaktionsgeschwindigkeit aussiebt, ist möglich[205, 234, 235]. So lassen sich organische Farbstoffe von anorganischen Salzen reinigen.

Über weitere Methoden zur Verwendung von Ionenaustauschersäulen vgl.[27, 28, 230, 236–239], über Redoxverfahren[240–246], über kontinuierlich arbeitende Verfahren[247–251a]. Über Isotopentrennung[251b].

52. Graphische Darstellung von Elutionsvorgängen

Bei den Säulenverfahren fließt die Lösung langsam durch die Austauscherschicht. Die Konzentrationen der Ionen in der Lösung und in der Austauscherschicht ändern sich dabei in charakteristischer Weise, was am

[215] A. RÜMPLER, Int. Kongr. Angew. Chem., Berlin; 3/59 (1903); *Z. 1903*, II, 811.
[216] R. GANS, *Jb. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt 27* (1906) 63.
[217] R. ALM, R. I. P. WILLIAMS und A. TISELIUS, *Acta Chem. Scand. 6* (1952) 826.
[218] R. I. P. WILLIAMS, *Analyst. 77* (1952) 905.
[219] K. O. DONALDSON, V. J. TULANE und L. M. MARSHALL, *Anal. Chem. 24* (1952) 185.
[220] L. M. MARSHALL, K. O. DONALDSON und F. FRIEDBERG, *Anal. Chem. 24* (1952) 773.
[221] H. BUSCH, R. B. HURLBERT und V. R. POTTER, *J. Biol. Chem. 196* (1952) 717.
[222] A. CHERKIN, F. E. MARTINEZ und M. S. DUNN, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 1244.
[223] T. K. LAKSHMANAN und S. LIEBERMAN, *Arch. Biochem. Biophysics 45* (1953) 236.
[224] CH. MADER, *Anal. Chem. 26* (1954) 566.
[225] R. M. BOCK und NAN-SING LING, *Anal. Chem. 26* (1954) 1543.
[226] A. TISELIUS, *Ark. Kem. Mineral. Geol. 16A* (1943) Nr. 18.
[227] S. CLAESSON, *Ark. Kem. Mineral. Geol. 23A* (1946) Nr. 1, *24A* (1946) Nr. 7.
[228] A. TISELIUS und L. HAGDAHL, *Acta Chem. Scand. 4* (1950) 394.
[229] R. M. WHEATON und W. C. BAUMAN, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 228.
[230] R. GRIESSBACH, *Angew. Chem. 66* (1954) 17.
[231] R. M. WHEATON und W. C. BAUMAN, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 57* (1954) 159.
[232] O. SAMUELSON, *Svensk. Papperstidn. 46* (1943) 583, zit. bei [1c]
[233] K. T. WILLIAMS und C. M. JOHNSON, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 16* (1944) 23.
[234] T. R. E. KRESSMAN, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 118.
[235] B. RICHTER, *Jb. f. Textilveredlung 1953*, I, 127; zit. bei [230].
[236] S. GADDIS, *J. Chem. Educat. 19* (1942) 327.
[237] J. WEISS, *Nature* (London) *166* (1950) 66.
[238] R. C. VICKERY, *J. Chem. Soc. Japan* (1952) 4357.
[239] S. W. MAYER und E. C. FREILING, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 5647.
[240] C. F. MILLS und B. N. DICKINSON, *Ind. Eng. Chem. 41* (1944) 2842.
[241] I. H. UPDEGRAFF und H. G. CASSIDY, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 407.
[242] H. G. CASSIDY, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 402; *Proc. Nat. Acad. Sci.* USA *38* (1952) 934; zit. bei [245].
[243] B. SANSONI, *Naturwiss. 39* (1952) 281.
[244] M. EZRIM, I. H. UPDEGRAFF und H. G. CASSIDY, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 1610.
[245] G. MANECKE, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 189.
[246] M. EZRIM und H. G. CASSIDY, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 57* (1954) 79.
[247] G. DICKEL, *Z. Elektrochem. 54* (1950) 353.
[248] R. C. PHILLIPS, *Chem. Eng. 59* (1952) 263.
[249] G. DICKEL und G. BÖHM, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 201.
[249a] R. H. MCCORMACK und J. F. HOWARD, *Chem. Eng. Progr. 49* (1953) 404.
[250] N. K. HIESTER, R. C. PHILLIPS, E. F. FIELDS, R. K. COHEN und S. B. RADDING, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 2402.
[251] N. K. HIESTER, E. F. FIELDS, R. C. PHILLIPS und S. B. RADDING, *Chem. Eng. Progr. 50* (1954) 139.
[251a] N. K. HIESTER und R. C. PHILLIPS, *Chem. Eng. 61* (1954) 161.
[251b] F. H. SPEDDING, J. E. POWELL und H. J. SVEC, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1393.

übersichtlichsten auf graphischem Wege dargestellt wird. Das Fortschreiten eines Ionenaustauschvorganges läßt sich durch drei veränderliche Größen beschreiben: Die Konzentration der Lösung *(c)*, die Länge der Austauscherschicht *(l)* und die Zeit *(t)*. Anstelle der Zeit kann bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit die Durchflußmenge *(ml)* treten:

$$c = f(l,t)$$

Bei der Darstellung dieser Variablen resultieren dreidimensionale Diagramme mit den Koordinaten c, l und t. WEYDE und WICKE[252] haben für die Adsorption bzw. Desorption von CO_2 im N_2-Strom an Aktivkohle solche Diagramme aufgestellt, die im wesentlichen die gleichen Merkmale zeigen, wie sie bei Ionenaustauschvorgängen anzutreffen sind. Gewöhnlich begnügt man sich mit einer zweidimensionalen Darstellung, wobei eine der drei Variablen festgelegt wird.

Die *Isoplanen* werden als Schnitte senkrecht zur l-Achse erhalten (l = konstant, $c = f(t)$). Sie geben den zeitlichen Verlauf der Konzentration der Lösung in einem bestimmten Querschnitt der Austauschersäule. Wählt man zur Betrachtung der Isoplane das Ende der Säule, dann ist sie identisch mit der *Elutionskurve* (Abb. 12) oder *Durchbruchskurve* (Abb. 14)[253].

Die *Isochronen* stellen Schnitte senkrecht zur t-Achse dar (t = konstant, $c = f(l)$). Sie geben zu bestimmten Zeitpunkten den Konzentrationsverlauf längs der Austauscherschicht wieder (Abb. 11b, 13).

Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. Bei den Austausch- und auch bei den Siebverfahren werden Ionen aus der Lösung adsorbiert und dafür Ionen vom Austauscher desorbiert:

$$A^+ + BR \rightleftharpoons B^+ + AR$$

Der Vorgang ist in Abb. 11 schematisch dargestellt.

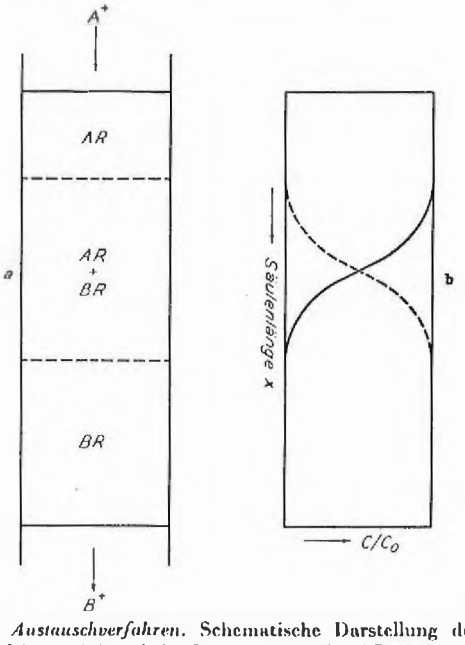


Abb. 11. Austauschverfahren. Schematische Darstellung des Austauschverfahrens *(a)* und der Isochronen *(b)*[1c]. AR = Adsorptionszone von A. BR = Adsorptionszone von B

[252] E. WEYDE und E. WICKE, *Koll.-Z. 90* (1940) 156.

[253] H. DJURFELDT und O. SAMUELSON, *Acta Chem. Scand. 4* (1950) 165.

Wenn es sich darum handelt, A quantitativ zu adsorbieren, interessiert die vordere Front der Adsorptionszone des Stoffes A, d.h. es interessiert der Zeitpunkt, in dem A in der ausfließenden Lösung erscheint. Der Anfangspunkt der Durchbruchskurve wird dabei durch die Empfindlichkeit der Analysenmethode mitbestimmt.

2. Wenn es sich darum handelt, B quantitativ zu desorbieren, interessiert die hintere Front der Adsorptionszone des Stoffes B, die Elutionskurve, wie sie in diesem Fall genannt wird, d.h., es interessiert der Zeitpunkt, in dem der letzte Rest von B die Säule verläßt.

3. Ein dritter Fall, der die beiden bereits genannten in sich vereinigt, liegt vor beim Elutionsverfahren. Hier läßt man eine bestimmte, meist kleine Stoffquantität in Form eines Bandes durch die Säule wandern. Der eine Teil der Isoplane (Ausflußseite) entspricht der Durchbruchskurve und der andere (Einflußseite) der Elutionskurve.

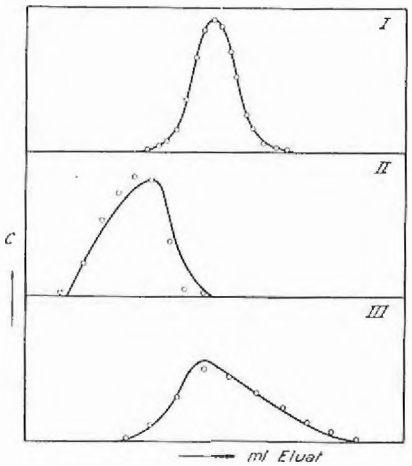


Abb. 12. Elutionskurven. I: Elution von Na auf Dowex 50 (H-Form) mit H^+ (Gleichgewicht)[261]; *II:* Elution von H^+ auf Dowex 50 (Na-Form) mit Na^+ (Ungleichgewicht)[261]; *III:* Elution von Na^+ auf Dowex 50 (H-Form) mit H^+ (Ungleichgewicht)[261]; Kreise = experimentelle Punkte; Kurven nach Theorie berechnet

Die Form der Durchbruchs- bzw. der Elutionskurve wird durch den Verlauf des Konzentrationsgradienten dc/dl bestimmt, der seinerseits durch die Affinitätsverhältnisse und die Elutionsbedingungen gegeben ist. Je größer der Konzentrationsgradient im Bereiche der Mischzonen ist, desto steiler sind die Isoplanen bzw. Isochronen und desto größer ist die Trennschärfe.

Bei Betrachtung des zeitlichen Fortschreitens einer Front längs der Austauschersäule sind wiederum drei verschiedene Fälle zu unterscheiden:

1. Die Front wandert mit unveränderlichem Konzentrationsgradienten und die Mischzone bewegt sich mit gleichmäßiger Geschwindigkeit und Breite durch die Säule. Das ist angenähert der Fall, wenn der Selektivitätskoeffizient $K_S = 1$ ist.

2. Die Front wandert mit kleiner werdendem Konzentrationsgradienten. Die Mischzone wird breiter. Ihr Kopf wandert schneller als ihr Schwanz. Das tritt ein, wenn $K_S < 1$.

3. Wenn $K_S > 1$ ist, wandert die Front mit größer werdendem Konzentrationsgradienten. Die Mischzone wird schmäler und ihr Kopf wandert langsamer als ihr Schwanz, bis sie einen stationären Zustand erreicht hat,

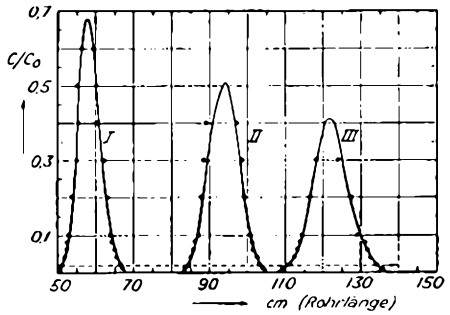


Abb. 13. Einfluß der Diffusion auf die Form der Elutionskurven[255]. Verteilungsisochronen einer kleinen Portion 1prozentiger $KMnO_4$-Lösung beim langsamen Fluß durch ein enges wassergefülltes Rohr. Zur Aufnahme der Kurven *I*, *II* und *III* wurde jeweils die Strömung unterbrochen

worauf sie mit gleichmäßiger Geschwindigkeit und Breite weiterwandert.

Bei den Elutions- und Verdrängungsverfahren sind stets zwei Fronten miteinander kombiniert, wie das in Abb. 12 ersichtlich ist. Bei Tracerkonzentrationen und vollständigen Gleichgewichtsbedingungen nähert sich die Kurvenform der Gaussschen Fehlerkurve (Abb. 12 *I*)[254, 254a]. Eine allmähliche Verbreiterung der Mischzonen ist durch die Diffusion der Ionen bedingt, wie Taylor[255] bei gelösten Stoffen, die langsam durch Rohre strömen, zeigte (Abb. 13). Eine Abweichung von den Idealbedingungen bewirkt eine asymmetrische Form, wobei je nach den Affinitätsverhältnissen der beiden Ionen Formen wie in Abb. 12, *II*, oder 12, *III*, anzutreffen sind.

Die hauptsächlichsten Ursachen für die Abnahme des Konzentrationsgradienten und die Asymmetrie von Elutionskurven sind: Zu grobe Austauscherpartikel (Abb. 14), zu große Durchflußgeschwindigkeit, zu hohe Konzentration der gelösten Stoffe oder des Elutionsmittels[264]. Mit steigender Asymmetrie ist gewöhnlich ein schlechterer Trenneffekt verknüpft[256–259].

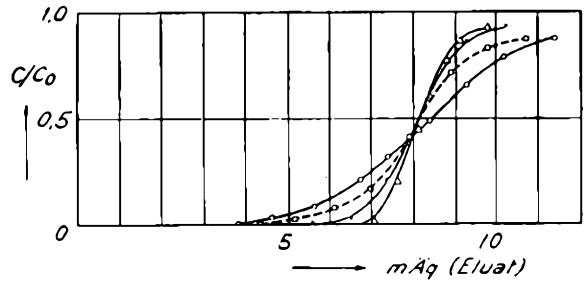


Abb. 14. Einfluß der Korngröße auf den Konzentrationsgradienten[253]. Durchbruchskurven bei verschiedenen Partikelgrößen für 0,037-*n* KNO_3 auf Wofatit K (H-Form)

△ < 0,25 mm × 0,25–0,5 mm □ 0,5–1,0 mm ○ 1,0–2,0 mm

[254] S.W. Mayer und E.R. Tompkins, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2866.

[254a] E.R. Tompkins, *Disc. Faraday Soc. 1949*, Heft 7, 232.

[255] G. Taylor, *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 219* (1953) 186.

[256] E.R. Tompkins, Y.X. Khym und W.E. Cohn, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2769.

[257] D.H. Harris und E.R. Tompkins, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2792.

[258] W.E. Cohn, G.W. Parker und E.R. Tompkins, *Nucleonics 3* (1948) 22.

53. *Mathematische Behandlung von Ionenaustauschvorgängen*

Die Disposition von Säulen-Versuchen wird stark vereinfacht, wenn es gelingt, die Wanderungsgeschwindigkeit der Fronten zu berechnen. Die verschiedenen Theorien, die zu diesem Zwecke aufgestellt worden sind, wurden im Anschluß an analoge Vorgänge entwickelt.

Beaton und Furnas[260] haben versucht, auf den Ionenaustauschvorgang die mathematische Behandlung anzuwenden, wie sie von Schumann[261] und Furnas[262] für die Wärmeübertragung zwischen festen Stoffen und Gasen ausgearbeitet worden ist. Boyd, Myers und Adamson[201] haben die Theorie weiterentwickelt und zur Berechnung von Adsorptions- und Desorptionskurven von Alkaliionen benützt. Weitere mathematische Lösungen haben Rosen[202a], Goldstein[263], Baddour und Mitarbeiter[264] und Gilliland und Mitarbeiter[265] gegeben.

Ausgehend von der Betrachtung der Gasadsorption an Sorbensschichten hat Sillén[266] eine Theorie entwickelt, die allgemein die Adsorption an Sorbensschichten beschreibt. Er knüpft damit an die Arbeiten von Wicke und Mitarbeitern[252, 267] über die Adsorption und Desorption von CO_2 und N_2 an Aktivkohle und Silicagel an. Der Ionenaustausch erscheint dabei als ein Spezialfall, der am Beispiel des Austausches von Ag^+ gegen H^+ untersucht worden ist[268, 269]. Er gibt Beziehungen an zur Berechnung von Isothermen aus Elutionskurven[266].

Die Theorie der Chromatographie ist zuerst von Wilson[270] für den Fall einer linearen Austauschisotherme entwickelt worden. De Vault[271], Weiss und Mitarbeiter[272, 273] und Claesson[237, 274] haben die Theorie für die Fälle einer nicht linearen Isotherme erweitert. Von Samuelson[275], Glueckauf und Mitarbeitern[276–279] und Duncan und Lister[132] wurde sie auf die Verhältnisse beim Ionenaustausch übertragen. Glueckauf berechnet Isothermen aus Elutionskurven, Duncan und Listen benützen dazu die Durchbruchskurven.

Unabhängig voneinander haben Nachod und Wood[202, 208], Thomas[280] und Walter[281] für den Ionenaustauschvorgang

[259] E.R. Tompkins, D.H. Harris und Y.X. Khym, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 2504.

[260] R.H. Beaton und C.C. Furnas, *Ind. Eng. Chem. 33* (1941) 1500.

[261] T.E.W. Schumann, *J. Franklin Inst. 208* (1929) 407.

[262] C.C. Furnas, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 24* (1930) 142.

[262a] J.B. Rosen, *J. Chem. Physics 20* (1952) 387.

[263] S. Goldstein, *Proc. Roy. Soc. A 219* (1953) 151, 171.

[264] R.F. Baddour, D.I. Goldstein und P. Epstein, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 2192.

[265] E.R. Gilliland und R.F. Baddour, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 330.

[266] L.G. Sillén, *Ark. Kem. Mineral. Geol. 22 A* (1946) Nr. 15; *Ark. Kemi 2* (1950) 477, 499; *Nature 166* (1950) 722.

[267] E. Wicke, *Koll.-Z. 86* (1939) 167, 295; *93* (1940) 129.

[268] L.G. Sillén und E. Ekedahl, *Ark. Kem. Mineral. Geol. 22 A* (1946) Nr. 16.

[269] E. Ekedahl und L.G. Sillén, *Ark. Kem. Mineral. Geol. 25 A* (1947) Nr. 4.

[270] J.W. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc. 62* (1940) 1583.

[271] D. de Vault, *J. Amer. Chem. Soc. 65* (1943) 532.

[272] J. Weiss, *J. Chem. Soc. 1943*, 297.

[273] A.C. Offord und J. Weiss, *Disc. Faraday Soc. 1949*, Heft 7, 26.

[274] S. Claesson, *Disc. Faraday Soc. 1949*, Heft 7, 34.

[275] O. Samuelson, *Svensk. Kem. Tidskr. 53* (1941) 422.

[276] E. Glueckauf, *Nature 156* (1945) 205, 748, *160* (1947) 301, *166* (1950) 775; *Proc. Roy. Soc. A 186* (1946) 35; *J. Chem. Soc. 1947*, 1302, 1321, *1949*, 3280; *Disc. Faraday Soc. 1949*, Nr. 7, 12.

[277] E. Glueckauf, K.H. Baker und G.P. Kitt, *Disc. Faraday Soc. 1949*, Nr. 7, 199.

[278] J.T. Coates und E. Glueckauf, *J. Chem. Soc. 1947*, 1308.

[279] E. Glueckauf und J.T. Coates, *J. Chem. Soc. 1947*, 1315.

[280] H.C. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc. 66* (1944) 1664; *Ann. N.Y. Acad. Sci. 49* (1948) 161.

[281] J.E. Walter, *J. Chem. Physics 13* (1945) 332.

einen dimolekularen Reaktionsmechanismus angenommen. Die mathematische Behandlung des Problems von THOMAS[282] basiert einerseits darauf und andererseits auf der Annahme, daß Partikeldiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Die für den allgemeinen Fall abgeleiteten Gleichungen sind zwar etwas kompliziert, aber HIESTER und VERMEULEN[283] zeigten, wie ihre praktische Anwendung durch die Einführung von Hilfsfunktionen vereinfacht werden kann. Sie haben die Theorie in der Folge auch auf Elutionsvorgänge im Ungleichgewicht ausgedehnt[284,285], VERMEULEN und Mitarbeiter erweiterten sie für Säulenverfahren mit nichtwässrigen Lösungsmitteln[286,287]. Eine neue Dreiphasen-Ionenaustauschtheorie hat CARLESON[288] entwickelt zur Berechnung der Elutionsvorgänge mit organischen Lösungsmitteln.

Für den praktischen Chemiker ist von allen Ansätzen vielleicht die Plattentheorie am anschaulichsten. Sie ist für die Vorgänge bei der Destillation in Rektifizierkolonnen entwickelt worden. MARTIN und SYNGE[289] haben sie mit Erfolg auf die Chromatographie übertragen. Auf Ionenaustauschprobleme ist sie von MAYER und TOMPKINS[253] angewandt worden. Ihre Brauchbarkeit für die Trennung von Tracerquantitäten ist verschiedentlich demonstriert worden[254a,290,291].

Über weitere Ansätze zur rechnerischen Behandlung der Vorgänge in Austauschersäulen vgl.[292-300]. Über die Anwendung von Rechenmaschinen zur Berechnung von Säulenvorgängen vgl.[301-303].

6. Austauschermembrane

Ionenaustauscher wirken als Ionensiebe, sie zeigen selektive Permeabilität. Ein Kationenaustauscher ist im Idealfall nur für Kationen durchlässig, ein Anionenaustauscher nur für Anionen. Es war daher naheliegend, Ionenaustauscher in Plattenform herzustellen, um damit semipermeable Membranen zu erhalten[83,304-311]. Damit Semipermeabilität vorhanden ist, muß die Außenkonzentration im Vergleich zur Festionenkonzentration klein sein. Mit steigender Außenkonzentration nimmt der Fremdelektrolytgehalt und damit die Permeabilität für die Fremdionen zu (vgl. Kap. 32).

61. Elektrochemisches Verhalten

Austauschermembrane sind von ganz besonderem Interesse für den Elektrochemiker. Sie eignen sich zur Messung von Ionenleitfähigkeiten[82-84] und Ionenbeweglichkeiten[90] (vgl. Kap. 23). An einer Membran, die beidseitig von Elektrolytlösung bespült ist, bildet sich ein Membranpotential aus, das theoretisch berechnet werden kann[306,312-323a].

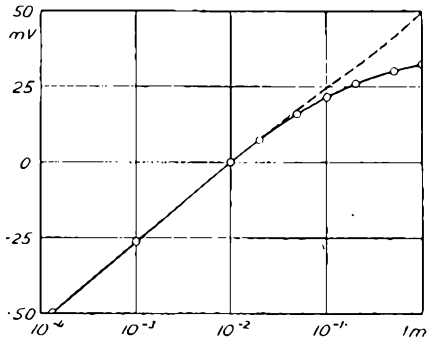


Abb. 15. Membran als Ba-Elektrode[7]. Auf der einen Seite der Membran befindet sich $BaCl_2$ in 0,01-*m* Lösung; auf der andern Seite in verschiedener Konzentration. Abszisse $BaCl_2$-Konzentration; Ordinate gemessenes (ausgezogene Kurve) und theoretisches (gestrichelte Kurve) Potential

Das Membranpotential setzt sich aus drei Einzelpotentialen zusammen, den beiden DONNAN-Potentialen an den Grenzflächen Membran-Elektrolyt und dem Diffusionspotential innerhalb der Membran. Wenn die Festionenkonzentration groß ist gegenüber den Konzentrationen der Außenlösungen,

[282] H.C. THOMAS, in *Ion Exchange* von F.C. NACHOD, siehe [1a].
[283] N.K. HIESTER und T. VERMEULEN, *J. Chem. Physics 16* (1948) 1087.
[284] N.K. HIESTER und T. VERMEULEN, *Chem. Eng. Progr. 48* (1952) 505.
[285] T. VERMEULEN und N.K. HIESTER, *Ind. Eng. Chem. 44* (1952) 636.
[286] T. VERMEULEN und E. HUFFMAN, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 1658.
[287] T. VERMEULEN, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 1664.
[288] G. CARLESON, *Acta Chem. Scand. 8* (1954) 1673.
[289] A.J.P. MARTIN und R.L.M. SYNGE, *Biochem. J.* 35 (1941) 1385.
[290] E.R. TOMPKINS, *J. Chem. Educat. 26* (1949) 32, 92.
[291] J. BEUKENKAMP und W. RIEMAN III, *Anal. Chem. 22* (1950) 582.
[292] J. DU DOMAINE, R.L. SWAIN und O.A. HOUGEN, *Ind. Eng. Chem. 35* (1943) 546.
[293] E.W. THIELE, *Ind. Eng. Chem. 38* (1946) 646.
[294] J.M. KLOTZ, *Chem. Rev. 39* (1946) 241.
[295] N.R. AMUNDSON, *J. Physic. Chem. 52* (1948) 1153.
[296] S.R. BRINKLEY, *J. Appl. Physics 18* (1948) 582.
[297] W.M. SMIT, *Disc. Faraday Soc. 1949*, Heft 7, 38.
[298] Y. FUKUDA und K. KAWAZOE, *Chem. Eng. Chem. Machin.* (Tokio) *7* (1949) 114; zit. in [300].
[299] K. SATAKE, *J. Japan Chem.* (7) *3* (1949) 2; zit. in [300].
[300] J. FUJITA, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 949.
[301] J.B. ROSEN und W.E. WINSCHE, *J. Chem. Physics 18* (1950) 1578.
[302] A. ROSE, R.J. LOMBARDO und T.J. WILLIAMS, *Ind. Eng. Chem. 43* (1951) 2454.
[303] A. OPLER, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 2621.
[304] W.S. ALBRINK und R.M. FUOSS, *J. Gen. Physiol. 34* (1949) 453.
[305] M.R.J. WYLLIE, *Chem. Ing. News 27* (1949) 1797.
[306] M. NAGASAWA, *J. Chem. Soc. Japan 70* (1949) 4; *71* (1950) 82, 197; zit. in *Ann. Rev. Phys. Chem. 4* (1953) 373.
[307] K. SOLLNER, *J. Elektrochem. Soc. 97* (1950) 139 C.
[308] S. TAJIMA und Y. KOSAKA, *J. Elektrochem. Soc. Japan 18* (1950) 363; zit. in *Ann. Rev. Physic. Chem. 4* (1953) 373.
[309] T.R.E. KRESSMAN, *Nature 165* (1950) 568.
[310] M.R.J. WYLLIE und H.W. PATNODE, *J. Physic. Chem. 54* (1950) 204.
[311] W. JUDA und W.A. MCRAE, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 1044.
[312] T. TEORELL, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 33* (1935) 282; *Z. Elektrochem. 55* (1951) 460.
[313] K.H. MEYER und J.F. SIEVERS, *Helv. Chim. Acta 19* (1936) 649, 665.
[314] C. KALAUCH, *Koll.-Z. 112* (1949) 21.
[315] Y. KOBATAKE und M. NAGASAWA, *J. Chem. Soc. Japan 72* (1951) 378; zit. bei [316].
[316] M. NAGASAWA und Y. KOBATAKE, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 1017.
[317] G. SCHMID und H. SCHWARZ, *Z. Elektrochem. 55* (1951) 684, *56* (1952) 35.
[318] G. SCHMID, *Z. Elektrochem. 56* (1952) 181.
[319] F. HELFFERICH, *Z. Elektrochem. 56* (1952) 947.
[320] R. SCHLÖGL und F. HELFFERICH, *Z. Elektrochem. 56* (1952) 644.
[321] G.E. KIMBALL, M. CUTLER und H. SAMUELSON, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 57.
[322] A.J. STAVERMANN, *Trans. Faraday Soc. 48* (1952) 176.
[323] G. SCATCHARD, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 2883.
[323a] W.F. GRAYDON und R.J. STEWART, *J. Physic. Chem. 59* (1955) 86.

wird das Diffusionspotential klein, und das Membranpotential wird durch die beiden DONNAN-Potentiale bestimmt. Für die permeablen Ionen gilt in diesem Falle die NERNSTsche Formel:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (9)$$

a_1, a_2 = Aktivitäten der permeablen Ionen beidseits der Membran

Eine Austauschermembran kann als *Membranelektrode* zur Bestimmung von Ionenaktivitäten dienen[7, 84, 85, 308, 309, 324-331], ähnlich wie die Glaselektrode für die Messung von Wasserstoffionenaktivitäten benützt wird (Abb. 15). Dabei können Aktivitäten von Ionen bestimmt werden, für die keine andern elektrometrischen Methoden verfügbar sind. Membranpotentiale an Ionenaustauschern in flüssigem NH_3 wurden von BERGIN und HEYN gemessen[332]. Bei Verwendung zweier verschiedener oder gemischter Elektrolyte beeinflussen alle permeablen Ionen das Potential[324-328]. Dadurch wird die Brauchbarkeit der Membranelektrode begrenzt.

Aus den Membranpotentialen lassen sich auch die Aktivitätskoeffizienten des Membranelektrolyts ermitteln[70, 84, 327-328], deren Kenntnis für die Berechnung der Ionenverteilung zwischen Austauscher und Lösung erwünscht ist (vgl. Kap. 33 und 34).

Ein interessantes Experiment wurde von BONHOEFFER und Mitarbeitern ausgeführt[333]. Sie ersetzten in einer wässerigen Konzentrationskette die Ionenaustauschermembran durch eine «Ölphase» (Chinolin / Chinolinhydrochlorid) und zeigten, daß die Ölphase die Rolle einer Ionenaustauschermembran übernimmt. Die Analogie beruht darauf, daß die oleophilen Chinolin-Kationen, ähnlich wie Festionen, auf die Ölphase beschränkt bleiben.

62. *Praktische Verwendungsmöglichkeiten*

Für semipermeable Membranen steht ein vielversprechendes Arbeitsfeld bei Elektrodialyseprozessen offen[78, 334-336].

Zellen mit Anionen- und Kationenaustauschermembranen gestatten die Herstellung freier Basen oder Säuren aus ihren Salzen[330], oder die Entsalzung wässriger

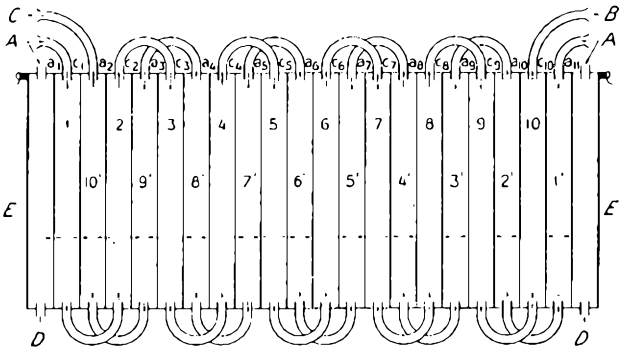


Abb. 16. Mehrzellenaggregat zur Entsalzung von Lösungen[342]. *A* Zufluß von Salzlösung; *B* Abfluß des entsalzten Wassers; *C* Abfluß der angereicherten Salzlösung; *D* Abfluß der Elektrodenlösung; *E* Elektroden *a* Anionenaustauschermembran; *c* Kationenaustauschermembran

Lösungen organischer Verbindungen[337]. In einer kombinierten Zelle kann z. B. Schwefelsäure und Natronlauge in einem Arbeitsgang aus Natriumsulfat gewonnen werden. Man läßt das Na^+ im elektrischen Feld in den Kathodenraum wandern, der durch eine Kationenaustauschermembran abgegrenzt ist. Das an der Kathode entstehende OH^- kann den Kathodenraum nicht verlassen, weil die Membran für Anionen nicht permeabel ist; es bildet sich hier NaOH. Das SO_4^{2-} wandert durch die den Anodenraum abgrenzende Anionenaustauschermembran zur Anode; hier entsteht aus analogen Gründen H_2SO_4. Zusätzlich wird erst noch verwertbares H_2 und O_2 freigesetzt. Auf dem gleichen Prinzip läßt sich eine wirtschaftliche Meerwasserentsalzung zur Herstellung von Trinkwasser durchführen, wofür Vielzellenaggregate (Abb. 16) vorgeschlagen worden sind[338-342]. Die Stromausbeuten sind günstig bis zu einer etwa 95 prozentigen Entsalzung. Bei größeren Reinheitsanforderungen nimmt die Ausbeute ab[342] (Abb. 17). Die Konzentrierung radioaktiver Abwässer durch Elektro-

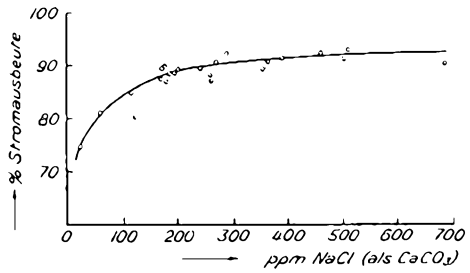


Abb. 17. Stromausbeute bei der Entsalzung[342]. Abhängigkeit vom Reinheitsgrad des entsalzten Wassers (ausgedrückt in *parts per million* $CaCO_3$). Salzgehalt der Ausgangslösung 1570 ppm.

[324] G. MANECKE, *Z. Elektrochem. 55* (1951) 672.
[325] M. R. J. WYLLIE, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 67.
[326] M. R. J. WYLLIE und S. L. KANAAN, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 73.
[327] K. F. BONHOEFFER, L. MILLER und U. SCHINDEWOLF, *Z. physik. Chem. 198* (1951) 270.
[328] K. F. BONHOEFFER und U. SCHINDEWOLF, *Z. physik. Chem. 198* (1951) 281.
[329] W. JUDA, N. W. ROSENBERG, J. A. MARINSKI und A. A. KASPER, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 3736.
[330] H. W. PATNODE und M. R. J. WYLLIE, U.S.Pat. 2614976 (21. Okt. 1952).
[331] S. K. SINHA, *Science and Culture* (Indien) *18* (1953) 546; zit. in *Ann. Rev. Physic. Chem. 5* (1954) 413.
[332] M. J. BERGIN und A. H. A. HEYN, *Abstr. Amer. Chem. Soc.* 122nd Meeting, Sept. 1952; zit. in *Ann. Rev. Physic. Chem. 5* (1954) 413.
[333] K. F. BONHOEFFER, M. KAHLWEIT und H. STREHLOW, *Z. physik. Chem. 1* (1954) 21.
[334] Rohm und Haas Co., *Bull. Amberplex Membranes*, zit. bei [337].
[335] Ionics Inc., *Bull. Nepton Membranes*, zit. bei [337].
[336] W. JUDA, J. A. MARINSKY und N. W. ROSENBERG, *Ann. Rev. Physic. Chem. 4* (1953) 373.
[337] E. N. LIGHTFOOT und I. J. FRIEDMAN, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1579.
[338] W. F. LANGELIER, *J. Amer. Water Works Assoc. 44* (1952) 845; zit. in *Ann. Rev. Pysic. Chem. 4* (1953) 373.
[339] S. WIECHERS und C. VAN HOEK, *Research 6* (1953) 192.
[340] M. ARNOLD und L. SEABORNE, *Ind. Chemist 29* (1953) 295.
[341] L. STREICHER, A. E. BOWERS und R. E. BRIGGS, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 2394.
[342] A. G. WINGER, G. W. BODAMER, R. KUNIN, G. J. PRIZER und G. W. HARMON, *Ind. Eng. Chem. 47* (1955) 50.

dialyse mit Ionenaustauschermembranen kommt billiger zu stehen als Destillationsverfahren[343].

Wenn konzentrierte Salzlösung und Frischwasser zur Verfügung stehen, kann man diesen Vorgang zur Gleichstromerzeugung rückwärts laufen lassen. Durch die Elektrodialyse entstehen Konzentrationsverschiebungen zwischen den Zellen. Beim Abschalten des Stromes besteht das Bestreben zur Rückwärtsdiffusion und zum Konzentrationsausgleich, was als stromliefernder Vorgang ausgenutzt werden kann. MANECKE hat einen Membranakkumulator beschrieben, der auf diesem Prinzip beruht[344]. Der Wirkungsgrad ist allerdings, wenigstens vorläufig, zu klein, um den üblichen Akkumulatoren Konkurrenz zu machen.

Auch in der Batteriefabrikation können Membranen nützlich sein, z. B. zur Trennung von Anolyt und Katholyt[78, 345].

Bei der Elektrodialyse werden die Ionen mit der größeren Beweglichkeit an den Elektroden angereichert. Dieser Effekt kann durch Hintereinanderschaltung einer Anzahl Zellen und durch Anbringen eines Rückflußsystems so verstärkt werden, daß eine kontinuierlich laufende Trennung ähnlicher Ionen möglich ist[78, 346].

7. Schlußbetrachtung

Dieser kurze Überblick über die physikalisch-chemische Seite des Ionenaustausches zeigt, daß, abgesehen von der praktischen Bedeutung, das Studium der Ionenaustauscher auch von der theoretischen Seite her interessante Fragestellungen aufwirft. Die Austauschergele sind mit relativ konzentrierten Polyelektrolytlösungen zu vergleichen. Während die Gesetzmäßigkeiten der Gase, der Festkörper und auch der verdünnten Lösungen weitgehend abgeklärt sind, ist das Gebiet der konzentrierteren Lösungen und der Polyelektrolyte theoretisch nur schwer zugänglich und noch wenig erforscht. Es wird heute von den verschiedensten Seiten her bearbeitet. Nicht zuletzt haben die Ionenaustauscher zu Forschungsarbeit auf diesem Gebiet Anlaß gegeben, und es ist nicht zu bezweifeln, daß die neuen Erkenntnisse, die zu erwarten sind, weitere neue Möglichkeiten für die Praxis erschließen werden.

Unsere Arbeiten mit Ionenaustauschern und damit auch die vorliegende Übersicht wurden durch finanzielle Mittel der Schweizerischen Studienkommission für Atomenergie gefördert, was wir auch an dieser Stelle verdanken möchten.

[343] W.R. WALTERS, D.W. WEISER und L.J. MAREK, *Ind. Eng. Chem. 47* (1955) 61.
[344] G. MANECKE, *Z. physik. Chem. 201* (1952) 1.
[345] W. JUDA und MCRAE, U.S.Pat. 2636851 (28. April 1953)
[346] E.R. GILLILAND, Gordon Research Conf., New London, July 1951, zit. in *Ann. Rev. Physic. Chem. 4* (1953) 373.

Résumé

L'étude des propriétés physico-chimiques des échangeurs d'ions mène à la connaissance quantitative des phénomènes d'échange d'ions. Les résines synthétiques sont actuellement très importantes parce que très stables, faciles à fabriquer et à modifier. Ce sont des gels.

Les caractéristiques des échangeurs d'ions. Chaque échangeur d'ions est caractérisé par ses groupes ionengènes, les ions fixes. La courbe de titration donne la qualité des ions fixes. La quantité d'ions fixes détermine la réceptivité de l'échangeur. L'état de liaison entre ions fixes et ions mobiles est donné par la conductibilité.

La pression osmotique des groupes hydrophiles est cause de gonflements d'autant plus considérables, que la résine a une structure moins entrelacée. L'adsorption de non-électrolytes est possible grâce aux forces de VAN DER WAALS entre le squelette de l'échangeur et le non-électrolyte et aussi grâce à une dissolution dans l'eau libre de l'échangeur.

Equilibres dans l'échange d'ions. Le système d'échange d'ions est analogue au système DONNAN. Il montre également l'exclusion des ions étrangers et l'équivalence entre les ions échangés pour autant que la concentration des ions fixes soit grande par rapport à la concentration de la solution extérieure. En plus, on remarque dans le cas des échangeurs d'ions un effet de concentration.

L'équilibre d'échange d'ions montre toutes les caracteristiques d'un équilibre chimique et pour cela doit être soumis à la loi d'action de masse. Mais la validité de cette loi est très limitée. Se basant sur les changements de pression et de volume lors de réactions d'échange, GREGOR a établi une *théorie thermodynamique* qui a été élargi par GLUECKAUF et DUNCAN en tenant compte de l'équilibre interionique. Elle donne une meilleure base théorique pour le calcul des équilibres d'échange.

Lorsque l'équilibre des échanges d'ions est connu, les équilibres de formations de complexes se mesurent à l'aide d'échangeurs d'ions.

Cinétique. Pour l'application pratique des échangeurs d'ions la connaissance des vitesses de réaction est aussi importante. La vitesse de diffusion des ions dans l'échangeur est mésurée à l'aide de l'autodiffusion avec ions radioactifs. La vitesse de diffusion des ions dans la résine est plus petite que dans l'eau. Les phénomènes déterminant la vitesse sont avant tout la diffusion des particules solides et la diffusion superficielle c.-à-d. la diffusion par un film fluide à la surface d'une particule. La lenteur de la diffusion peut donner lieu aux phénomènes de hysteresis.

Théorie de la colonne. Le déroulement d'un échange d'ions peut se présenter graphiquement à l'aide des trois variables: temps, concentration de la solution et longueur de la zône d'échange. De nombreuses théories permettent de calculer les courbes d'élution.

Membranes. Les plaques d'échangeurs d'ions donnent presque le cas idéal de membranes semi-perméables. Les membranes d'échangeurs de cation ne sont perméables qu'aux cations, les membranes d'échangeurs d'anion ne sont perméables qu'aux anions. Elles permettent l'étude des potentiels et de la perméabilité d'ions et de solvants. Pratiquement les membranes peuvent devenir très importantes pour désaler l'eau de mer ou pour la séparation continue.

Übersichtstabelle über Handelsprodukte

Wirkgruppen	Matrize	Name		Kapazität [1] mÄq/g	Kapazität [1] mÄq/ml	Maximale Gebrauchstemperatur	Firma	Bemerkungen
1. Kationenaustauscher								
$-SO_3H$	Polystyrol	Amberlite	IR-120	4,2	2,0	125	13	für spezielle Anwendungen als XE-69
	Polystyrol	Chempro	C-20		1,5	120	1	
	Polystyrol	Chempro	C-21				1	
	Polystyrol	Cochranex	CRN, CRL, CRW, CRZ				2	
	Polystyrol	Dowex	50 [2]	4,5	2,1	115	3	ident. mit Nalcite HCR der Firma 10
		Dowex	50 W [2]	4,5	2,1	115	3	wenig gefärbte Form des Dowex 50
	Polystyrol	Duolite	C-25		1,3		1	porös
		Imac	C-12		2,1		5	
	Polystyrol	Ionac	C-240	4,9	2,3	120	7	identisch mit Permutit Q der Firma 7a
	Polystyrol	Lewatit	S 100	4,75	2,26	100	4	
	Polystyrol	Merck	I		1,4	95	9	
	Polystyrol	Permutit	RS	5,2	2,2	150	12	
		Zerolit	225	5,0	2,4	100	14	ident. mit Zeo Karb 225 der Firma 14a
$-SO_3H$, $-COOH$	Kohle	Catex	55		0,3	65	6	
		Lewatit	CNS	5,0	2,1	40	4	
	Kohle	Permutit	S 53	1,6	0,8	100	12	
$-SO_3H$, $-OH$	Phenol	Duolite	C-3	3,2 [3]	1,0 [3]	30	1	porös
	Phenol	Duolite	C-10		0,3		1	sehr porös
	Phenol	Lewatit	KSN	3,26	1,1	30	4	
	Phenol	Lewatit	PN	2,0	0,9	95	4	
		Wofatit	F	2,9	0,7		15	
		Wofatit	P	2,1	0,3		15	
		Wofatit	K 51 T	3,2	0,9		15	
		Zerolit	215	2,6	1,0	30	14	ident. mit Zeo Karb 215 der Firma 14a
		Zerolit	315	2,6	1,0	95	14	ident. mit Zeo Karb 315 der Firma 14a
$-COOH$	Polyacrylsäurederivat	Amberlite	IRC-50	10,0	4,2	125	13	für spezielle Anwendungen als XE-64, XE-97
	Polyacrylsäurederivat	Duolite	CS-101		3,3		1	porös
	Polyacrylsäurederivat	Ionac	C-270	8,2	3,7	40	7	ident. mit Permutit H 70 der Firma 7a
		Lewatit	CNO	4,18	2,0	40	4	
	Polyacrylsäurederivat	Permutit	C	9	4	80	12	
		Wofatit	CN	2,6	0,6		15	
	Polyacrylsäurederivat	Zerolit	226				14	ident. mit Zeo Karb 226 der Firma 14a
$-COOH$, $-OH$	Phenol	Duolite	CS-100	3,8 [4]	1,1 [4]		1	selektiv für zweiwertige Kationen, porös
	Kohle	Imac	C-18				5	
$-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$	Kohle	Cochranex	CCA				2	
	Kohle	Dusarit	S		1,6		5	
	Kohle	Ionac	C-150	1,7	0,6	65	7	ident. mit Zeo Karb der Firma 7a
Aluminiumsilikate		Crystalite			0,5	40	6	
	Glauconit	Ionac	C-50	0,14	0,18	80	7	ident. mit Zeo Our der Firma 7a
		Ionac	C-100	1,2	0,6	100	7	
		Ionac	C-101	1,0	0,5	100	7	
		Super Nalcolite			0,7	60	10	beste Wirkung wenn *p*H zwischen 6,0 und 8,3
$-PO_3H_2$	Phenol	Duolite	C-62	6,0	2,5	100	1	
$-PHO_2H$		Duolite	C-65				1	im Versuchsstadium
		Permutit	XP				7	

[1] Für Kapazität im allgemeinen Maximalwert. – [2] Die Dowexharze werden in verschiedenen Korngrößen geliefert. Dowex 1, 2 und 50 werden außerdem mit verschiedenen Vernetzungsgraden hergestellt. – [3] Wert aus O. SAMUELSON, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry* (1952). – [4] Wert aus R. KUNIN und R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins* (1950).

Wirkgruppen	Matrize	Name	Kapazität [1] mÄq/g	Kapazität [1] mÄq/ml	Maximale Gebrauchstemperatur	Firma	Bemerkungen
Austauschermembrane							
$-SO_3H$		Amberplex C-1				13	im Versuchsstadium
		Permaplex C-10	ca. 2		60	14	Kapazitätsangabe für feuchte Membrane (30–40% H_2O)
	Phenol	Nepton CR-51	0,95	1,26		8	Früher: Permionic CR-51; H_2O-Gehalt etwa 55%
2. Anionenaustauscher							
$\equiv N^+$	Aromatisch	Amberlite IRA-400	3,0	1,0	50	13	für spezielle Anwendungen als XE-67, XE-75
	Aromatisch	Amberlite IRA-401	3,0	0,8	50	13	porös
	Aromatisch	Amberlite IRA-410	3,0	1,0	40	13	
	Aromatisch	Amberlite IRA-411	3,0	0,8	40	13	porös
	Alkylharz	Cochranex AT, AL				2	
	Alkanolharz	Cochranex AP, AQ				2	
		De Acidite FF	3,5	1,3	60	14	
	Polystyrol	Dowex 1 [2]	2,5	1,1	50	3	ident. mit Nalcite SBR der Firma 10
	Polystyrol	Dowex 2 [2]	2,5	1,1	40	3	ident. mit Nalcite SAR der Firma 10
	Aromatisch	Duolite A-40				1	
	Aromatisch	Duolite A-42				1	
	Halogen-Polyvinyl	Duolite A-44				1	
	Polystyrol	Imac A-21		0,9		5	
	Polystyrol	Imac S-3		0,9		5	
		Ionac A-540	3,3	1,1	50	7	identisch mit Permutit S der Firma 7a
		Ionac A-550				7	
		Lewatit MN	2,4	0,68	30	4	
	Polystyrol	Merck III		0,3	50	9	
	Polystyrol	Permutit ES	5	1,2	40	12	
$=N$		Duolite A-4		0,8	25	1	speziell für Formiat-Ionen; porös
		Duolite A-6		0,9		1	porös
		Duolite A-30				1	
$\equiv N^+, =N$	Aliphatisch	Duolite A-41		0,7	35	1	
	Aliphatisch	Duolite A-43				1	
	Vinylpyridin	Duolite A-47				1	
$=N, -NH$	Aliphatisch	Ionac A-260	7,0	1,9	40	7	ident. mit De Acidite der Firma 7a
		Lewatit MIH	5,5	1,92	30	4	
	Polyaminkondensat	Permutit E	9	3	80	12	
Iminharz		Wofatit L 150	10	1,3		15	
		Wofatit L 160		0,13		15	
$\equiv N^+, =N, -NH$	Aromatisch	De Acidite E		1,0	60	14	
	Aliphatisch	Ionac A-300	7,4	1,5	45	7	
$=N, =NH, -NH_2$	Aliphatisch	Amberlite IR-4B	10,0	2,5	40	13	für spezielle Anwendungen als XE-58
	Polystyrol	Amberlite IR 45	5,0	2,0	100	13	
	Polystyrol	Dowex 3 [2]	3,5	1,5	65	3	ident. mit Nalcite WBR der Firma 10
	Phenol	Duolite A-2	5,4	2,0	35	1	porös
		Duolite A-5		1,2		1	
	Phenol	Duolite A-7	4,3	2,0	35	1	porös
		Imac A-17		2,0		5	
		Imac C-19				5	
	Polystyrol	Merck II		1,2	50	9	
$-NH_2$	Phenylendiamin-kondensat	Wofatit MD	5,7			15	
	Polystyrol	Polyaminostyrol	6,2	0,9	100	11	für medizinische Anwendung in Tabletten (Macrin Nyco)
Austauschermembrane							
$\equiv N^+$		Amberplex A-1				13	im Versuchsstadium
		Nepton ARX-44				8	im Versuchsstadium
		Permaplex A-10	ca. 1,3		60	14	Kapazitätsangabe für feuchte Membrane (30–40% H_2O)

[1] Für Kapazität im allgemeinen Maximalwert. – [2] Die Dowexharze werden in verschiedenen Korngrößen geliefert. Dowex 1, 2 und 50 werden außerdem mit verschiedenen Vernetzungsgraden hergestellt.

Wirkgruppen	Matrize	Name	Kapazität [1] mÄq/g	Kapazität [1] mÄq/ml	Maximale Gebrauchstemperatur	Firma	Bemerkungen
3. Harzadsorber							
		Asmit 173, 224, 259				5	Asmit 173 Entfärbung von Glucosesäften 224 Entfärbung von Rübenzuckerlösungen 259 Entfärbung von rüben- und rohrzuckerhaltigen Lösungen
		Decolorite			40	14	
Oberflächenaktiv	Phenol	Duolite S-30, 35			35	1	schwach ionenaustauschend über *p*H 8,5
	Polyaminkondensat	Permutit AS.			80	12	
		Wofatit E				15	
4. Zwitter							
Heterofunktionell		Bio Deminrolit		1,6	60	14	für Demineralisierung
	Phenol	Duolite Zwitterion				1	
5. Elektronenaustauscher							
Cu-Aminkomplex		Duolite S-10				1	Sauerstoffadsorbens

[1] Für Kapazität im allgemeinen Maximalwert.

Nicht mehr hergestellt werden: Alkalex; Amberlite IR-100; IR-105; IR-112; Anex 299; Catex 27; Dowex 30 (Nalcite MCR); Ionac C-200; Lewatit KSB; Liquonex-Produkte (jetzt hergestellt durch die Cochrane Corp. (2) unter den Namen Cochranex); Permutit W; R.P. Zeolite; Zeo Rex; Permionic Membrane CR 41.

Hersteller- und Vertriebsfirmen

1 Chemical Process Comp., 901 Spring Street, Redwood City (Calif.), USA.

2 Cochrane Corp., 17th Street below Allegheny Avenue Philadelphia 32 (Pa.), USA.

3 Dow Chemical International Ltd., Midland (Mich.), USA. Die Produkte werden von Firma 10 unter den Namen Nalcite vertrieben.

4 Farbenfabriken Bayer, Leverkusen-Bayerwerk, Deutschland.

5 Imacti, Industrieele Matschapij Activit N.V., Amsterdam, Holland.

6 Infilco Inc. P.O. Box 5033, Tucson (Ariz.), USA.

7 The Ionac Comp. Ltd., 330 West 42nd Street, New York 36 (N.Y.), USA; Tochterfirma der (7a) Permutit Comp. USA. (ursprünglich American Cyanamid Co.)

8 Ionics Inc., 152 Sixth Street, Cambridge (Mass.), USA.

9 E. Merck, Darmstadt, Deutschland. Für Laborzwecke aufgereinigte Handelsprodukte.

10 National Aluminate Corp. 6216 West 66th Place, Chicago 38 (Ill.), USA.

11 Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstof A.S., Solligt. 7, Oslo, Norwegen.

12 Permutit AG, Auguste-Viktoria-Straße 62, Berlin-Schmargendorf, Deutschland.

13 Rohm and Haas Comp., Philadelphia 5 (Pa.), USA.

14 United Water Softeners Ltd., Gunnerbury Avenue, London W.4, England; Vertriebsfirma der (14a) Permutit Comp. Ltd., London.

15 VEB Farbenfabriken Wolfen, Wolfen, Kreis Bitterfeld, Deutschland.

Weitere Herstellerfirmen

N.V. Industrieele Matschapij «Chemurgische Produkten». Nieuwe Uilenburgstraat 1, Amsterdam-C. Herstellung der Cekanol-Harze.

Zerhyd, Département de l'Auxiliaire des Chemins de Fer et de l'Industrie S.A., 117, Quai Jules-Guesde, Vitry-sur-Seine. Herstellung von Alassion-Harzen.

Die meisten Angaben erhielten wir direkt von den Firmen, oder von ihren schweizerischen Vertretern, denen wir für das freundliche Entgegenkommen bestens danken. Den Herren Prof. Dr. H. Deuel, K. Hutschneker und P. Cornaz sind wir für ergänzende Angaben zu Dank verpflichtet.

Die Tabelle erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit

Chronique Chronik Cronaca

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hielt ihre Winterversammlung am 27. Februar in Bern ab. Als Hauptreferent sprach Prof. Dr. E. Bauer (Paris) über: «Empêchement stérique.»

Am 28. Januar wurde im Gebäude der Rubber-Stichting, Delft, ein internationales *Symposium über die Kristallisationserscheinungen von Hochpolymeren* abgehalten.

Prof. Dr. P. Scherrer, Inhaber des Lehrstuhles für Physik an der ETH, Zürich, beging am 3. Februar dieses Jahres seinen 65. Geburtstag.

Anläßlich der Wiederkehr des hundertsten Todestages von Carl-Friedrich Gauss verlieh die Universität Göttingen Prof. Dr. John Eggert von der ETH, Zürich, für seine Verdienste auf dem Gebiet der Astro-Physik die Gauß-Weber-Medaille.

Prof. Dr. W. D. Treadwell hielt am 25. Februar 1955 vor vollbesetztem Auditorium seine Abschiedsvorlesung über das Thema: «Die Entwicklung der anorganischen Chemie an der ETH während meiner Amtszeit.»

M. Rodolphe Mellet, ancien professeur de chimie analytique à l'Université de Lausanne, est décédé à l'âge de 78 ans.

Sir Alexander Fleming, Entdecker des Penicillins, ist im Alter von 73 Jahren in London gestorben. Im Jahre 1945 wurde ihm auf Grund seiner hervorragenden Leistungen der Nobel-Preis für Medizin verliehen.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Schweizerische Chemiker-Kammer

Die Schweizerische Chemiker-Kammer hat nach einläßlichen Beratungen an ihrer Plenarsitzung vom 29. Januar 1955 beschlossen, der nächsten Generalversammlung des SChV zu beantragen, das Schweizerische Chemiker-Register zu liquidieren und die von den bisherigen Bewerbern geleisteten Gebühren zurückzubezahlen. Dieser Antrag wird an der Generalversammlung noch näher begründet werden.

Generalversammlung 1955

Der Vorstand des SChV hat an seiner Sitzung vom 5. März 1955 beschlossen, die diesjährige Generalversammlung am Samstag, den 4. Juni 1955, in Bern abzuhalten. Die Einladung mit der Traktandenliste und der Jahresrechnung 1954 sowie dem weiteren Programm wird den Mitgliedern wie üblich auf dem Zirkularwege zugehen.

Achema XI

Das Reisebüro R. Kündig AG., Zürich, Bahnhofstraße 80, organisiert für die Mitglieder des SChV eine Kollektivreise (mit der Möglichkeit der Einzelrückreise) zur Eröffnung der in der Zeit vom 14. bis 22. Mai 1955 in Frankfurt am Main stattfindenden Achema XI. Wir bitten alle Mitglieder, welche sich hierfür interessieren, direkt an das vorerwähnte Reisebüro zu gelangen.

Neue Mitglieder

Bösch Gottlieb, dipl. Chem., Leimeneggstraße 6, Ober-Winterthur
Brauen Walter, dipl. Chem., Wattwil SG

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

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Die Polyamide. Von H. Hopff, A. Müller und F. Wenger. XII + 423 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 43.20. – Auf etwa 80 Seiten wird von H. Hopff die Chemie der Polyamide behandelt. Die folgenden etwa 100 Seiten von A. Müller sind den Polyamiden als Kunststoffrohstoffe gewidmet, während der dritte Teil (von F. Wenger) auf etwa 150 Seiten die Polyamide als textile Rohstoffe bespricht. Jeder Autor schöpft aus reicher praktischer Erfahrung und gibt in klar gegliedertem Text mit Hilfe zahlreicher Tabellen und Figuren einen vorzüglichen Einblick in die Probleme und Ergebnisse seines Gebietes. R. Signer

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Herausgeber: W. Foerst. 3. Auflage. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1954. Band 5, XI + 854 Seiten, gebunden DM 108.– (Calciumcarbid bis Diisocyanate). – Der vorliegende Band 5 ist der dritte der enzyklopädischen Reihe. 73 Autoren teilen sich in die Bearbeitung von 51 Stichworten. Entsprechend der technischen Bedeutung werden der Behandlung der Abschnitte über das Chlor und seine Verbindungen 230 Seiten eingeräumt (Chlor 29, Chloralkalielektrolyse 52, Chlorsauerstoffsäuren und Chloroxyde 57, Chlorkohlenwasserstoffe 94). Größere Kapitel sind auch dem Calciumcarbid, dem Chrom und seinen Verbindungen sowie den Cyanverbindungen gewidmet. Andere, teils allgemeinere Abschnitte, wie Chemotherapie, Desinfektion und Sterilisation, Diazotierung und Diazoreaktionen, Carbonylierung, Cellulose (einschließlich ihre Äther und Ester) sind nur einige wenige Beispiele aus dem umfassenden Werk, dessen neuer Band hinsichtlich Sorgfalt in der Gestaltung von Text und Bild den früher erschienenen in nichts nachsteht. Besonderes Lob verdient die Übersichtlichkeit der gesamten Darstellung, die das Nachschlagen von Einzelheiten erleichtert. – Die Herausgeber kündigen die Vorbereitung eines *Zwischenregisters* für die Bände 3 bis 5 an, welches gleichzeitig mit dem nächsten Band (6) geliefert werden soll. Der Benützer des neuen «Ullmann» wird also nicht das Schlußregister abwarten müssen, um die bereits erschienenen Bände der prächtig ausgestatteten Enzyklopädie der technischen Chemie inhaltlich voll ausschöpfen zu können. H. Ammann

Physicochemical Calculations. Von E. A. Guggenheim und J. E. Prue. XII + 491 Seiten. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1955. Gebunden hfl. 26.50. – Im Unterricht und Selbststudium der physikalischen Chemie kommt der Durchrechnung von Zahlenbeispielen große Bedeutung zu. Sie fördert nicht nur die Gewandtheit in der Anwendung der einschlägigen Formeln, sondern vertieft auch das Verständnis der Theorie. Während nun an Aufgabensammlungen auf elementarer Stufe kein Mangel besteht (vgl. z. B. *Problems in Physical Chemistry* von L. G. Sillén, P. W. Lange und C. O. Gabrielson), ließ sich dasselbe für eine anspruchsvollere Stufe nicht behaupten. Das Buch von E. A. Guggenheim und J. E. Prue schließt diese Lücke. – Die Sammlung von Rechenbeispielen bringt geordnet in 22 Abschnitten 171 Probleme aus allen Gebieten der physikalischen Chemie. Was daran gefällt, ist ihre Aktualität. Es wird nicht nur der modernen Entwicklung der Theorie Rechnung getragen, sondern es werden auch vielfach Daten aus neuen und neuesten Originalarbeiten herangezogen, deren Zitierung zum Stu-

dium der Literatur ermuntert. Ferner gefällt die Art der Darstellung: die konsequente Verwendung international empfohlener Symbole und konsequente Schreibweise in Größengleichungen; die klare Unterteilung jedes Problems in die fünf Abschnitte: Problemstellung, Experimentelle Daten, Einführung in die Theorie, Ausrechnung und schließlich Diskussion der Ergebnisse. Nützlich sind namentlich auch die Einführungen in die Theorie; ohne sie würde wohl manches Problem auch dem Vorgerückten erhebliches Kopfzerbrechen verursachen. Was nicht gefällt, sind Druckfehler, die sich in einem Buch dieser Art besonders unangenehm auswirken (z.B. am Anfang: S. XII, letzte zwei Zeilen. Am Schluß: S. 487, letzte zwei Zeilen).

K. HUBER

Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. Von H. FISCHER. Band 12 von «Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen». XII + 717 Seiten, 247 Abb. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 72.–. – Die elektrolytische Abscheidung von Metallen, zuerst auf reiner Empirie beruhend, hat sich heute zu einem auch wissenschaftlich gut durchgearbeiteten Gebiet der Oberflächenveredlung entwickelt. Für die rein technischen Fragen liegen dazu umfassende Standardwerke vor. Trotzdem fehlte bisher für den notwendigen technischen Fortschritt eine vertiefte Darstellung der wissenschaftlichen Zusammenhänge. Das Hauptziel des Verfassers war daher, das für das elektrolytische Abscheiden von Metallen erforderliche wissenschaftliche Fundament aufzubauen. Dieses Ziel wurde mit dem vorliegenden Buch erreicht, und es ist daher dem Verfasser beizustimmen, daß ein solches Buch einmal geschrieben werden *mußte*. – Aus dem reichen und gutdokumentierten Inhalt seien im Kapitel «Elektrochemie» folgende Abschnitte besonders hervorgehoben: die elektrochemischen Grundtatsachen und Definitionen, die Doppelschicht an der Phasengrenze, der Diffusionsfilm an der Kathode, der Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung und die Wirkung von Inhibitoren. Das Kapitel «Elektrokristallisation» beinhaltet die Kinetik sowie den Mechanismus der Elektrokristallisation, die Wachstumsformen polykristalliner Niederschläge und das Mitabscheiden nichtmetallischer Fremdstoffe. Weitere Kapitel behandeln die wichtigsten Eigenschaften der kathodischen Metallniederschläge sowie die Abscheidungsbedingungen und Eigenschaften solcher Niederschläge einzelner Metalle und Legierungen. Die rund 64 Seiten betragenden Namen- und Sachverzeichnisse seien als umfassend und übersichtlich erwähnt. – Die Vielseitigkeit des Werkes und seine Gründlichkeit werden ihm verschiedenartige Leserkreise sichern. Gute Bücher, wie das vorliegende, die die wissenschaftliche Basis technischer Arbeitsweisen bringen, sind heute mehr denn je notwendig.

L. PIATTI

Alters- und Hinterlassenenversicherung. Praktisches Handbuch. Von F.L. GERBER. VIII + 449 Seiten mit Griffregister. Fidus-Verlag, Genf 1954. Gebunden Fr. 30.–. – Wie schon aus dem Titel hervorgeht, handelt es sich um ein *Handbuch für die Praxis* d.h. für alle diejenigen, welche sich im Bereiche der AHV rasch und zuverlässig über irgendeine der zahlreichen Fragen orientieren wollen, auf die man bei der Handhabung eines solchen Gesetzes und der dazu gehörenden Ausführungsbestimmungen zwangsläufig immer wieder stößt. Die thematische Gliederung, verbunden mit einem entsprechend ausgestalteten Inhaltsverzeichnis, erleichtert die Orientierung in wertvoller Weise. Die Zitierung der einschlägigen Bestimmungen sowie der Gerichtspraxis verschafft dem Handbuch eine besonders solide Grundlage. Die Einbeziehung der Fragen der Erwerbsausfallentschädigung für Wehrmänner bildet eine begrüssenswerte Ergänzung. – Das Handbuch, welches in französischer und deutscher Sprache erschienen ist, zeichnet sich durch Übersichtlichkeit und originelle Darstellung aus. Es wird nicht nur den AHV-Fachleuten, sondern vor allem den *Arbeitgebern* wertvolle Dienste leisten und ihnen zeitraubende Rückfragen bei ihren Kassen ersparen.

E.A. DÜNKELBERG

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESENIUS und J. JANDER. 2. Teil: *Qualitative Nachweisverfahren*, Band II: *Elemente der zweiten Gruppe.* Bearbeitet von A. BRECHLIN, H. HARTMANN, A. HOFFMANN, J. JANDER, H.H. SCHÖNE und H. WENDT. XIV + 400 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Broschiert DM 78.–.

Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. Eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Emissions-, Fluoreszenz-, Streuungs-, Trübungs- und Reflexionsmessungen. 3. Auflage. Von G. KORTÜM. Band II der «Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis». VIII + 458 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 36.–.

Qualitative chemische Analyse, 4. Auflage. Von AUTENRIETH/ROSENMUND. VIII + 152 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden/Leipzig 1955. Broschiert Fr. 9.28, gebunden Fr. 10.–.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

E.I. Du Pont de Nemours, Wilmington:

299714 (P 50). Solution stable d'un polymérisat ou copolymérisat de l'acrylonitrile. Elle contient une combinaison sulfhydrylique comme stabilisateur et un sulfoxy-composé.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

299715 (51). Préparation d'une dispersion aqueuse stable, acide, d'un copolymérisat ternaire, par polymérisation en émulsion d'un ester d'un acide monocarbonique simple non-saturé, avec un groupe méthylène fixé sur le carbone en position alpha, d'un nitrile d'un tel acide et d'un acide libre de ce type.

301453 (51). Préparation d'un sel d'un nouveau produit de condensation ternaire, basique, durcissable, par condensation d'hexaméthylolmélamine-hexaméthyl-éther, d'acide stéarique et de triéthanolamine.

303291 (52). Composition résineuse faiblement toxique aux températures de décomposition; elle contient 35–45 % d'une résine mélamine-formaldéhyde et 55–65 % d'une charge formée elle-même de 10–20 % de terre à porcelaine et 80–90 % de fibres de verre.

Dr. Paul Halbig, Fribourg:

299716 (51). Solution d'un polymérisat de l'acrylonitrile à au moins 85 % d'acrylonitrile; le solvant est formé d'acide nitrique et de nitrométhane.

Wacker-Chemie, Munich:

299717 (P 50). Préparation de méthylphényléthoxypolysiloxane, par action de magnésium et chlorbenzol sur du méthyléthoxypolysiloxane.

302920 (P 50). Polymérisation ou copolymérisation de chlorure de vinyle en présence d'eau et de percomposés avec, comme émulgateur, un sel soluble d'un acide organique à moins de 10 atomes de carbone.

N.V. Onderzoekingsinstituut, Arnhem:

299718 (P 50). Polymérisation continue par chauffage de monomères se déplaçant dans une direction horizontale; on opère dans un canal ouvert horizontal d'une construction particulière.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

300031 (P 51). Préparation d'un nouveau polymère basique d'un éther vinylique aminé; on traite de l'oxyde de vinyle et de diéthylaminoéthyle avec du fluorure de bore.

300955 (P 51). Composition à base de polyacrylonitrile pour le façonnage d'articles aptes à fixer les colorants acides; elle comprend du polyacrylonitrile en mélange avec un copolymère de nitrile acrylique avec un oxyde de vinyle et d'aminoalcoyle.

302557 (P 51, 52). Fabrication d'objets capables de se teindre par des colorants acides. On fait réagir un polymère contenant des groupes nitriles avec une base azotée organique et un acide sulfonique, en solution, et l'on met en forme cette solution.

303290 (P 51, 52). Même objet que le brevet précédent. On part d'une solution obtenue en mélangent, en solution, un polymère ou copolymère d'acrylonitrile, avec une base organique azotée à au moins 10 atomes de carbone et une substance minérale à caractère acide.

Lonza Elektrizitätswerke, Bâle:

300340 (51). Préparation d'acétates de polyvinyle à partir d'alcool polyvinylique et de dicétène; on opère en système hétérogène, en présence d'acides gras inférieurs et avec adjonction de catalyseurs.

303673 (52). Collage de matières plastiques comprenant du polyméthacrylate de méthyle; on traite préalablement les surfaces à coller avec une solution d'acide trichloracétique dans un solvant ne dissolvant pas le polyméthacrylate de méthyle.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Francfort-sur-le-Main:

300341 (P 50). Fabrication d'objets en élastomères; on utilise comme charge de l'acide silicique précipité contenant de 2 à 20 % d'eau.

The Chemstrand Corporation, Decatur:

300604 (51). **Préparation de copolymères à 85–98 % d'acrylonitrile** et 2–15 % d'un monomère vinylique amino-substitué; on opère en présence d'un sel soluble d'un condensat aldéhyde-acide aromatique sulfonique, et d'un persulfate alcalin.

304046 (51). Fabrication d'un article apte à fixer un colorant, à partir d'un polymère à au moins 80 % d'acrylonitrile; on traite l'article formé avec une N, N-dialcoylamide.

Röhm & Haas GmbH., Darmstadt:

300954 (P 44). **Durcissement d'objets en copolymérisats contenant plus de 40 % d'acrylonitrile et insolubles dans les solvants usuels; on chauffe ces objets au-dessus de 100 °C.**

Société Rhodiaceta, Paris:

300956 (P 51). Composition susceptible d'être filée, comprenant un polymère à base d'acrylonitrile et un solvant; elle contient en outre un composé stannoux, dans la proportion de 0,005–15 % par rapport au poids de polymère.

Titan Company Inc., New York:

301452 (51). Mélange comprenant un polymère vinylique et **0,25–10 % d'un sel du plomb bivalent et d'un acide aliphatique dicarbonique à au moins trois atomes de carbone, comme stabilisateur.**

N. V. De Bataafsche Petroleum, La Haye:

301454 (P 50). Formation de revêtements; on emploie un copolymère formé pour 10–75 % d'un 2-monoaryl-alcène-1 à au plus quatre atomes de carbone dans le groupe alcène, et pour le reste d'un ester d'acide gras d'un produit de condensation tel qu'obtenu par condensation d'un composé à deux groupes hydroxyle phénoliques avec de l'épichlorhydrine, cet ester présentant en outre certains caractères particuliers.

Carl Freudenberg, Kommanditgesellschaft, Weinheim:

301828 (P 48, 49). **Fabrication d'un simili-cuir poreux, à haut pouvoir d'absorption, à partir de fibres et d'un adhésif filmogène.**

Farbwerke Hoechst, Francfort-sur-le-Main:

301829 (P 50). Stabilisation des acétals de polyvinyle; on emploie comme stabilisant du benzothiazole ou un de ses dérivés.

Monsanto Chemical Company, St-Louis:

302555 (51). Préparation de polymères à au moins 92 % d'acrylonitrile; on opère sous reflux, avec une alimentation régulière en monomère, en présence d'un sel alcalin d'acide Mahugoni et en présence d'un persulfate alcalin.

Adriaan Honig's Kunsthars, Zaandam:

302556 (51). **Préparation de copolymères, par copolymérisation** d'un composé styrénique avec un produit de réaction d'une huile siccative ou semi-siccative avec l'anhydride maléique, et estérification des fonctions acides libres; on effectue cette copolymérisation et cette estérification au moins partiellement en même temps.

Compagnie de Caoutchouc, Paris:

302921 (P 51). Fabrication d'éléments microporeux; une matière absorbante sèche est mélangée avec une matière plastique, le mélange est mis en forme, modérément comprimé et chauffé à 120–180 °C.

Industrial Rayon Corporation, Cleveland:

303671 (P 49). **Mélange utilisable pour la fabrication d'articles de** forme; il contient du carbonate d'éthylène, un alcool aliphatique polyvalent soluble et un polymère à au moins 80 % d'acrylonitrile, ce polymère étant dispersé dans les autres corps.

Rheinpreußen Aktiengesellschaft, Homberg:

303672 (P 50). Fabrication de plaques à partir d'un matériel cellulosique divisé et d'une solution alcaline de résine phénol-formol, pulvérisée sur le dit matériel; on incorpore à la solution de résine une charge fine.

Licentia Patentverwaltung, Hambourg:

303674 (P 51). **Fabrication de corps coulés à partir d'une résine à** base de dérivés polyéthyléniques ou polyoxyéthyléniques, d'une charge et d'un durcissant; ces trois constituants sont introduits dans le moule dans des conditions déterminées.

Matières minérales; composés organo-siliciques non résineux

Roger A. Long, Cleveland:

300012 (P 50). Fabrication d'un matériel résistant à la corrosion et aux températures élevées, utilisable dans la métallurgie des poudres. Un mélange de molybdène et de silicium pulvérisés est chauffé au-dessus de 900 °C en atmosphère non oxydante, et la masse frittée de disiliciure de molybdène obtenue est pulvérisée.

Dow Corning Corporation, Midland:

300013 (P 50). **Préparation de méthyltrichlorosilane; un chlorosilane de formule $RSiCl_3$, où R est un radical alcoyle à au moins** deux atomes de carbone, est chauffé à 350–800 °C.

Aluminium Laboratories, Montréal:

300014 (P 51). Purification de matières carbonées (coke, anthracite) par traitement avec du chlore gazeux; dans une première phase on chauffe la matière en l'absence de chlore et, dans une deuxième phase, on la traite par du chlore alors qu'elle est encore chaude.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen:

300015 (P 51). **Oxydation électrolytique des sels de chrome en solution en acide chromique; on opère avec une densité de courant de 0,5–10 amp./cm².**

301795 (P 50, 51). Préparation d'hyposulfite de sodium à partir d'amalgame de sodium et de solutions de bisulfite de sodium; on maintient pendant la réaction un gros excès de bisulfite.

301797 (P 51). Oxydation électrolytique de sels de chrome en solution en acide chromique; on emploie comme matériel cathodique un métal du sixième groupe du système périodique.

301798 (P 51). **Oxydation électrolytique de sels de chrome en solution en acide chromique; on emploie un électrolyte contenant au moins 0,1 % de l'acide d'un autre métal du sixième groupe du système** périodique.

302145 (P 51). Préparation de gaz contenant de l'anhydride sulfureux par grillage oxydant d'un minéral sulfuré maintenu en lits mouvants; on emploie un minéral en grains relativement grossiers, auquel on mélange un produit auxiliaire à grains fins, ne se ramollissant pas.

Chemische Fabrik Budenheim, Budenheim:

300587 (P 50). **Préparation de polyphosphates alcalins par chauffage d'un mélange de phosphates alcalins au-dessous de son point de fusion; on catalyse la réaction à l'aide d'une combinaison azotée dégageant un gaz par chauffage.**

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Francfort-sur-le-Main:

300588 (P 50). Préparation d'acide silicique finement divisé, non gélatineux, par réaction de silicate alcalin dissous ou en suspension avec un donneur d'ions H; la précipitation s'effectue en présence d'un électrolyte indifférent, formant au moins 1 % du mélange.

American Cyanamid Company, New York:

300933 (P 51). **Préparation d'un catalyseur pour l'oxydation de composés organiques; on fait réagir un silicate alcalin avec un acide et on précipite dans le gel du pentoxyde de vanadium et un oxyde d'un métal des groupes III-B et IV-A du système périodique.**

Horizons Titanium Corporation, Princeton:

300934 (52). Préparation du monoxyde de titane par électrolyse; on électrolyse du bioxyde de titane dans un bain fondu comprenant un halogénure alcalino-terreux, en maintenant la température au-dessous de celle à laquelle le bain s'appauvrit par libération du métal de l'halogénure et en évitant que du bioxyde de titane solide se trouve dans la zone cathodique.

300935 (P 51). **Préparation du monoxyde de titane; on chauffe en atmosphère non oxydante, à 1300 °C au moins, un mélange de carbure de titane très pur et d'un oxyde métallique, en éliminant les gaz formés.**

Aluminium-Industrie, Chippis:

301796 (51). Préparation d'un inoculant pour l'obtention d'alumine hydratée extrêmement fine à partir de liqueurs d'aluminate; une liqueur d'aluminate est diluée avec de l'eau sous agitation, le précipité est séparé, mis en suspension dans de l'eau et la suspension agitée pendant plusieurs heures à 30–70 °C.

Krebs & Co., Neuilly-sur-Seine:

302144 (51). **Préparation sans perte de chlore liquide pur à partir de chlore gazeux souillé d'autres gaz; le chlore est extrait du mélange** gazeux par lavage avec du monochlorure de soufre, le dichlorure de soufre obtenu est décomposé dans une colonne de rectification en chlore liquide et monochlorure de soufre.

Titan Company Inc., New York:

302901 (P 50). Préparation de tétrachlorure de titane; du phosphate de titane est mélangé avec un chlorure alcalino-terreux ou de magnésium, le mélange est chauffé à une température élevée jusqu'à ce que le tétrachlorure de titane se sépare à l'état de vapeurs.

302902 (P 50). Préparation de tétraiodure de zirconium; on fait réagir du cyanonitrure de zirconium avec des vapeurs d'iode à une température de 600–1100 °C.

Joh. A. Benckiser, Ludwigshafen:

303516 (P 41). Préparation d'un sel d'ammonium d'acide métaphosphorique hautement polymérisé, donnant dans l'eau une solution visqueuse; on fait passer du gaz ammoniac sec dans de l'acide métaphosphorique assez longtemps pour qu'il se forme une masse épaisse.

Société d'Electro-Chimie, Paris:

304026 (P 51). Fabrication de chlorate de sodium par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium; on fait circuler la solution de chlorure entre une anode et une cathode baignant dans cette solution, à une vitesse telle que les ions OH ne puissent atteindre l'anode, on maintient en contact la solution de soude et le chlore assez longtemps pour que celui-ci soit fixé par la soude et on laisse reposer la solution d'hypochlorite et de chlorure pour que la transformation en chlorate s'effectue par voie chimique.

Diamond Alkali Company, Cleveland:

304029 (P 52). Préparation d'anhydride chromique à partir d'une solution de bichromate alcalin, par précipitation d'anhydride chromique avec l'acide sulfurique, séparation du précipité et récupération de l'anhydride pur; on lave la masse de cristaux bruts avec du bichromate, fond la masse lavée et la laisse stratifier en une couche d'anhydride pur et une couche de crasses.

Cuirs; peaux; matières tannantes

Farbwerke Hoechst, Francfort-sur-le-Main:

296343 (P 41). Traitement de cuirs, peaux, cuirs artificiels à base de fibres et fibres pour la fabrication de tels cuirs; on utilise pour le traitement une combinaison du type $R_1\text{-}SO_2\text{-}NR_2R_3X$, où R_1 est le reste d'un hydrocarbure aliphatique saturé, R_2 de l'hydrogène ou un reste organique, R_3 un reste organique et X un groupe acide solvogène.

298891 (P 39). Préparation d'une matière tannante synthétique, sirupeuse et à odeur aromatique; le produit de réaction de naphtol bêta-sulfoné avec un condensat de phénol, crésol et formaldéhyde, est soumis à un traitement ultérieur par la formaldéhyde.

301827 (P 43). Fabrication d'un produit de condensation soluble dans l'eau, solide, à propriétés tannantes; on fait réagir le produit dit «Brenzöl» avec des sels de l'acide sulfureux et de la formaldéhyde, en présence d'une quantité d'eau telle que le produit de réaction soit liquide à chaud et se prenne en un solide à froid.

Böhme Fettchemie, Dusseldorf:

296344 (P 50). Huile tannante sulfonée, stable vis-à-vis du chrome et de sels; elle comprend des dérivés solubles dans l'eau de cires à base de polyalcoylène-oxydes.

299713 (P 42). Procédé de tannage; les produits à tanner, préparés, sont soumis à un pré-tannage au chrome puis à un tannage à l'aide de sulfonates d'alcools gras et de sels d'aluminium, en conditions acides.

Joh. A. Benckiser, Ludwigshafen:

296673 (P 42). Tannage à l'aide de combinaisons dissociables, dont l'anion renferme du phosphore pentavalent et de l'oxygène; on utilise concurremment des combinaisons de chrome et des sels alcalins d'acides du soufre moins riches en oxygène que l'acide sulfurique.

Société d'Electrochimie, Paris:

297417 (P 50). Blanchiment et désodorisation de matières protéidiques, notamment de peaux en tripe; on traite ces matières par un chlorite, un composé peroxygéné et un réducteur capable de détruire l'excès de substances oxydantes.

Metallgesellschaft, Francfort-sur-le-Main:

300953 (P 49, 50). Préparation de cuir souple; on traite les peaux tannées ou non tannées avec un ester d'un acide phosphorique, à un *p*H de 1 à 7.

M. Marmier

Informations Informationen Notizie

Preisausschreiben der Firma J. R. Geigy AG für wissenschaftliche Arbeiten

In der Absicht, ihr Geschäftsjubiläum des zweihundertjährigen Bestehens 1958 durch eine allgemeine Förderung der wissenschaftlichen Arbeit auf allen Gebieten zu begehen, stellt die Firma J. R. Geigy AG der Universität Basel die Mittel zur Durchführung einer Reihe von Preisaufgaben zur Verfügung.

Zur *Teilnahme* sind berechtigt: 1. Privatdozenten an schweizerischen Hochschulen. 2. Personen, welche vor dem 1. April 1955 während mindestens zwei Semestern an einer schweizerischen Hochschule studiert haben. 3. Personen, welche vor dem 1. April 1955 an der Universität Basel promoviert haben.

Preise: Für jedes Thema steht die Summe von Fr. 7000.– zur Verfügung. Aus ihr soll, wenn möglich, je ein erster Preis von Fr. 5000.– ausgerichtet und der Rest für eventuelle Trostpreise verwendet werden. Die Publikation der erstprämiierten Arbeiten geschieht auf Kosten der Firma J. B. Geigy AG.

Anmeldungen zur Beteiligung sind bis zum 31. Mai 1955 an das Rektorat der Universität Basel zu richten.

Preisaufgaben: Die Medizinische und die Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität haben nachstehende Themata gewählt:

Medizinische Fakultät: 1. «Einwirkung von physikalischen und chemischen Faktoren auf die Zellstruktur der Tuberkelbazillen und anderer Mycobakterien.» Referent: Prof. Dr. Josef Tomcsik. 2. «Die Bedeutung von Enzymen für die klinische Medizin.» Referent: Prof. Dr. Otto Gsell.

Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät: 1. «Vergleichende Untersuchungen über die Morphologie des Vogelhirns.» Referent: Prof. Dr. Adolf Portmann. 2. «Eine experimentelle Arbeit auf dem Gebiet der Isolierung oder Konstitutionsermittlung eines Naturstoffes.» Referent: Prof. Dr. Tadeus Reichstein.

Termin der Ablieferung: Die Manuskripte der Arbeiten sind in deutscher, französischer, italienischer oder englischer Sprache bis zum 1. März 1957 dem Rektorat der Universität Basel einzureichen. – Nähere Auskünfte über das Preisausschreiben erteilt die Firma J. R. Geigy AG Basel.

Photographisches Kolloquium. Im Photographischen Institut der ETH Zürich (Clausiusstraße 25, Hörsaal 22f) finden im Sommersemester 1955 neben anderen Donnerstagveranstaltungen die beiden folgenden Vorträge statt: 28. April 1955: Prof. Dr. R. Hilsch (Göttingen), *Starke Störungen in Kristallschichten und ihr optischer Nachweis.* – 30. Juni 1955: Privatdozent Dr. E. Matijević (Zagreb), *Über Fällungs- und Koagulationserscheinungen des Silberbromids.* Die Vorträge beginnen jeweils 17.15 Uhr.

Europäisches Treffen für chemische Technik. – Kongreß der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen 1955. – Achema XI – Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen. Diesen Veranstaltungen, die vom 14. bis 22. Mai 1955 in Frankfurt am Main stattfinden, sieht die Fachwelt mit großem Interesse entgegen. Das jetzt vollständig vorliegende Programm und das vorzüglich redigierte Achema-Jahrbuch 1953/1955 ermöglichen jedem Teilnehmer die sorgfältige Vorbereitung des Tagungsbesuches (s. auch S. 93 dieses Heftes).

Kurs und Praktikum über Kautschukverarbeitung. Die Rubber-Stichting in Delft organisiert daselbst auch in diesem Jahr einen deutschsprachigen Kurs. Beginn: 13. Juni. (Nähere Auskünfte erteilt das Internationale Kautschukbüro, Sektion Schweiz, Zürich 2, Tödistraße 9.)

CHIMIA

Volumen 9 . Fasc. 5 1955 Pag. 97–124

Les échangeurs d'ions en chimie analytique et préparative*

Par G. BRUNISHOLZ, Dr ès sc., chargé de cours

Université de Lausanne, Laboratoire de chimie minérale et analytique

Dans l'industrie, on utilise depuis près de cinquante ans les *zéolithes* pour l'adoucissement des eaux par échange d'ions. Au laboratoire analytique, ces échangeurs n'ont trouvé, par contre, que très peu d'applications, principalement en raison de leur instabilité en milieu acide et alcalin.

Depuis une dizaine d'années, on trouve dans le commerce des échangeurs d'ions à base de résines synthétiques possédant une stabilité et des propriétés remarquables. Dès lors, la technique d'échange d'ions a pris un essor considérable. On trouve une vue d'ensemble très complète sur ce vaste sujet dans une monographie publiée par SAMUELSON[1]. Des mises au point récentes ont paru d'autre part dans plusieurs périodiques[2].

Les résines échangeuses d'ions ne sont non seulement employées pour des réactions d'échange, mais elles peuvent encore être utilisées comme catalyseurs[3].

1. Réactions d'échange d'ions

Nous distinguerons deux catégories de réactions d'échange d'ions. La première comprend les réactions d'échange proprement dit: échange de cations métalliques contre des ions H^+, etc. Dans la seconde catégorie, nous grouperons les procédés qui permettent de séparer des ions apparentés, p.ex. les terres rares, par une technique chromatographique.

11. Procédés d'échange

Dans les procédés d'échange, on laisse couler la solution à travers une colonne d'échangeur d'ions relativement courte. En général, on travaille avec des solutions aqueuses. Cependant, il est aussi possible d'employer l'alcool ou d'autres solvants suffisamment polaires[4].

111. Traitement préliminaire des résines

Les échangeurs d'ions du commerce ne peuvent ordinairement pas être utilisés tels quels et il est nécessaire de les soumettre à un traitement préliminaire. Il faut d'abord les concasser et les tamiser afin d'obtenir des fractions de grosseur de grains convenable. D'autre part, il faut les débarrasser des produits solubles.

En chimie analytique, on utilise en général des résines ayant une grosseur de grains de 0,2 à 0,4 mm (tamis DIN n^{os} 30 et 16). Cependant, d'après nos expériences, une résine avec des grains de 0,1 à 0,25 mm (tamis DIN n^{os} 60 et 24) est souvent préférable. Dans des cas spéciaux, p. ex. lorsqu'on a affaire à des solutions visqueuses, il est nécessaire d'employer des grains plus gros (0,5 à 1 mm) afin d'obtenir un débit suffisant.

Après l'avoir tamisée, on lave la résine par décantation pour en éliminer les poussières. On la traite ensuite par HCl environ 5-*n.* pour dissoudre les impuretés et on la rince à l'eau distillée. On introduit la résine à l'état humide dans la colonne.

La couche de résine doit être exempte de bulles d'air qui rendraient un rinçage correct impossible et diminueraient la capacité de la colonne. On les élimine par un léger vide ou à l'aide d'un vibrateur électrique.

Finalement, on effectue plusieurs cycles d'échange (p.ex. traitement alternatif par HCl et NaOH dilués) afin de «conditionner» la résine.

112. Colonnes d'échangeurs

Pour éviter la pénétration d'air dans l'échangeur d'ions, nous utilisons des résines avec une grosseur de grains de 0,1 à 0,25 mm**[5]. Avec des résines de cette finesse, on peut employer sans inconvénients une des colonnes représentées par la fig. 1. La couche de résine repose sur un tampon de laine de verre ou une plaque de verre frittée de grande porosité. La colonne *C*, avec réservoir amovible et robinet latéral, est la plus pratique. Les dimensions des colonnes peuvent être adaptées aux besoins; cependant, la hauteur de la couche de résine ne doit pas dépasser 25 cm et la longueur du tube d'écoulement, 8 cm. Avec des résines de la finesse indiquée, la vitesse d'écoulement de solutions aqueuses est, à température ordinaire, de l'ordre de 4 à 8 cm^3 par minute. L'écoulement du liquide s'arrête lorsque sa

* Troisième conférence du cours sur les échangeurs d'ions donné à Lausanne le 30 octobre 1954; voir aussi *Chimia* 9 (1955) 49, 73.

[1] O. SAMUELSON, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry*, Almquist & Wiksell, Stockholm 1952.

[2] R. KUNIN et F. X. MCGARVEY, *Analyt. Chem. 26* (1954) 104; G. OSBORN, *Analyst 78* (1953) 220; R. GRIESSBACH, *Angew. Chem. 66* (1954) 17.

[3] Voir: F. HELFFERICH, *Angew. Chem. 66* (1954) 241.

[4] J. D'ANS, E. BLASIUS, H. GUZATIS et U. WACHTEL, *Chem.-Ztg. 76* (1952) 841.

** Cette grosseur de grains convient pour les résines ne gonflant que peu en milieu aqueux (p.ex. Amberlite JR-120, Dowex 50 et Dowex 2); pour les autres, il faut utiliser des grains plus fins (p. ex. 0,1 à 0,20 pour l'Amberlite JR-45).

[5] M. GENTON, thèse, Lausanne 1955.

surface atteint le niveau de la résine, les forces capillaires empêchant la colonne de se vider.

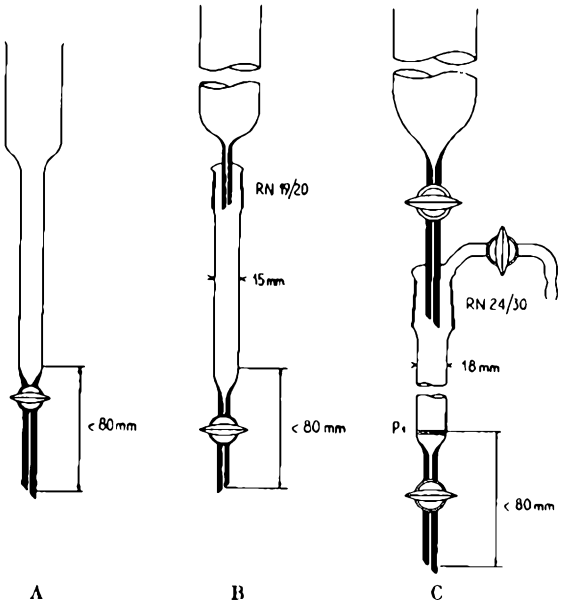


Fig. 1. Colonnes pour résines à grains fins
Arrêt de l'écoulement par rétention capillaire

Lorsqu'on a affaire à des solutions visqueuses ou à des résines s'effritant facilement, ces colonnes ne sont pas utilisables. Le débit devient en effet trop faible et il faut employer des résines de grains plus gros. Pour empêcher l'air de pénétrer dans la couche de résine, on peut alors utiliser une colonne à trop-plein. La fig. 2

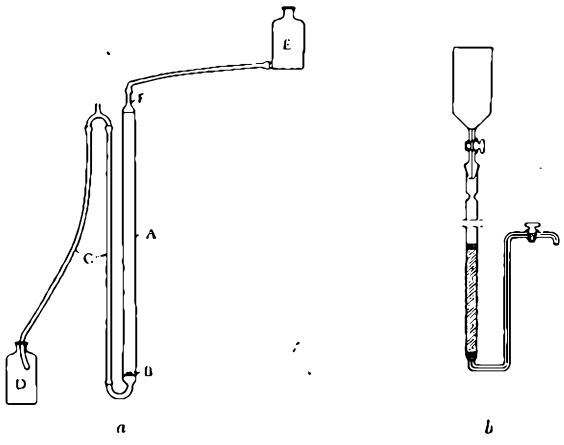


Fig. 2. a Colonne de HARRIS et TOMPKINS[6], *b* Colonne de SAMUELSON[7]

montre la colonne proposée par HARRIS et TOMPKINS[6] et celle utilisée par SAMUELSON[7]. Par le trop-plein, le niveau du liquide est maintenu constamment au-dessus de celui de la résine. Ces colonnes possèdent certains désavantages, et nous préférons employer la colonne avec valve à flotteur[8] représentée par la fig. 3. Lorsque le réservoir est vide, la valve arrête l'écoulement du liquide, empêchant ainsi l'air de pénétrer dans la couche de résine. (La pièce *C* est utilisée lorsqu'on travaille avec des colonnes couplées.)

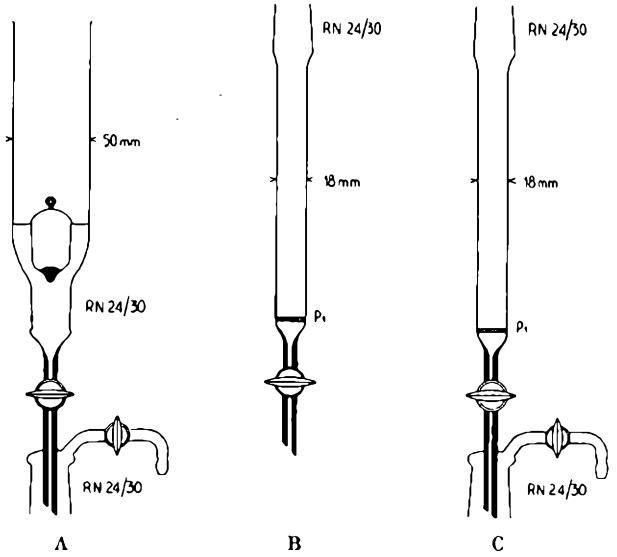


Fig. 3. Colonne avec valve à flotteur[8]
A Réservoir à valve. *B* Colonne d'échangeur. *C* Pièce pour colonnes couplées

Dans les colonnes que nous venons de décrire, l'adsorption et l'élution se font de haut en bas. Les ions adsorbés étant retenus principalement dans les premières parties de la couche de résine, ils doivent parcourir une distance assez grande avant de sortir de la colonne. Cette distance est considérablement réduite si on effectue l'élution à *contre-courant*. Dans certains cas, la quantité d'éluant en est fortement diminuée, surtout lorsqu'on travaille avec une résine à gros grains. Parmi les appareils proposés pour l'élution à contre-courant, signalons la colonne de KLEMENT[9] et celle de WICKBOLD[10] (fig. 4).

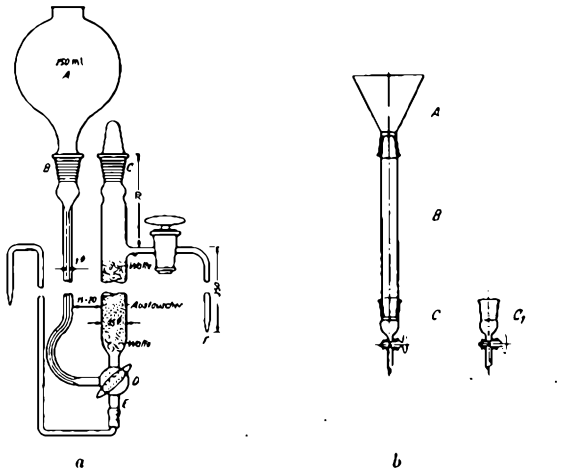


Fig. 4. Colonnes pour élution à contre-courant
a Colonne de KLEMENT[9], *b* Colonne réversible de WICKBOLD[10]

[6] D. H. HARRIS et E. R. TOMPKINS, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2794.
[7] O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr. 54* (1942) 124.
[8] G. BRUNISHOLZ, *Helv. Chim. Acta 35* (1952) 1003.
[9] R. KLEMENT, *Z. anal. Chem. 136* (1952) 17.
[10] R. WICKBOLD, *Z. anal. Chem. 132* (1951) 322.

113. Cycles d'échange

Un cycle d'échange comprend les opérations suivantes:

a) adsorption des ions échangeables,
b) élution des ions adsorbés,
c) régénération de l'échangeur.

Avant l'adsorption et après chaque opération, il faut rincer la colonne. Lorsque l'élution, comme c'est souvent le cas, ramène la résine à l'état initial, la troisième opération devient superflue.

113.1. Résines fortement acides

113.11. Cycle hydrogène

Un échangeur fortement acide retient, sous forme hydrogène, toutes les bases, même les bases très faibles. Les sels sont décomposés: les cations sont échangés contre des ions H^+ et restent donc dans la colonne, tandis que les anions passent dans l'effluent sous forme d'acides libres.

Lorsqu'on travaille en cycle hydrogène, il faut tenir compte des points suivants.

La concentration des solutions en acide libre ne doit pas dépasser la valeur 0,5-*n.* pour l'échange de cations mono- et bivalents; elle peut être environ 1-*n.* en leur absence. Il est inutile de diminuer une acidité trop forte par neutralisation, car c'est la concentration saline qui devient alors trop élevée. Celle-ci ne doit pas être plus grande que 0,1-*n.* à 0,5-*n.* environ.

La *quantité d'eau de lavage* dépend des anions présents. Les résines d'échange cationiques adsorbent en effet plus ou moins fortement certains acides faibles (acide phosphorique, acétique, butyrique, etc.). Pour les éliminer de la colonne, il faut employer une quantité d'eau de lavage relativement grande (p. ex. 120 à 150 cm³ pour H_3PO_4 au lieu de 50 à 75 cm³ pour HCl).

Les *sels hydrolysables* peuvent provoquer des perturbations par formation de sels basiques ou d'oxyhydrates colloïdaux. Ces substances basiques ne réagissent que lentement avec l'échangeur sulfonique et passent en majeure partie dans l'effluent. En réduisant fortement le débit et en utilisant les solutions fraîchement préparées, on arrive souvent à éviter cette perturbation[11].

Les *complexes* peuvent également causer des difficultés. Les complexes anioniques très stables (ferrocyanure, etc.) passent dans le filtrat sous forme d'acides. Les complexes faibles sont décomposés: les métaux sont retenus dans la colonne, les anions passent dans le filtrat (ex.: métaphosphate de calcium). Par contre, les complexes de stabilité moyenne ne sont que partiellement scindés; une partie des métaux se trouve dans la colonne, le reste dans le filtrat (ex.: pyrophosphates et métaphosphates des métaux trivalents)[12].

[11] O. SAMUELSON, *Tekn. Tidskr. 76* (1946) 561.
[12] O. SAMUELSON, *Ion Exchangers* (cf. [1]) p. 125.

Le cas des sels de chrome verts est particulièrement intéressant: le chlorure est quantitativement scindé – tout le chrome se trouve sur l'échangeur et tout le chlorure dans l'effluent. Le sulfate par contre se comporte tout autrement: une partie du chrome passe dans le filtrat sous forme d'anions complexes, tandis qu'une partie du sulfate est retenue dans la colonne, avec le reste du chrome, sous forme de cations complexes[13].

Le cycle hydrogène ne peut pas être employé en présence d'*oxydants* tels que permanganates, etc., car ces substances attaquent la résine en milieu acide.

Les anions d'*acides peu solubles* (wolframates, etc.) ou *instables* doivent aussi être absents.

Pour récupérer les cations fixés sur la résine, on effectue généralement une *élution globale*, de préférence avec de l'acide chlorhydrique. Dans certains cas, on peut séparer les différentes espèces de cations par une *élution sélective*. L'éluant utilisé en premier ne déplace que certains des métaux présents; les autres restent d'abord dans la colonne et en sont ensuite éliminés par un réactif approprié.

113.12. Cycle salin

Dans le *cycle salin*, on utilise l'échangeur sous forme de sel d'ammonium ou de sodium. Ainsi, la solution ne devient pas acide, ce qui est très important dans de nombreuses analyses. Mais la présence de certains métaux tri- et tétravalents peut provoquer des perturbations en raison de la formation, par hydrolyse, d'oxyhydrates ou de sels basiques qui passent dans l'effluent sous forme d'hydrosols.

Dans le cycle salin, l'*élution* se fait en général aussi avec de l'acide chlorhydrique. L'éluat contient alors, en plus des cations élués et de l'excès de HCl, du chlorure d'ammonium ou de sodium.

La *régénération* de l'échangeur peut se faire avec une solution d'ammoniaque ou de chlorure d'ammonium (resp. de NaOH ou de NaCl).

113.2. Echangeurs faiblement acides

Les échangeurs faiblement acides utilisés jusqu'à présent en chimie analytique, sont du type carboxylique.

Employés sous forme *hydrogène*, ces échangeurs retiennent seulement les bases fortes et non les bases faibles. Les sels de bases fortes et d'acides faibles sont scindés; par contre, les sels des acides forts ne le sont pas.

Lorsqu'on traite un échangeur faiblement acide par de la soude, on l'obtient sous sa forme *sodique*. Les eaux de lavage d'une telle résine sont, en raison de l'hydrolyse, faiblement alcalines.

En traitant une résine du type carboxylique par une solution tampon, on n'échange qu'une partie des ions hydrogène contre des ions sodium. Un tel échangeur agit comme *tampon* dans un domaine de *p*H bien déterminé.

[13] O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr. 52* (1940) 115.

113.3. Résines fortement basiques

113.31. Cycle hydroxyle

Une résine fortement basique, employée sous forme *hydroxyle*, retient tous les acides, y compris les acides faibles comme l'acide carbonique et l'acide silicique. D'autre part, elle décompose les sels en mettant en liberté les bases correspondantes* et en adsorbant les anions. Les anions complexes sont généralement adsorbés tels quels (p. ex. les complexonates** et citrates des métaux trivalents, les oxalates des métaux tétravalents, etc.).

L'*élution* des anions adsorbés peut se faire avec HCl dilué. L'éluat contient alors ces anions sous forme d'acides libres; les complexes instables en milieu acide sont décomposés. La résine, qui se trouve maintenant sous forme de chlorure, est régénérée avec NaOH 0,5-*n*. Le rinçage doit être fait avec soin, car il est difficile d'éliminer complètement l'excès de soude.

L'élution peut aussi s'effectuer directement avec NaOH. La résine est ainsi ramenée à son état initial; les anions déplacés se trouvent dans l'éluat sous forme de sels de sodium avec l'excès de NaOH.

113.32. Cycle salin

Les échangeurs fortement basiques sont souvent utilisés sous forme saline. En employant p. ex. une résine sous forme de chlorure, on peut échanger les ions sulfate ou phosphate contre des ions Cl^-. Mais les possibilités ne se limitent pas à de simples échanges de ce genre. Sous forme de citrate (ou mieux encore de complexonate), un échangeur fortement basique permet de retenir les cations polyvalents (formations d'anions complexes)[14]; sous forme de bisulfite, la résine fixe les aldéhydes et les cétones (formation d'acides oxysulfoniques)[15], et, sous forme de borate, les alcools polyvalents et les sucres (formation de complexes acides)[16].

Pour obtenir la résine sous sa forme saline, on peut traiter la forme basique par un acide ou par un sel alcalin (p. ex. acide borique ou borate de sodium). Dans certains cas, on peut aussi partir d'une résine sous forme saline (p. ex. chlorure) et la traiter avec une quantité suffisante d'un acide (p. ex. acide citrique).

Sous forme de chlorure, ces résines peuvent être utilisées même en milieu fortement chlorhydrique. Elles retiennent alors les chlorocomplexes de différents métaux (Fe, Zr, etc.[17]).

* Les bases peu solubles peuvent passer sous forme d'hydrosols dans l'effluent.

** Sels complexes de l'acide éthylènediamine-tétraacétique.

[14] O. SAMUELSON et K. SCHRAMM, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 207.

[15] G. GABRIELSON et O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr. 62* (1950) 214.

[16] S. E. ZAGER et T. C. DOODY, *Ind. Eng. Chem. 43* (1951) 1570; J. X. KHYM et L. P. ZILL, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 2399.

[17] K. A. KRAUS et G. E. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 5793; K. A. KRAUS et G. E. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 3855.

113.4. Echangeurs d'anions faiblement basiques

Sous forme de *bases libres*, les échangeurs faiblement basiques ne retiennent que les acides forts; les acides faibles passent donc dans l'effluent. Les sels de bases faibles sont décomposés par hydrolyse [$FeCl_3$ p. ex. donne une solution colloïdale de $Fe(OH)_3$, tandis que les ions Cl^- sont retenus, sous forme de HCl, par la résine[18]]. Les sels des métaux alcalins, par contre, ne sont pas décomposés. L'élution des anions adsorbés et la régénération de la résine s'effectuent avec NH_3 ou NaOH dilué.

On peut également utiliser ces résines sous forme de *chlorure*, par exemple pour l'échange des ions nitrate, sulfate, phosphate contre des ions chlorure. L'élution et la régénération se font alors avec HCl 2-*n*. En raison de l'hydrolyse, l'effluent est toujours un peu acide.

113.5. Echangeurs en cycles combinés

La désionisation de solutions aqueuses est un exemple de l'emploi des échangeurs d'ions en opération combinée. Les cations sont éliminés par un échangeur acide sous forme hydrogène; les acides mis en liberté sont retenus par un échangeur anionique sous forme de base libre. Les deux échangeurs sont utilisés en colonnes couplées.

La désionisation à l'aide d'un *échangeur mixte* est d'une pratique courante dans l'industrie, et cette technique est aussi applicable au laboratoire. Pour régénérer l'échangeur, il faut séparer les deux résines par flottation, p. ex. avec une solution assez concentrée de NaCl.

114. Applications*

Les échangeurs d'ions ont trouvé de très nombreuses applications, et il n'est possible d'en donner ici qu'un aperçu très sommaire.

114.1. Dosage de sels par titrage acidimétrique

On peut doser un grand nombre de sels en faisant passer leur solution à travers un *échangeur sulfonique* sous *forme hydrogène* et en titrant dans l'effluent (filtrat + eaux de lavage) l'acide mis en liberté. Cette méthode, dont SAMUELSON a le premier montré l'utilité, rend de très grands services, p. ex. pour l'étalonnage de nombreuses solutions titrées.

Lorsqu'on a affaire à un mélange de sels, on détermine ainsi la concentration saline totale. En présence de carbonates ou de bicarbonates (p. ex. eaux naturelles[19], sérum sanguin[20]), on effectue d'abord un titrage avec de l'acide chlorhydrique.

On peut également analyser des sels peu solubles tels que $CaSO_4$, $CaHPO_4$, $BaHPO_4$, etc. En agitant ces

* L'emploi d'échangeurs d'ions à action sélective ne sera pas discuté, ces échangeurs spéciaux ne se trouvant pas encore dans le commerce.

[18] J. W. RYZNAR, *Ind. Eng. Chem. 36* (1944) 821.

[19] M. BLUMER, *Experientia 9* (1948) 351.

[20] B. D. POLIS et G. E. REINHOLD, *J. Biol. Chem. 156* (1944) 231.

substances, en suspension aqueuse, avec de la résine acide, on les solubilise en quelques minutes. Pour compléter les réactions d'échange, on transvase ensuite le tout dans une colonne contenant un peu de résine fraîche. Dans l'effluent, on titre l'acide libéré[21].

Pour analyser les sels des métaux alcalins, on peut aussi utiliser un *échangeur fortement basique* sous forme *hydroxyle*. Les anions sont échangés contre des ions OH^-; dans l'effluent, on titre les hydroxydes mis en liberté. Ce procédé, assez délicat, est utilisé pour l'analyse de wolframates, vanadates, chromates, sels complexes, etc.[22].

114.2. Elimination d'ions gênants

On peut séparer, à l'aide d'une résine sulfonique sous forme hydrogène, de nombreux *anions* d'avec les cations qui gênent leur dosage. Les cations sont fixés sur l'échangeur, et les anions sont dosés dans l'effluent. Voici quelques exemples: dosage du soufre dans les pyrites (après oxydation, on élimine le fer avant la détermination du sulfate[23]); détermination de P_2O_5 dans la phosphorite (dissolution dans HCl et titrage de l'acide phosphorique après échange des cations métalliques contre des ions H^+)[24]; titrage de l'acide borique après élimination de l'ammonium et des métaux polyvalents[25]; dosage colorimétrique de P_2O_5 et de SiO_2 après élimination de traces de fer et d'autres métaux gênants[26].

Pour séparer les *cations* d'avec les anions gênant leur détermination, on peut les fixer sur une résine sulfonique employée sous forme acide ou saline. Les anions passent dans l'effluent. On élue ensuite les cations avec de l'acide chlorhydrique et on évapore l'éluat pour chasser le grand excès de HCl. On peut ainsi séparer les ions des métaux alcalins d'avec les ions sulfate, phosphate, cyanures complexes (utilisation d'un échangeur sous forme acide), chromate, vanadate, phosphomolybdate, wolframate (échangeur sous forme de sels d'ammonium)[27].

L'emploi d'un *échangeur anionique* permet de simplifier, dans bien des cas, l'élimination des anions gênants. On fait passer la solution à analyser sur un échangeur sous forme de chlorure. Les anions sont fixés sur la résine, et les cations passent dans l'effluent sous forme de chlorures. SAMUELSON[28] utilise l'Amberlite JRA-400 (résine fortement basique) pour l'analyse du sodium et du potassium en présence de sulfate ou de phosphate. Pour ce même dosage, nous avons obtenu des résultats plus satisfaisants avec la résine faiblement basique Amberlite JR-4b «analytical grade»[29]. Nous utilisons également cette résine pour l'élimination des ions phosphate lors du dosage complexométrique du calcium[30].

L'*élution sélective* de cations adsorbés sur une résine sulfonique permet de réaliser d'intéressantes séparations. Par exemple, on peut séparer les métaux mono- et divalents d'avec les trivalents par une élution avec HCl 0,1 à 0,5-*n*. Les métaux trivalents restent d'abord fixés sur la résine; on les déplace ensuite à leur tour avec HCl plus concentré[31]. L'utilisation d'un agent complexant augmente les possibilités d'élution sélective. Ainsi, on a proposé la méthode suivante pour la détermination de traces de métaux bi- et trivalents dans des sels d'uranium[32]: tous les cations sont adsorbés sur une résine fortement acide. L'élution avec de l'acide oxalique élimine les ions UO_2^{++}, Fe^{+++} et Cu^{++}. On élue ensuite les terres rares avec une solution citrique de *p*H 3. Finalement, on déplace les métaux bivalents restants (Ni^{++}, Co^{++}, Cd^{++}, etc.) par HCl.

114.3. Isolement de traces

Les échangeurs d'ions permettent d'isoler facilement des traces d'éléments sans évaporation de grandes quantités de liquide. Signalons comme exemples l'analyse des eaux[33] et la détermination du cuivre dans le lait[34]. Dans le dernier cas, on évite de plus la destruction de la matière organique. Mentionnons encore, comme autre application intéressante, le dosage de petites quantités de cuivre dans les huiles minérales[35].

114.4. Applications en chimie organique, biologique et pharmaceutique

Les échangeurs d'ions ont trouvé un vaste domaine d'application en chimie organique, biologique et pharmaceutique.

On les utilise pour des *purifications* diverses: séparation des bases ou acides minéraux d'avec les produits d'hydrolyse[36], élimination d'impuretés (aldéhydes dans alcool[37], acide formique dans formol[38], produits de dégradation azotés dans suspensions de virus[39], etc.).

La *dialyse* peut souvent être remplacée avantageusement par la désionisation à l'aide d'un échangeur mixte[40].

On emploie aussi les échangeurs d'ions pour de nombreuses *séparations*. Citons la séparation des acides

[21] O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr. 57* (1945) 158.
[22] O. SAMUELSON et K. SCHRAMM, *Svensk Kem. Tidskr. 63* (1951) 307.
[23] R. A. WHITEKER et E. H. SWIFT, *Anal. Chem. 26* (1954) 1602.
[24] O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr. 54* (1942) 124; A. J. GOUDIE et W. RIEMAN, *Anal. Chem. 24* (1952) 1067.
[25] G. BRUNISHOLZ et J. BONNET, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 2074.
[26] O. LAGERSTRÖM et O. SAMUELSON, *Svensk Papperstidn. 53* (1950) 183.
[27] G. RUNEBERG et O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr. 57* (1945) 250.
[28] G. GABRIELSON et O. SAMUELSON, *Svensk Kem. Tidskr. 62* (1950) 221.
[29] M. BODMER, thèse, Lausanne 1953.
[30] G. BRUNISHOLZ, M. GENTON et E. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 782.
[31] M. HONDA, *J. Chem. Soc. Japan 71* (1950) 118; voir aussi cf. [32].
[32] J. G. DRAGANIĆ, Z. D. DRAGANIĆ et Z. I. DIZDAR, *Bull. Inst. Boris Kidrich* (Belgrade) *4* (1954) 34.
[33] F. NYDAHL, *Proc. Applied Limnology 11* (1951) 276.
[34] H. A. CRAUSTON et J. B. THOMPSON, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18* (1946) 323.
[35] H. BUCHWALD et L. G. WOOD, *Anal. Chem. 25* (1953) 664.
[36] M. VIGNERON, *Fractionnements par solvants*, p. 139, Vigot, Paris 1954.
[37] O. SAMUELSON, Brev. Suède 125443 (1946).
[38] G. A. CRISTY et R. E. LEMBCKE, *Chem. Ing. Progr. 44* (1948) 417.
[39] R. H. MULLER, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 73* (1950) 239.
[40] F. NACHOD, *Ion Exchange*, p. 367, Academic Press, New York 1949.

aminés en groupes «basique», «neutre» et «acide» à l'aide d'un échangeur carboxylique sous forme «tamponnée»[41], la séparation des phénols par un échangeur fortement basique[42], l'isolement de vitamines[43], d'antibiotiques[44], de virus[45], etc.

Les échangeurs d'ions ont été utilisés avec succès pour l'*extraction des alcaloïdes*. Les zéolithes avaient été employées dans ce but dès 1921, en premier par WHITEHORN[46], mais actuellement les résines échangeuses d'ions les ont remplacées. L'extraction est effectuée dans un but analytique[47] ou préparatif[48].

12. Procédés chromatographiques

Entre ions apparentés, il existe de petites différences de «potentiel d'échange». On peut en tirer profit pour effectuer des séparations *chromatographiques* sur échangeurs d'ions.

On adsorbe d'abord les ions au sommet d'une colonne d'échangeur relativement longue. On les élue ensuite de façon à obtenir, par un jeu continuel d'adsorption et de désorption et en raison de légères différences entre les équilibres d'échange, une séparation en bandes de plus en plus nettes. Lorsqu'on continue l'élution selon la technique du «chromatogramme liquide», ces bandes apparaissent finalement sous forme de «vagues» dans l'éluat, séparées les unes des autres par de l'éluant pur.

121. Technique de travail et appareils

Pour un mélange donné, la netteté de la séparation dépend des facteurs suivants.

La grosseur des grains est très importante; elle ne doit, en général, pas dépasser 0,1 mm. L'augmentation de la longueur de la colonne favorise la séparation; il existe cependant un optimum qu'il est inutile de dépasser. Une température élevée est favorable en raison de la diffusion accélérée; un débit trop rapide est par contre défavorable. La nature de l'éluant, et sa concentration, jouent un rôle prépondérant; l'emploi d'un agent complexant permet souvent, par un déplacement inégal des différents équilibres d'échange, d'améliorer la séparation.

La technique de travail utilisée en chromatographie d'échange d'ions est en principe la même qu'en chromatographie ordinaire. On peut recueillir un grand nombre de fractions d'éluat à l'aide d'un collecteur automatique[49] et les analyser. Il est cependant préférable de mesurer de façon continue l'une ou l'autre des propriétés physiques dépendant de la composition de l'éluat. On a proposé des procédés basés sur la mesure de l'indice de réfraction[50], de la conductibilité[51,52], du *p*H[53], de la constante diélectrique[54], ainsi que de la radioactivité[55]. Ce dernier procédé est actuellement le plus important pour l'analyse chromatographique sur échangeurs d'ions.

122. Applications

Il est compréhensible que les procédés chromatographiques, plus délicats, soient moins utilisés que les procédés d'échange. Nous ne citerons que quelques applications, choisies parmi les plus remarquables.

Les métaux alcalins peuvent être séparés à l'aide d'un échangeur sulfonique par élution avec HCl 0,7-*n*.[56]. Pour obtenir une bonne séparation, le débit doit être faible (environ ½ cm³/min.). Comme il faut recueillir plus de 600 cm³ d'éluat, l'opération est assez longue. La fig. 5

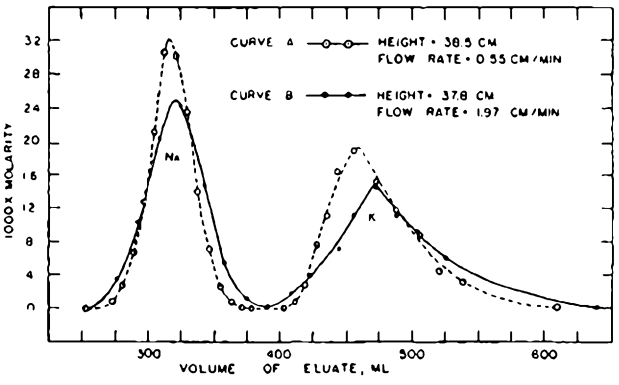


Fig. 5

représente les courbes d'élution obtenues lors de la séparation $Na^+ - K^+$. BUSER[57] a montré que la séparation est plus nette et plus rapide si on utilise l'acide uramildiacétique comme éluant; en milieu alcalin, cette substance complexe les ions sodium, tandis que les ions potassium ne sont pas complexés.

La séparation des terres rares par chromatographie d'échange d'ions a fait l'objet d'un grand nombre de travaux[58]. Comme éluant, on utilise une solution d'acide citrique ou d'acide éthylènediamine-tétraacétique de *p*H déterminé. La méthode a joué un rôle important

[41] J.C. WINTERS et R. KUNIN, *Ind. Eng. Chem. 41* (1949) 460.
[42] R. KUNIN et F.X. MCGARVEY, *Ind. Eng. Chem. 41* (1949) 1265.
[43] Association of Vitamin Chemists, *Methods of Vitamin Assay*, New York 1951.
[44] H.M. DOERY, E.C. MASON et D.E. WEISS, *Anal. Chem. 22* (1950) 1038.
[45] G.A. LO GRIPPO, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 74* (1950) 208.
[46] J.C. WHITEHORN, *J. Biol. Chem. 56* (1923) 751.
[47] P. ex.: F.W. OBERST, *J. Lab. Clin. Med. 24* (1938) 318.
[48] J.C. WINTERS et R. KUNIN, *Drug and Allied Industries*, juillet 1950; N. APPLEZWEIG et S.R. RONZONE, *Ind. Eng. Chem. 38* (1946) 576.
[49] P. ex.: G. BRUNISHOLZ et A. GERMANO, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 242.
[50] R.A. GLENN *et al.*, *Anal. Chem. 24* (1952) 1138.
[51] B. DRAKE, *Anal. Chim. Acta 3* (1949) 452.
[52] R. WICKBOLD, *Z. anal. Chem. 132* (1951) 401.
[53] S.M. PATRIDGE et R.G. WESTALL, *Biochem. J. 44* (1949) 418.
[54] M. HONDA et H. TADANO, *Japan Analyst 2* (1953) 451
[55] B.H. KETELLE et G.E. BOYD, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2800.
[56] J. BEUKENKAMP, R.C. SWEET et W. RIEMAN, *Anal. Chem. 24* (1952) 952.
[57] W. BUSER, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 1635.
[58] SYMPOSIUM, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2769-2849.

dans l'étude et la séparation des produits de fission de l'uranium. Les résultats obtenus, spécialement sur de petites quantités (ordre du mg), sont très remarquables[59]. Plusieurs auteurs ont également étudié l'adaptation de la méthode à la séparation préparative des terres rares[60].

Parmi les applications de la chromatographie d'échange d'ions en chimie organique, mentionnons l'importante méthode de STEIN et MOORE[61] pour la séparation des acides aminés. La fig. 6 montre les courbes d'élution obtenus par ces auteurs.

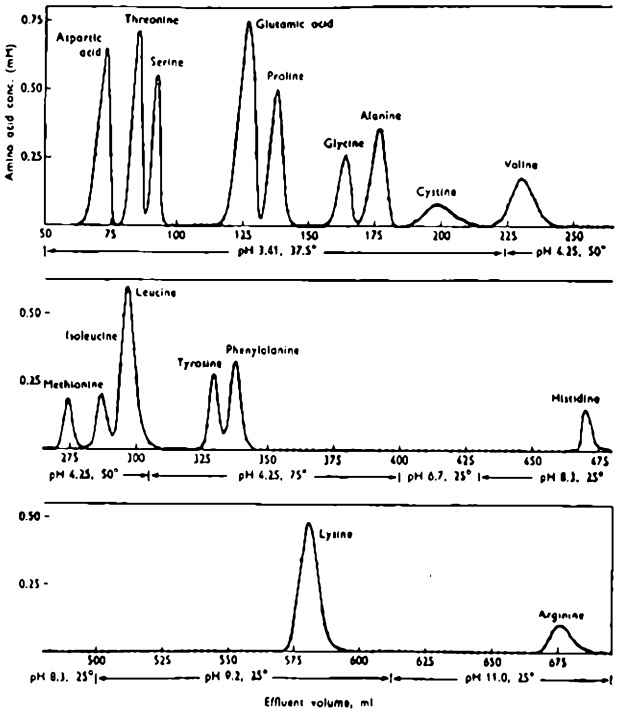


Fig. 6

2. Catalyses

Un nombre considérable de réactions en phase liquide sont catalysées par des ions H^+, OH^- ou d'autres encore. Les ions catalyseurs peuvent être introduits dans le système de réaction sous forme d'échangeurs d'ions au lieu d'électrolytes solubles. Les réactions catalysées se déroulent principalement dans les interstices de l'échangeur. Aucun échange d'ions n'ayant lieu, les résines ne doivent pas être régénérées.

Le pouvoir catalytique d'une résine échangeuse d'ions dépend principalement du nombre des groupes actifs, donc de sa capacité d'échange. Cependant, seuls les *groupes ionisés* sont efficaces. Pour une réaction catalysée par des ions H^+ p. ex., un échangeur carboxylique est, à capacité égale, beaucoup moins efficace qu'un échangeur sulfonique, de même que l'acide acétique est moins actif que l'acide sulfurique.

On peut effectuer les réactions de catalyse par échangeur d'ions d'une manière discontinue (procédé *batch* ou continue (procédé à colonne). On peut opérer à chaud et sous pression à condition d'utiliser une résine suffisamment stable.

21. Applications

Des échangeurs d'ions saturés d'ions H^+, OH^-, Hg^{++}, CN^- ou d'ions acétate ont été utilisés avec succès pour la catalyse de nombreuses réactions (saponifications et hydrolyses, condensations, additions, déshydratations, alcoolyses, transestérifications, transpositions, etc.). La méthode présente le grand avantage que le catalyseur peut être séparé très facilement des produits de réaction. D'autre part, les rendements sont souvent plus élevés et les produits finals plus purs que ceux obtenus par le procédé classique. Ainsi, l'hydrolyse des protéines (caséine p. ex.) se fait sans formation d'acides humiques[62]; de nombreuses condensations avec des aldéhydes peuvent être effectuées sans formation de produits secondaires résineux[63]. Il est également possible d'obtenir des réactions sélectives. DEUEL[64] p. ex. a montré qu'il est possible d'hydrolyser le maltose en présence de glycogène en utilisant un échangeur à degré de réticulation élevé; les macromolécules ne peuvent pas pénétrer dans les interstices très étroits d'une telle résine, et le glycogène n'est pratiquement pas attaqué.

Parmi les procédés industriels réalisés à l'aide d'échangeurs d'ions, mentionnons l'inversion du saccharose[65], ainsi que la fabrication de l'acétate d'éthyle et de nombreux autres esters[66]. Ces procédés donnent, avec d'excellents rendements, des produits de grande pureté et présentent de nombreux avantages technologiques (corrosion amoindrie, opération en continu, contrôle aisé, etc.).

[59] B. KETELLE et G. E. BOYD, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2800.

[60] F. H. SPEDDING et G. E. POWELL, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 856; R. VICKERY, *J. Chem. Soc. 1952*, 4357; F. H. SPEDDING, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2557.

[61] W. H. STEIN et S. MOORE, *J. Biol. Chem. 192* (1951) 663.

[62] C. E. UNDERWOOD et F. E. DEATHERAGE, *Science* (New York) *115* (1952) 95.

[63] P. MASTAGLI, Z. ZAFIRIADIS, G. DURR, A. FLOC'H et G. LAGRANGE, *Bull. Soc. Chim. France 1953*, 693.

[64] H. DEUEL, J. SOLMS, L. ANYAS-WEISZ et G. HUBER, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 1849.

[65] I.G. Farbenindustrie, DBP 882091 (1942).

[66] Voir F. HELFFERICH, cf. [3].

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Äthoxyharzen in Abhängigkeit von ihren Kombinationspartnern

Von K. Theile, dipl. Ing., und P. Colomb, dipl. Chem.
Siegfried Keller & Co., Wallisellen-Zürich

In den letzten Jahren haben sich auf dem Anstrichgebiet vor allem zwei Rohstoffe in den Vordergrund gedrängt, die Gegenstand von Diskussionen und umfangreichen Entwicklungsarbeiten geworden sind.

Es sind dies die Äthoxy- und die Polyurethanharze. Beide Produkte versuchen, sich den Markt des «chemikalienresistenten Anstrichmittels» zu erobern.

Bisher standen dem Lackfabrikanten vor allem Chlorkautschuk und Polyvinylchlorid als chemikalienfeste Bindemittel zur Verfügung. Diese Produkte versagen jedoch in der Hitze, da sie thermoplastisch sind und – abgesehen von der Beständigkeit – schon bei Temperaturen von 80 bis 100 °C einen viel zu geringen mechanischen Widerstand bieten. Daneben handelt es sich auch bei diesen Produkten um «physikalisch trocknende» Bindemittel, die nur eine beschränkte Lösungsmittelbeständigkeit aufweisen.

Die Mehrzahl aller chemischen Fabrikationsprozesse in Färbereien, Waschmittelfabriken und ganz allgemein in chemischen Fabriken spielt sich bei erhöhter Temperatur ab, wobei die «wäßrigen Prozesse» meistens durch Kochen – also um 100 °C –, die übrigen Prozesse bei oftmals noch höheren Temperaturen ausgeführt werden. Es gibt daher eine Vielzahl – thermisch und chemisch gleichzeitig beanspruchter – Anstrichobjekte, wie Reaktionsgefäße, Lagertanks, Rohrleitungen, Kamine usw. Häufig erfolgt der Korrosionsschutz bzw. chemische Schutz durch Verwendung geeigneter Spezialstähle, Verbleiungen und Metallisierungen aller Art. Daneben beginnt heute auch der Heißauftrag von Polyamid und Polyäthylen den Anstrichmitteln Konkurrenz zu machen.

In dem Maße, wie sich die Anstrichprobleme komplizierter gestalten, werden auch an den Lackchemiker immer größere Anforderungen gestellt. Das gilt besonders für die obengenannten Äthoxy- und Polyurethanharze, mit denen man sozusagen in der Lage ist, «Anstrichmittel nach Maß» herzustellen, wenn man über die erforderlichen Kenntnisse auf dem Gebiet der Hochpolymeren verfügt. Das Anwendungsgebiet erstreckt sich fast ohne Ausnahme über sämtliche Anstrichobjekte überhaupt. Durch die Wahl geeigneter Kombinationspartner läßt sich vom hochelastischen Gummilack bis zum härtesten Metallack, vom «kalt härtenden» bis zum Einbrennindustrielack auf fast allen Untergründen ein Bindemittel mit optimalen Eigenschaften für den jeweiligen Zweck herstellen. Die Vielzahl dieser Kombinationspartner bringt jedoch einige Verwirrung mit sich, so daß sich der aufmerksame Leser von Vorschriften der Kunstharzfirmen unwillkürlich die Frage stellt, wo am vorteilhaftesten die eigenen Entwicklungsarbeiten anzusetzen sind.

In der Folge stehen deshalb eine Reihe von Kombinationen mit Äthoxyharzen zur Diskussion, wobei die Abhängigkeit der Eigenschaften vom Chemismus gezeigt werden soll.

Äthoxyharz entsteht durch Kondensation von Epichlorhydrin mit bis-Phenylolpropan und hat etwa folgende Konstitution (Abb. 1):

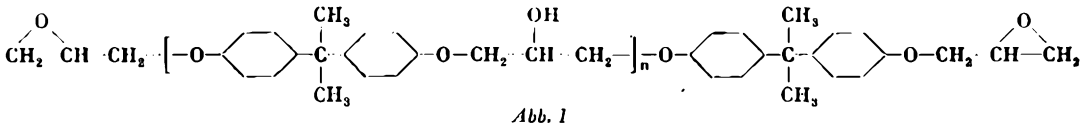


Abb. 1

Bei der technischen Herstellung unterliegen die Werte der Äthoxy- und Hydroxylgruppen im Verhältnis zum Molekulargewicht kleinen Schwankungen. Besonders beim Erhitzen verringert sich der Gehalt an Äthoxygruppen, was neben anderen Reaktionen auf eine Kondensation der Äthylenoxydgruppen unter Bildung von Dioxanringen zurückzuführen ist (Abb. 2).

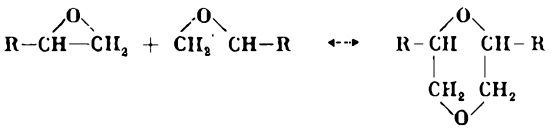


Abb. 2 Dioxanring

Verwandte Äthoxyverbindungen mit kleinerem Molekulargewicht sind als Emulgatoren und synthetische Waschmittel bekannt. Es sind dies die Tweenprodukte, die Polyoxyäthylenderivate der Fettsäureester darstellen. Die Äthylenoxydgruppe verleiht den Molekülen Wasserlöslichkeit. Wenn auch im vorliegenden Falle das Äthoxyharzmolekül viel zu groß ist, um durch die vereinzelten Äthylenoxydgruppen wasserlöslich zu werden, so besteht immerhin eine gewisse Wasserempfindlichkeit, die sich durch Quellung und Trübung bemerkbar macht. Abgesehen davon stellen auch die Äthylenoxydgruppen hochaktive Gruppen dar, die mit vielen Chemikalien reagieren. Das Epikotemolekül ist deshalb für sich noch kein Filmbildner – die Äthylenoxydgruppen müssen unbedingt vernetzt werden.

Neben den endständigen Äthylenoxydgruppen sind in ziemlich regelmäßigen Abständen Hydroxylgruppen vorhanden. Sie verleihen dem Molekül die Eigenschaft eines linearen Polyalkoholes. Die Hydroxylgruppen sind intakt, sie lassen sich verestern, verätherm und mit Isocyanaten umsetzen. Sie tragen ebenfalls zur Hydrophilie des Moleküls bei, jedoch beträgt die Anzahl der freien –OH-Gruppen nur maximal 0,4 Molprozent. Weiterhin wird der hydrophile Charakter dieser vereinzelten Hydroxylgruppen noch geschwächt durch die hydrophoben Penolalkylätherbindungen in Nachbarstellung.

Der phenolische Charakter des Moleküls wird durch die Verätherung der phenolischen –OH-Gruppe aufgehoben. Auch in der Wärme oder am Licht tritt keine erhebliche Verfärbung auf.

Die hohe Polarität des Moleküls ist für die gute Haftfestigkeit verantwortlich. Das gilt insbesondere auch für die Untergründe, die sich mit einer festen Oxydschicht überziehen, wie z. B. Aluminium. Hier besteht eine durch Nebenvalenzbindungen verstärkte Haftung infolge Bildung von Wasserstoffbrücken (Abb. 3).

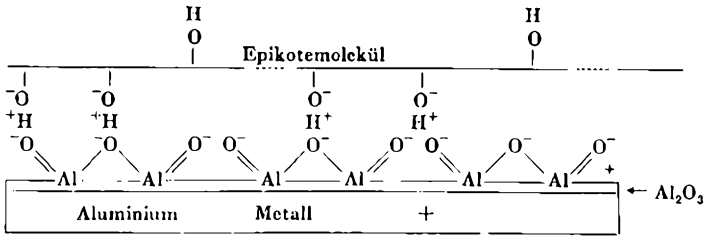


Abb. 3

In dem Maße, wie man durch Vernetzungsreaktionen – z. B. Veresterung mit Fettsäuren – die Polarität des Moleküls abschwächt, sinkt selbstverständlich auch die Haftfestigkeit auf solchen Untergründen.

Die Reaktionen, die zur Herstellung von Anstrichmitteln auf Äthoxyharzbasis führen, werden bestimmt durch die Kombinationspartner einerseits – wobei deren Funktionalität eine ausschlaggebende Rolle spielt – und durch den Reaktionschemismus andrerseits, der – in Abhängigkeit von der Temperatur – eine Vernetzung der Äthoxygruppen, der Hydroxylgruppen oder beider Gruppen bedingt. So läßt sich einteilen in:

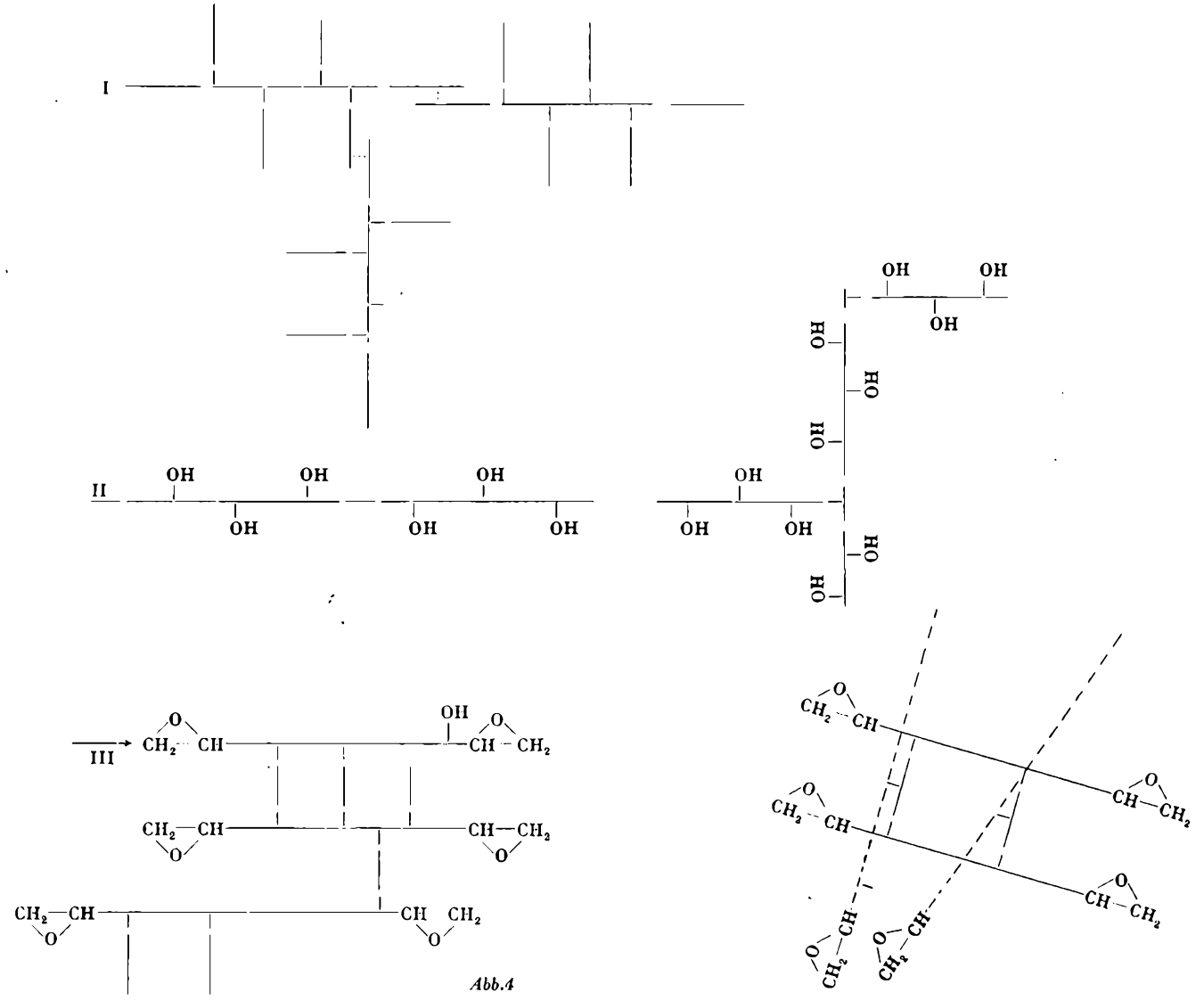


Abb. 4

I. Reaktionen mit den Äthoxy- und Hydroxylgruppen, wobei sich selbst bei monofunktionellen Partnern bereits kugelförmige Moleküle bilden, die sich dann – je nach Partner – weiter vernetzen können. Hierzu gehören die Veresterungen mit Fettsäuren, die Vernetzung mit Phenoplasten und Aminoplasten (die letzten beiden allerdings nur beim Einbrennen) (Abb. 4, I).

II. Reaktionen mit den Äthoxygruppen, wobei mit bifunktionellen Partnern vor allem lineare Gebilde von hoher Flexibilität entstehen, bei tri- und polyfunktionellen Partnern sphärisch vernetzte Kolloide, deren einzelne Glieder jeweils die Länge des eingesetzten Äthoxyharzmoleküls tragen. Der Charakter des Polyalkohols bleibt erhalten. Zu dieser Gruppe zählen vor allem die «kalt härtenden Zweikomponentenlacke» unter Verwendung von Diaminen oder Polyamiden als Härter, aber auch die Präkondensate aller Art, sofern die Filme nicht doch eingebrannt werden (Abb. 4, II).

III. Reaktionen mit den Hydroxylgruppen, wobei ebenfalls sphärisch vernetzte Moleküle entstehen, sofern der Partner bifunktionell ist. Es findet eine schichtenweise Vernetzung der Äthoxyharzmoleküle statt, wobei die endständigen Äthylenoxydgruppen erhalten bleiben. Hierzu zählt insbesondere die Kombination mit Isocyanaten (z. B. Desmoduren) die, genau wie die Äthylenoxydgruppen, zur Kondensation labilen Wasserstoff benötigen. Sie reagieren – jedenfalls in der Kälte – lediglich mit den Hydroxylgruppen, deren Wasserstoffatome für die Äthylenoxydgruppen unter gleichen Bedingungen nicht zugänglich sind (Abb. 4, III).

I. Veresterung von Äthoxyharzen

Die Veresterung von Äthoxyharzen mit höheren Fettsäuren verläuft in zwei Stufen. Schon bei niederen Temperaturen werden Fettsäuren direkt an die endständigen Äthylenoxydgruppen addiert, wobei der Wasserstoff der Carboxylgruppe mit dem Äther-Sauerstoff der Äthylenoxydgruppe eine neue Hydroxylgruppe bildet. Die zweite Stufe bildet die normale Veresterung unter Wasseraustritt zwischen Hydroxyl- und Carboxylgruppen, die erst bei höheren Temperaturen stattfindet (Abb. 5).

Die Veresterungsgeschwindigkeit ist etwas größer als bei den üblichen Glycerin- oder Pentaärytritveresterungen, was darauf schließen läßt, daß sich die Fettsäuremoleküle bei dem großen Abstand der –OH-Gruppen gegenseitig wenig behindern. Die stufenweise Veresterung kann man sich zunutze machen, wenn man Ester von sehr polymerisationsfreudigen Fettsäuren – wie z. B. Holzölfettsäure – herstellen will. Bei der normalen Veresterung unter Zugrundelegung der Hydroxyl- und Äthoxyäquivalente tritt bereits bei 220 °C vorzeitige Gelatinierung ein. Wählt man aber ein Äthoxyharz niederen Molgewichtes mit mehr Äthoxygruppen, wie z. B. Epikote 1001, so gelingt der Einbau bei 150 °C, wenn man als Äquivalent lediglich die Äthylenoxydgruppen zugrunde legt, also die Reaktion nach Stufe I lenkt. Diese Verkochung läßt sich sowohl mit den Partnern allein als auch nach Art der «Präkondensation» in Gegenwart

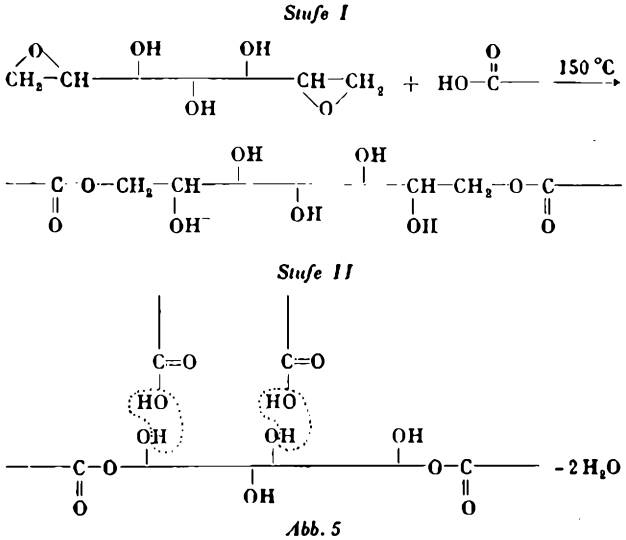


Abb. 5

von Lösungsmitteln durchführen. Es resultiert ein Molekül, welches vor allem linear weiterpolymerisieren kann, also trotz Einbau von 36 % Holzölfettsäure hochelastisch bleibt. Die Vernetzungstendenz ist jedoch selbst in der Wärme nicht allzu hoch, so daß das Produkt nicht die Härte anderer Epikote-Einbrennlacke erreicht. Die nachfolgende Kurve (Abb. 6) zeigt die Veränderung der Säurezahl *(SZ)* pro Zeiteinheit während der Verkochung bei 150 °C.

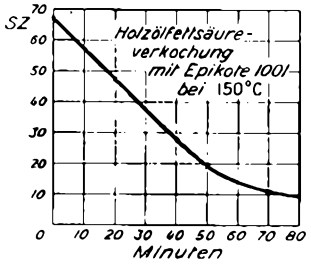


Abb. 6

Zusammensetzung:
500 Teile Epikote 1001, 280 Teile Holzölfettsäure

Die Eigenschaften der Epikoteester sind von der Art und Menge der Fettsäuren abhängig. Sie ähneln in mancher Weise den Alkydharzen, wobei deren gute Eigenschaften (die Wetterbeständigkeit bildet manchmal eine Ausnahme) um ein vielfaches verstärkt sind. So haben sie eine schnellere Trocknung, bessere Abrasionsbeständigkeit, bessere Wasser- und Chemikalienbeständigkeit. Der Aufbau (Abb. 4, I) macht sich hier günstig bemerkbar, indem das vernetzte Molekül nach außen hin mit schwer angreifbaren, wasserabweisenden, aliphatischen Fettsäureketten umgeben ist. Durch Säuren und Basen ist das Molekül viel schwerer verseifbar als ein Alkyd-

harz. Trotzdem bleibt der Fettsäurecharakter bestimmend, da die quantitative Vernetzung eine erhebliche Alterung voraussetzt und sich durch Addition von Sauerstoff an die Doppelbindungen erneut polare angreifbare Gruppen bilden können. Objekte, die permanent einer bestimmten chemischen Beanspruchung ausgesetzt sind, werden daher durch die Epikoteester nicht ausreichend geschützt.

Mit zunehmendem Gehalt an Fettsäure verändert sich – wie bei den Alkydharzen – die Löslichkeit. Während das unveresterte Äthoxyharz nur in stark polaren Lösungsmitteln (Ketonen usw.) löslich ist, werden die Ester bereits durch polarisierbare (Aromaten) oder sogar unpolare (Aliphaten) Lösungsmittel gelöst. In gleichem Maße sinkt mit dem Verschwinden der Hydroxylgruppen die Haftfestigkeit auf Leichtmetallen. Man läßt deshalb vielfach einige Hydroxylgruppen unvernetzt. Die ungefähren Lösungsmittelmengen kann man sich aus dem Molekülbau ableiten. So erspart man zeitraubende Versuche mit den verschiedensten Lösungsmittelgemischen. Als Beispiel sei das unvernetzte Epikote 1001 mit einem Molgewicht von etwa 1000 gewählt. Es hat einen Äthoxywert von 0,20 Mol und einen Hydroxylwert von 0,32 Äquivalenten/100 g[1]. Addiert man beide Werte und setzt für die Lösung von 100 g Epikote 1001 0,52 Mol Butylalkohol zur Tarnung der polaren Gruppen ein – das sind 0,52 mal 74 = 38,5 g – sowie eine Mindestmenge an Toluol zur Umhüllung der aromatischen bis-Phenylolpropankerne, so entsteht eine klare Lösung selbst dann, wenn man mit Toluol beliebig weiterverdünnt. Eine Lösung der Zusammensetzung 100 g Epikote 1001, 38,5 g Butanol und 61,5 g Toluol läßt sich ohne Schwierigkeiten herstellen. Abb. 7 zeigt das Schema der Lösungsvorgänge.

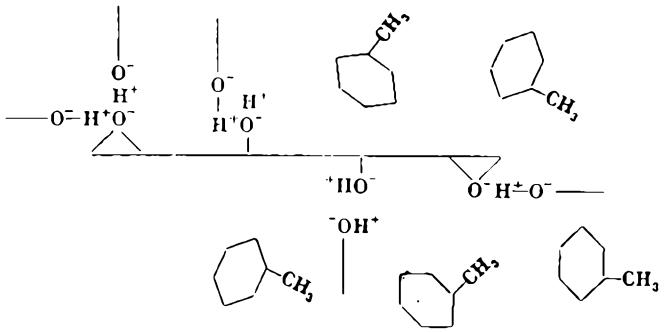


Abb. 7

In gleicher Weise, wie sich bei der Veresterung die Anzahl der Hydroxyl- und Äthoxygruppen verringert, kann auch der Anteil an Butanol verringert werden. Die aliphatischen Fettsäureketten schwächen die Polarität des Moleküls noch zusätzlich, so daß schon bei Ersatz der Äthoxygruppen durch endständige Fettsäurereste Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln erreicht wird, bei Veresterung weiterer Hydroxylgruppen schließlich Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln.

[1] R.N. Wheeler, *Epoxide Resins*, Oil & Colour Chemists' Association.

Kombination mit Phenolharzen

Die Vernetzung von Äthoxy- mit Phenolharzen erfordert höhere Temperaturen. Eine kalte Mischung ist in einer Komponente beliebig lange haltbar, zeigt aber auch aufgestrichen keinerlei trocknende Eigenschaften. Dagegen zeigt diese Kombination vorzügliche Eigenschaften, wenn bei Temperaturen von 160 bis 180 °C etwa 1 Stunde bis 30 Minuten eingebrannt wird.

In bezug auf Chemikalienbeständigkeit steht die Phenolharzkombination an der Spitze des mit Äthoxyharzen bisher Erreichten. Naturgemäß eignet sich nicht jedes Phenolharz, und die Art der Vernetzung ist von der Temperatur und dem Aufbau des Phenolharzes abhängig. Ausschlaggebend sind bei den Phenolharzen folgende aktive Gruppen (Abb. 8):

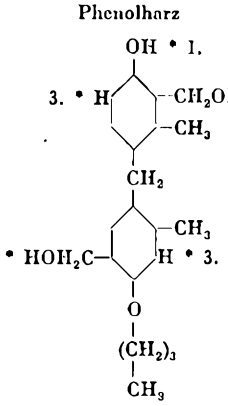


Abb. 8

1. Freie phenolische –OH-Gruppen, deren H durch die Kerndoppelbindungen aktiviert ist. 2. Methylolgruppen. 3. Labile Wasserstoffatome in *o*- und *p*-Stellung zur phenolischen –OH-Gruppe (vor allem, wenn diese nicht verätherт ist).

Die freien phenolischen –OH-Gruppen haben durch die Enolform gegenüber den Hydroxylgruppen ein stark gelockertes Wasserstoffatom, welches mit den Äthoxygruppen unter Wasserstoffverschiebung und Phenoläther bildung reagiert. Diese Reaktion erfolgt bereits bei Temperaturen um 100 °C. Sie bildet die Grundreaktion der später angeführten Präkondensation. Erst bei höheren Temperaturen (über 160 °C) reagieren dann die Methylolgruppen und Kernwasserstoffatome mit Äthoxygruppen oder den freien Hydroxylgruppen des Äthoxyharzmoleküls unter Verätherung usw. (Abb. 9). Sollen besonders elastische Filme hergestellt werden, so darf die Quervernetzung der Methylolgruppen nicht allzuweit getrieben werden, d. h. man muß entweder unvollständig aushärten oder besser ein Phenolharz wählen, das wenig Methylolgruppen hat, bzw. bei dem viele Methylolgruppen verätherт sind[2]. Die Anzahl der freien phenolischen –OH-Gruppen sollte das Äthoxyäquivalent nicht wesentlich überschreiten, da im ausgehärteten Zu-

[2] *Technical Bulletin* der «Shell Chemical Corporation», Nr. 76, 77, 107, 112, 113, 114, 115, 116.

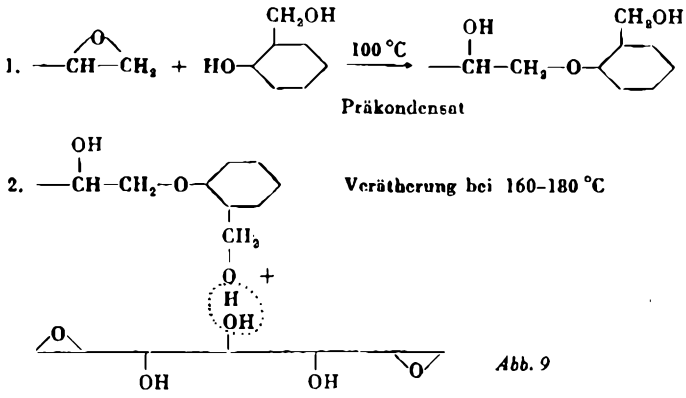


Abb. 9

stand verbleibende phenolische Gruppen die Chemikalienresistenz herabsetzen. Um bei hoher Vernetzung eine gute Elastizität zu erreichen, geht man von den höhermolekularen Verbindungen, wie 1007 und 1009 aus. Zur Vermeidung von Filmstörungen bei der Trocknung ist ein geringfügiger Zusatz von Polyvinylbutyral (1 bis 2%) zweckmäßig. Die Auftragsdicke pro Anstrich darf nicht allzugroß sein, da sich sonst beim Einbrennen Poren bilden. Solche Einbrennlacke zeigen eine gute Haftung selbst auf Messing. Ihre Chemikalien- und Wasserbeständigkeit ist fast allen anderen Äthoxyharzkombinationen überlegen, so daß überall dort, wo die Möglichkeit des Einbrennens gegeben ist und wo der etwas dunklere Farbton keine Rolle spielt, der Phenolharzkombination der Vorzug zu geben ist. Die Ursache der hohen Beständigkeit des vernetzten Moleküls ist darin zu sehen, daß im Idealfall alle Äthoxygruppen und eventuell ein Teil der Hydroxylgruppen verätherl sind. Beide – Äther und Hydroxylgruppen – sind außerordentlich schwer angreifbar, zumal die Molkohäsion als additive Größe mit zunehmender Vernetzung eine zunehmende Verfestigung dieser Gruppen herbeiführt.

Kombination mit Harnstoff- und Melaminharzen

Harnstoff- und Melaminharze geben, wenn sie keine freien Aminogruppen haben, ebenfalls stabile Kombinationen mit Äthoxyharzen ohne trocknende Eigenschaften. In der Hitze reagieren die endständigen Methylolgruppen wie bei den Phenolharzen. Die Einbrennzeiten bzw. Temperaturen sind niedriger als bei den Phenolharzen, die Chemikalien- und Wasserbeständigkeiten nicht ganz so groß. Die Haftfestigkeit ist auf fast allen Untergründen ausgezeichnet[2]. Das Einsatzgebiet beschränkt sich in der Hauptsache auf helle Lacke und Weißemaillen, die mit der Phenolharzkombination nicht herzustellen sind. Gegenüber den Phenolharzen enthält das vernetzte Molekül neben Phenoläther-, Äther- und Hydroxylgruppen noch substituierte Harnstoffmoleküle. Diese sind wahrscheinlich auch der Grund der etwas schlechteren Wasserbeständigkeit. Immerhin ist die Wasserbeständigkeit erheblich besser als bei reinen Harnstoffharzen oder anderen Kobinationen, z. B. mit Alkydharzen.

II. Kalthärtende Reaktionen an den Äthoxygruppen

Während die bisher genannten Äthoxyharzkombinationen gute Erfolge gezeigt haben und sich in vieler Beziehung den Markt bereits erobern konnten, herrscht auf dem Gebiet der «kalt härtenden» Äthoxyharzanstriche immer noch einige Unklarheit. Die Schwierigkeiten, die ganz allgemein einer Zweikomponenten-Filmbildung bei normaler Temperatur entgegentreten, weisen auf den mangelhaften Zustand der «Kalthärtung» hin. Einerseits müssen beide Komponenten außerordentlich aktiv sein, damit sie überhaupt bei normaler Temperatur reagieren können. Im Gegensatz dazu dürfen sie nicht allzu aktiv sein, damit ein möglichst langes *pot life* resultiert. Aktive Gruppen, die überhaupt bei Zimmertemperatur Vernetzungsreaktionen eingehen können, reagieren meistens auch mit anderen Stoffen. So reagieren z. B. die Isocyanatgruppen des Desmodurs energisch mit Wasser unter CO_2-Abspaltung oder unter Bildung von Harnstoff, die Amine unter Addition von Wasser, Säuren usw. Diese unerwünschten Nebenreaktionen können nur dann vermieden werden, wenn die Vernetzung quantitativ verläuft. Tatsächlich kann aber eine vollständige Vernetzung erst nach unendlich langer Zeit oder überhaupt nicht erreicht werden. Mit der zunehmenden Vernetzung nimmt nicht nur die Konzentration der aktiven Gruppen, sondern auch die Bewegungsmöglichkeit der Moleküle ab. Es werden aktive Gruppen so in den Molekülverband eingekapselt, daß sie an der weiteren Reaktion sterisch gehindert sind. Erst durch einen Einbrennprozeß kann infolge Wärmebewegung ein verkapselter Rest an aktiven Gruppen zur Reaktion gebracht werden. An dieser Stelle sei auch auf einen Artikel von HEBERMEHL[3] über Polyisocyanatharze verwiesen, in dem er ebenfalls auf die zunehmende Behinderung in der Reaktionsfähigkeit von Isocyanatgruppen aufmerksam macht, deren Vernetzung unterhalb 120 °C immer unvollständig sei.

Für die Kalthärtung von Äthoxyharzen sind grundsätzlich alle Verbindungen einzusetzen, die starke Wasserstoffdonatoren sind. Die Reaktion der Äthoxygruppe mit labilem Wasserstoff ist weniger heftig als die der Isocyanatgruppe. So reagieren z. B. Äthoxygruppen im Epikotemolekülverband bei normaler Temperatur nicht mit Wasser, sondern lediglich mit Aminen. Isocyanatgruppen reagieren mit beiden Verbindungen – mit Aminen jedoch so stark, daß das *pot life* höchstens 1 Minute beträgt. Eigene Untersuchungen mit aromatischen Aminen, wie Anilin, *p*-Phenylendiamin und Benzidin, zeigten, daß die Äthoxygruppen des Epikoteharzes mit diesen Verbindungen bei Zimmertemperatur nahezu überhaupt nicht bzw. außerordentlich langsam reagieren, während Isocyanatgruppen mit diesen Verbindungen ebenfalls innerhalb weniger Sekunden Gele bilden. Für die Kalthärtung von Äthoxyharzen scheiden somit die aromatischen Amine aus. Eine gewisse Ähnlichkeit mit

[3] Vernetzte Polyurethane auf dem Lackgebiet: R. HEBERMEHL, *Bull. Schweiz. Vereinig. Lack- u. Farbenchemiker 1953*, Nr. 21.

den aromatischen Aminen haben die Polyamide. Bei der Amidbindung ist ebenfalls eine Doppelbindung am gleichen C-Atom vorhanden. Diese ist nicht an Kohlenstoff sondern an Sauerstoff fixiert, was auf die am Stickstoff befindlichen H-Atome festigend wirkt (Abb. 10). Tat-

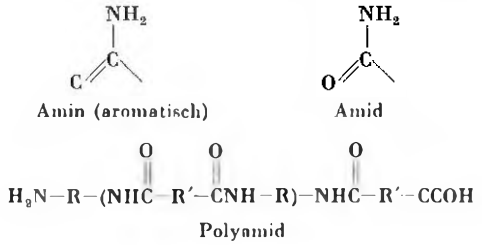


Abb. 10

sächlich haben Polyamide ein etwas längeres *pot life* als die aliphatischen Diamine[4, 5]. Ob aber für dieses *pot life*, welches bedeutend *kürzer* ist als das aromatischer Amine, eine Vernetzungsreaktion mit den Amidbindungen in der Kälte zugrunde gelegt werden darf, ist fraglich. Vielmehr scheint die träge Reaktion mit aromatischen Aminen darauf hinzuweisen, daß auch von dem Polyamidmolekül bei Zimmertemperatur nur die endständigen Aminogruppen in Reaktion treten. Weitere Vernetzungsreaktionen bedingen Einbrennen der Anstriche. In der Hauptsache wird bis heute Äthylendiamin als Härter eingesetzt und zwar etwa 1 Mol für zwei Äthoxygruppen[6]. Aus dem Chemismus der Härtungsreaktion (Abb. 11) ist ohne weiteres ersichtlich, daß sich bei solcher Härtung ein weniger chemikalienfestes und wasserempfindlicheres Molekül bilden muß als z. B. bei der Verätherung mit Phenolharzen im Einbrennprozeß.

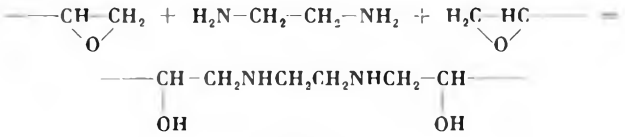


Abb. 11

Das gleichmäßig vernetzte Molekül zeigt schon eine Zusammenballung hydrophiler Gruppen – nämlich zwei Hydroxyl- und zwei Aminogruppen, die zudem noch ein labiles Wasserstoffatom tragen. Da aber das Äthylendiamin nicht zwei, sondern vier reaktionsfähige Wasserstoffatome besitzt, können auch ungleichmäßige Vernetzungen auftreten, wobei an einem Ort endständige Aminogruppen verbleiben, dafür aber an anderer Stelle drei oder sogar vier Äthoxyharzmoleküle an ein Äthylendiaminmolekül gebunden sind. Der verminderte Einsatz von Äthylendiamin kann dahingegen zur Folge haben, daß unvernetzte Äthoxygruppen resultieren. Die freien und unvollständig gebundenen Aminogruppen sind der Grund für die schlechte Wasserbeständigkeit kalt gehärteter Epikoteanstriche. So trüben sich in kochendem Wasser kalt gehärtete Anstriche, die sieben Tage gealtert sind, innerhalb weniger Minuten infolge Hydratation der Aminogruppen und Quellung. Aber auch unter Zuhilfenahme von Aminen eingebrannte Kombinationen zeigen keine absolute Beständigkeit gegenüber kochendem Wasser. Infolge der größeren Vernetzung ist der Quellungsvorgang lediglich etwas verlangsamt. Die Quellung eines Anstrichfilmes ist aber gleichbedeutend mit der Herabsetzung der mechanischen Widerstandsfähigkeit, der Haftfestigkeit und der Durchlässigkeit von Chemikalien, wenn diese nicht der Quellung entgegenwirken. Letzteres scheint hier der Fall zu sein. Bekanntlich verschiebt ein starker Elektrolyt das Dissoziationsgleichgewicht eines schwachen Elektrolyten gleicher Art dahingehend, daß er dessen Dissoziation durch den Überschuß der betreffenden Ionenart abschwächt oder aufhebt. So ist z. B. Ammoniumhydroxyd in Gegenwart von Natronlauge in wäßriger Lösung nicht stabil. Das Gleichgewicht verschiebt sich von NH_4^+ OH^--Ionen zu undissoziiertem NH_4OH- und NH_3-Gas. Besteht die Möglichkeit der Verflüchtigung von NH_3-Gas, so entweicht aller Ammoniak aus der Natronlauge. Diese Dissoziationsschwächung tritt ebenfalls auf bei den mit Aminen gehärteten Epikoteanstrichen. Sie haben gegen siedende 10prozentige Natronlauge fast allgemein eine bessere Beständigkeit als gegen siedendes Wasser. Das umgekehrte Bild zeigt sich bei der Beanspruchung durch Säuren. Hier verstärkt sich einerseits die Dissoziation, andererseits addieren die Aminogruppen Protonen und sind zur Salzbildung befähigt, was ebenfalls den Molekülverband ändert. Die Beständigkeit gegen siedende 10prozentige Essigsäure ist deshalb meistens noch etwas geringer als die gegen Wasser. Der formelmäßige Ablauf der Reaktionen ist etwa folgender:

1. $2\,H_2O + RCH_2{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}CH_2R$
$= RCH_2\overset{+}{N}H_2CH_2{-}CH_2\overset{+}{N}H_2{-}CH_2R$
$\quad\quad OH' \quad\quad OH'$

2. $NaOH + RCH_2{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}CH_2R$
$= Na^+ + OH^-$

wobei sich das Natrium nicht als Proton an den Stickstoff legen kann. Das Molekül bleibt an dieser Stelle unverändert.

3. $2\,HCl + RCH_2NH{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}CH_2{-}R$
$= RCH_2\overset{+}{N}H_2{-}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_2{-}CH_2R$
$\quad\quad Cl^- \quad\quad Cl^-$

Eine gewisse Verbesserung durch eine regelmäßigere Vernetzung brachte die sogenannte Adduktbildung. Durch einen Überschuß von Äthylendiamin wird ein Epikotemolekül selbst zum Aminträger gemacht. Das Verfahren ähnelt der Vorkondensation von Isocyanaten mit Polyalkoholen, wie z. B. bei Desmodur TH. Solche Addukte sind lagerfähig. Sie müssen in größeren Mengen als Härter zugegeben werden und lassen sich deshalb

[4] Polyamidharz-Epoxyharz-Produkte als Bindemittel für Schutzanstriche: H. Wittcoff, E. G. Freese und D. W. Glaser, *Fette, Seifen, Anstrichmittel 10* (1954) 793.

[5] *Technical Bulletin* 11-4-2 der «General Mills».

[6] *Curing Agents for Epoxy Resins*, in *Official Digest*, November 1953 und Februar 1954.

auch besser dosieren. Eine grundsätzliche Änderung der Beständigkeiten, die in der Hauptsache von den Stickstoffatomen abhängig sind, ist aber auch hier nicht zu erwarten. Präkondensate mit Phenolharzen bringen insofern einen Vorteil, als ein Teil der Äthoxygruppen verätherт ist und somit der Härteranteil verringert werden kann[2]. Ähnliche Resultate kann man aber auch einfach durch Einsatz höhermolekularer Epikotetypen erreichen, da bei der «Kalthärtung» das einkondensierte Phenolharz praktisch keine weiteren Vernetzungsreaktionen eingeht. Wenn aber letzten Endes doch eingebrannt wird, dann läßt man zweckmäßig die ganze Aminhärtung beiseite, weil in diesem Moment die Beständigkeit auch auf den neutralen und sauren Bereich ausgedehnt wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die mit Aminen kalt gehärteten Epikoteanstriche heute noch immer einen nur begrenzten Chemikalienschutz darstellen. Dieser erstreckt sich auf den stark alkalischen Bereich und auf diverse Lösungsmittel. Die Säure- und Wasserbeständigkeit ist nur temporärer Beanspruchung gewachsen, wenngleich sie z. B. gewöhnlichen Alkydharz- oder Öllackanstrichen überlegen ist. Versuche mit anderen Härtungsmitteln sind zurzeit noch nicht abgeschlossen und werden der Gegenstand eines späteren Berichtes sein.

III. Reaktionen mit den Hydroxylgruppen

Diese Gruppe umfaßt speziell die Kalthärtung mit Isocyanaten, wie sie bisher versucht wurde[2]. Die Kombination von Epikotharzen mit Isocyanaten ergibt Lacke mit guten mechanischen Eigenschaften, aber ungenügender Chemikalienfestigkeit. Die Äthoxygruppen bleiben bei der Kalthärtung unvernetzt, was die schlechte Chemikalienresistenz der bisherigen Versuche teilweise erklären mag. Auch ist die Reaktion etwas träger als mit den eigens für die Isocyanatkombination geschaffenen Polyalkoholen (z. B. Desmophenen). Das *pot life* ist entsprechend länger. Nach eigenen Versuchen betrug die Zeit bis zur Gelatinierung bei Zimmertemperatur oft vierzehn Tage und darüber. Danach zu schließen, verbleiben nach einer Wartezeit von sieben Tagen nach dem Anstrichauftrag noch eine große Menge unvernetzter Isocyanatgruppen. Als Ausgangsbasis für die Isocyanatkombination scheinen die hochmolekularen Epikotetypen, die arm an Äthoxygruppen sind, wesentlich geeigneter. Letzten Endes empfiehlt sich aber auch die Vernetzung dieser restlichen Äthoxygruppen durch Veresterung oder Verätherung nach Art der Präkondensate. Grundsätzlich wird man die Härtung durch Infrarottrocknung oder Einbrennen der Anstriche beschleunigen müssen, wenn gute Chemikalienbeständigkeit erreicht werden soll. Auch diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Zusammenfassung

Ein Überblick wird gegeben über die Kombination von Äthoxyharzen mit Fettsäuren, Phenolharzen, Aminoplasten, Aminen, Polyamiden und Isocyanaten. Die resultierenden Eigenschaften sind abhängig von den Vernetzungsreaktionen, die an den Äthoxy-, Hydroxylgruppen oder an beiden Gruppen stattfinden können. Die besten Beständigkeiten werden mit Phenolharzen in Einbrennlacken erreicht. Die mit Aminen gehärteten Kombinationen weisen noch erhebliche Mängel auf, selbst dann, wenn ebenfalls mit Phenolharzen kombiniert und eingebrannt wird. Eine Erklärung wird gegeben für die gute Laugenbeständigkeit der mit Aminen gehärteten Lacke neben ihrer schlechteren Wasser- und Säurebeständigkeit.

Präzisionswaagen

Den hohen Anforderungen, welche an die analytischen Waagen für kleine Substanzmengen gestellt werden, entsprechen die Konstruktionen unserer einheimischen Industrie in vortrefflicher Weise. Diese Waagen zählen daher zu den anerkannten Spitzenprodukten der schweizerischen Präzisionsarbeit.

Praktische Erfahrungen haben nun gezeigt, daß ein Bedürfnis danach besteht, auch größere Quantitäten wertvoller Substanzen möglichst genau abwägen zu können, Mengen, die die Belastungsmöglichkeit der Analysenwaagen überschreiten.

Die Firma Mettler (Zürich), deren Analysenwaagen Weltruf genießen, hat die Erfahrungen, die sie bei deren Bau gewinnen konnte, nunmehr auf die Entwicklung von *Präzisionswaagen für größere Substanzmengen* ausgedehnt.

Die Charakteristika dieser Waagen sind Genauigkeit, Schnelligkeit, Einfachheit und Sicherheit.

Die beistehende Skizze (Abb. 1) zeigt die Konstruktion und Arbeitsweise der Mettler-Präzisionswaagen. Sie weisen eine einzige Waagschale (1) auf, da die Gewichte in die Waage eingebaut sind. Die aufgelegte Last überträgt ihr Gewicht anf den Waagebalken (2), der in den Chromnickelstahlschneiden (3) gelagert ist. Das Gehänge (4) mit dem Schaltgewicht (5) und der Parallelführung (6) dienen zur Übertragung der Belastung

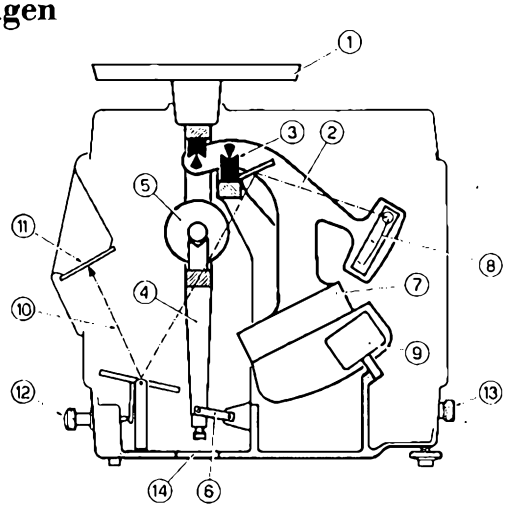


Abb. 1. Konstruktion und Arbeitsweise der Mettler-Präzisionswaagen. 1 Waagschale, 2 Waagbalken, 3 Schneidenlagerung, 4 Gehänge, 5 Schaltgewicht, 6 Parallelführung, 7 Gegengewicht, 8 Projektionsskala, 9 Magnetdämpfung, 10 Projektionsstrahl, 11 Gewichtsanzeige, 12 Nullpunkteinstellung, 13 Transportsicherung, 14 Öffnung für Gehängedurchführung

auf das Gegengewicht (7) am Waagebalken (2). An diesem befindet sich eine Projektionsskala (8), von welcher aus der Projektionsstrahl (10) über Spiegel auf die Ableseskala (11) gelenkt wird. Der Nullpunkt der Skala läßt sich mit einer Schraube (12) einstellen. Sollte sich das Wägegut nicht auf die Waagschale legen lassen, so kann es durch die Gehängedurchführung (14) aufgehängt werden.

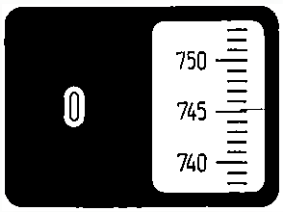
Die Präzisionswaagen werden gemäß den gebräuchlichen Maximalbelastungen in verschiedenen Typen mit einer entsprechenden Genauigkeit und Skalenteilung hergestellt, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

Tab. 1. Die verschiedenen Typen der Präzisionswaagen

Type	K 7	K 5	K 4
Maximalbelastung . . .	800 g	2000 g	4000 g
Genauigkeit	± 0,03 g	± 0,2 g	± 0,3 g
Skalenteilung	0,1 g	1 g	1 g
Optischer Bereich . . .	101 g	1010 g	1010 g
Mechanische Gewichtsauflage	700 g	1000 g	3000 g

Weitere Typen weisen eine eingebaute Tariervorrichtung auf, die durch Drehen eines Knopfes bedient wird. Zur Standardausführung der Waagen gehören gewichtsmäßig ausgeglichene und daher auswechselbare Schalen aus rostfreiem Stahl oder Kunststoff.

Abb. 2



Ableseskala, ⅔ der natürlichen Größe

Die Bedienung der Waagen ist einfach, da keine Gewichte aufgelegt werden müssen, die bei den gewöhnlichen Waagen oft zu Irrtümern Anlaß geben. Das Resultat der Wägung wird



Abb. 3. Die Type K 5

zudem an einer einzigen Skala abgelesen, wodurch sich Ablesefehler verhüten lassen.

In bezug auf ihre Schnelligkeit übertreffen diese Präzisionswaagen die gewöhnlichen Wägeeinrichtungen. Ausschlaggebend hierfür sind die wirkungsvolle Magnetdämpfung (9), der große optische Bereich und die tiefe Schwerpunktlage des schwingenden Systems. Die Ermittlung eines unbekannten Gewichtes beansprucht etwa 2 bis 5 Sekunden.

Schließlich sichert der solide Bau auch unter ungünstigen Verhältnissen eine lange Lebensdauer der Waagen. Die eingebauten Gewichte unterliegen praktisch keiner Abnützung, da ihre Korrosion auf ein Minimum beschränkt ist.

Die geringen Abmessungen der Präzisionswaagen, die je nach der Type zwischen 315 und 345 mm Höhe, 190 und 200 mm Breite und 320 mm Tiefe betragen, sowie das verhältnismäßig niedrige Gewicht erlauben es, die Waagen überall aufzustellen.

Dr. A. Edert, Basel

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. P. Casparis, Direktor des pharmazeutischen Institutes der Universität Bern, ist altershalber von seinem Amt zurückgetreten. Zu seinem Nachfolger wurde Prof. Dr. A. Bürgin, bisher Chef des Laboratoriums der Interkantonalen Kontrollstelle für Heilmittel, gewählt.

Prof. Dr. H. Mohler, früherer Präsident des SChV, der sich im Auftrag der Technischen Hilfe der Vereinigten Nationen längere Zeit im Irak aufhielt, entwickelte während des Krieges ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Zucker aus Datteln. Die Einrichtung einer Zuckerraffinerie nach dem Mohler-Prinzip, die den Eigenbedarf des Landes deckt, ist für den Irak geplant.

M. R. Jaunin, Dr ès sciences, a été nommé privat-docent à l'Université de Lausanne pour des sujets spéciaux de chimie organique, en particulier l'interprétation électronique des réactions organiques.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Neue Mitglieder

Besso Marc, dipl. Ing.-Chem., Militärstraße 44, Basel
Bovay Ernest, Dr., Stations Fédérales d'Essais Agricoles, Lausanne
Brunner Edgar, dipl. Chem., c/o Fa. E. Brunner, Rua de Aviz 13–2, Porto/Portugal
Défago Gérard, dipl. Ing.-Chem., Grande Dixence, Hérémence VS
Geiger Alfred, Prof. Dr., Zeltweg 51, Zürich 7/32
Seiler Herbert, dipl. Ing.-Chem., Richtistraße 12, Wallisellen

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

Assemblée générale 1955

le samedi 4 juin à Berne

10 h. *Séance administrative*
à l'Auditoire de l'Institut de Chimie, Freiestrasse 3

Les membres de l'Association Suisse des Chimistes recevront une invitation personnelle avec l'ordre du jour et le rapport du caissier.

12 h. Déjeuner au « Studentenheim », Gesellschaftsstrasse 2

Generalversammlung 1955

Samstag, den 4. Juni, in Bern

10 Uhr: *Geschäftliche Sitzung*
im großen Hörsaal des Chemischen Institutes, Freiestraße 3

Die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes erhalten eine persönliche Einladung mit der Traktandenliste und dem Bericht des Kassiers.

12 Uhr: Mittagessen im « Studentenheim », Gesellschaftsstraße 2

Tagung, nur für Mitglieder des SChV:
Conférences, arrangées exclusivement pour les membres de l'A.S.C.:

Thema: Angewandte Isotopenforschung

13.30 Uhr: Kurzreferate und Besichtigung von Laboratorien und Apparaturen für angewandte Isotopenforschung

a) Prof. Dr. F. G. Houtermans (Physikalisches Institut, Sidlerstraße 5)
b) PD Dr. W. Buser (Institut für anorganische Chemie, Freiestraße 3)
c) PD Dr. W. Minder (Betatron- und Isotopeninstitut des Inselspitals, Freiburgstraße)

17.00 Uhr: Schluß

Anmeldungen an Herrn Dr. W. Buser, Institut für anorganische Chemie, Freiestraße 3, Bern

Association Suisse des Chimistes
Le comité

Schweizerischer Chemiker-Verband
Der Vorstand

Präsidialbericht 1954

Die *Generalversammlung* vom 24. April 1954 im Technikum Winterthur, deren Protokoll in *Chimia 8* (1954) 156 publiziert wurde, konnte neben der Abwicklung der statutarischen Traktanden feststellen, daß der vor Jahresfrist gefaßte Beschluß, ein Schweizerisches Chemiker-Register zu schaffen, seither von der Schweizerischen Chemiker-Kammer durchgeführt worden war. Im Anschluß an den geschäftlichen Teil nahm die Versammlung drei Kurzreferate der Herren Professoren Dr. R. Walti, Dr. A. Geiger und J. Häusermann über die Ausbildung des Chemikers am Technikum Winterthur entgegen, welche mit einer Führung durch die Gebäude der beiden Fachrichtungen «Chemie» und «Textilchemie» am Technikum Winterthur verbunden wurden.

Unsere *Herbsttagung* vom 30. Oktober 1954 in Lausanne, welche dem Thema «*Ionenaustauscher*» gewidmet war, rief ein unerwartet großes Interesse hervor und gestaltete sich bei einer Teilnehmerzahl von 180 Chemikern namentlich für die Referenten, die Herren Prof. Dr. H. Deuel, Dr. W. Buser, Dr. G. Brunisholz und Dr. H. Hoek, zu einer besonderen Anerkennung ihrer Darlegungen auf diesem Spezialgebiet.

Sitzungen: Der Vorstand hat im Berichtsjahr zwei Sitzungen abgehalten. Daneben wurde der Kontakt mit den Vorstandsmitgliedern mittels mehrerer Rundschreiben aufrechterhalten. Außerdem waren Präsident und Vizepräsident sowie weitere Mitglieder des Vorstandes durch Teilnahme an Sitzungen der Schweizerischen Chemiker-Kammer beansprucht. Die Verwaltungskommission der *Chimia* hielt zwei Sitzungen ab. Die Kommission für Anstellungsfragen und Erfinderschutz und die Redaktionskommission der *Chimia* tagten je zweimal.

Standesfragen: Zur Revision des Artikels 343 des Obligationenrechts (Erfinderschutz) wurde der Justizabteilung des Eidgenössischen Justiz- und Polizeidepartements eine Eingabe eingereicht. Das Studium weiterer Fragen wurde fortgesetzt und auch die Behandlung des Chemikerberufes unter verschiedenen Aspekten mit einbezogen.

Internationale Zusammenarbeit: Die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, zu deren Gründermitgliedern unser Verband gehört, hat im Berichtsjahr eine lebhafte Aktivität entwickelt. Unser Verband ist dort teilweise durch Herrn Direktor Dr. H. Hauser (Ciba) vertreten. Durch Vermittlung oder auf Veranlassung der Föderation erfolgten Einladungen zu Tagungen der ihr angeschlossenen Organisationen, die uns aber in der Regel erst so spät erreichten, daß eine rechtzeitige Bekanntgabe in der *Chimia* nicht mehr möglich war. Es veranlaßte uns dies zu der Anregung, es möchten die angeschlossenen Verbände ihre Tagungen so bald wie möglich bekanntgeben, damit ein Terminkalender aufgestellt werden könne. Mit der Dechema wurden im Hinblick auf die Achema XI Vorkehrungen zur Einladung aller Mitglieder getroffen; der Einladung, für das Achema-Jahrbuch 1955 ein Geleitwort für den SChV zu verfassen, wurde Folge gegeben.

Im Berichtsjahr haben die eidgenössischen Räte das neue *Patentgesetz* verabschiedet, an dessen Vorarbeiten der SChV durch seine Mitglieder, die Herren Dr. O. Kaiser, Dornach, und Dr. E. Ammann, Luterbach, durch sachbezügliche Eingaben beteiligt war. Den genannten beiden Mitgliedern möchten wir bei dieser Gelegenheit nochmals unseren verbindlichen Dank für ihre wertvolle und erfolgreiche Mitarbeit aussprechen.

Von den Herren Dr. Max Lüthi und Rechtsanwalt E.A. Dünkelberg wurde im Auftrage des Vorstandes eine *Statuten-*

revision vorbereitet, deren Behandlung vom Vorstand aber wegen anderweitiger Inanspruchnahme auf später verschoben werden mußte.

Mitgliederstatistik 1954

Mitgliederbestand am 1. Januar 1954			1036
Mutationen 1954:			
Eintritte		69	
Austritte	33		
Ausschlüsse	15		
Gestorben	1		
	49	49	
Reinzuwachs		20	20
Mitgliederbestand am 31. Dezember 1954			1056

15 Ausschlüsse, gegenüber 5 im Vorjahr, wurden ausgesprochen.

Im Frühjahr 1954 wurde ein auf März 1954 abgeschlossenes Mitgliederverzeichnis von der Buchdruckerei H. R. Sauerländer & Co. gedruckt und allen Mitgliedern zur Verfügung gestellt. Mit dieser Drucklegung wurde nicht nur eine Orientierung der Mitglieder über den derzeitigen Mitgliederkreis, sondern auch die Förderung der Pflege des Kontaktes und der Kollegialität unter den Mitgliedern unseres Verbandes bezweckt.

Die Herausgabe unserer Zeitschrift wurde durch großzügige Zuwendungen der Firmen Ciba, Sandoz und Geigy ermöglicht.

Den Mitgliedern der Redaktionskommission, der Kammer, des Vorstandes, den Rechnungsrevisoren sowie dem Leiter der Geschäftsstelle gebührt aufrichtiger Dank für ihre Mitarbeit.

Dr. E. Ziegler, Präsident

Rapport du Président de la Chambre suisse des Chimistes

Au cours de l'exercice 1954, la Chambre suisse des Chimistes s'est réunie à deux reprises en assemblée plénière. Le «Bureau» de la Chambre s'est réuni également deux fois, indépendamment d'une conférence tenue avec les délégués des institutions universitaires et industrielles ayant soulevé des objections au sujet du Règlement du Registre suisse des Chimistes.

C'est l'établissement du dit Registre et de son règlement qui ont fait l'objet de l'activité essentielle de la Chambre suisse des Chimistes, de son «Bureau» et de ses commissions, au cours de cet exercice. Avant de vous indiquer pourquoi, permettez-moi de rappeler qu'en 1953 déjà, nous avions exposé, oralement, la base de notre projet de créer un Registre suisse des Chimistes à diverses personnalités de nos universités en Suisse allemande et en Suisse romande *sans rencontrer d'intérêt spécial, ni d'objections*, sauf cette remarque: «Etablissez un règlement précis et définitif et alors nous l'étudierons.» Nous sommes donc allés de l'avant.

En fin 1953 ce Règlement a été publié de façon à ce que le Registre puisse officiellement être ouvert au début de 1954, ce qui a été fait selon le plan prévu, selon les décisions de l'Assemblée générale de l'A. S. C. du 22 mars 1953 et de la Chambre suisse des Chimistes du 12 septembre 1953.

Donc, le 15 janvier 1954, nous avons pu communiquer l'ouverture officielle du Registre suisse des Chimistes.

Alors que ni intérêt net ni objections n'avaient été formulés auparavant, la publication du Règlement nous a valu très vite une vive réaction avec diverses objections tout d'abord de l'Ecole Polytechniques Fédérale et de l'Université de Genève, puis de diverses industries importantes.

Ces institutions universitaires et industrielles se sont notamment élevées contre l'article 10 (passage du Registre des Chimistes techniciens au Registre des Chimistes universitaires) et contre l'article 6 (groupe B, Chimistes sans diplômes officiellement reconnus).

C'est dans le but de chercher une solution à ces difficultés, dans le but de chercher un compromis que la Chambre suisse des Chimistes s'est réunie en assemblée plénière le 20 février à Berne et le 3 juillet à Olten. Dans le même but, le «Bureau» de la Chambre a tenu deux séances, le 29 mai à Aarau et le 23 octobre à Berne.

Le 12 mai 1954 le «Bureau» a eu une entrevue, à Zurich, avec les délégués de l'E. P. F. et des trois principales industries de Bâle. Entretien parfaitement ouvert et cordial qui nous a conduit, avec l'accord de la Chambre, à établir de nouvelles propositions ou plus exactement suggestions.

Ce nouveau projet devait être discuté, à titre d'orientation, avec les mêmes délégués, plus un délégué de Genève, en décembre.

Cette réunion, également très cordiale, n'a pu avoir lieu qu'en janvier 1955, j'en parlerai donc dans le Rapport de l'an prochain.

Il va de soi que toutes les études et suggestions dans ce domaine ont été faites avec l'accord de la Chambre suisse des Chimistes et avec l'aide et la collaboration de ses commissions et des membres du «Bureau», sans omettre bien entendu le Président et le Comité de notre Association.

Est-ce à cause des objections soulevées ou en raison encore d'autres causes inconnues – nous ne le savons – que notre Registre n'a reçu en 1954 que 31 demandes d'admission (17 chimistes universitaires et 14 chimistes techniciens)?

Nous pensons plutôt que nos membres n'ont pas encore suffisamment senti l'importance de cette institution, non seulement pour eux-mêmes mais plus encore pour la défense et la mise en valeur de notre belle profession.

De cette faible participation et des objections soulevées nous pouvons cependant tirer un résulat imprévu mais fort heureux. Ce résultat heureux est, grâce à ces difficultés (objections), que notre Association et la Chambre suisse des Chimistes ont enfin été prises officiellement en considération par les délégués de l'E. P. F., des universités et de la grosse industrie. Le Registre suisse des Chimistes nous a donc permis – et cela est fort précieux – de nouer des relations confiantes avec ces délégués, qui nous ont finalement déclaré être maintenant tout disposés à collaborer avec nous chaque fois que nous aurons des problèmes importants, pour la branche chimique, à leur soumettre.

Ceci a pu être obtenu grâce aux entretiens ouverts et cordiaux que nous avons eus avec eux, sous la présidence aussi bienveillante qu'objective du Dr E. Ganzoni (Secrétaire général de la Société suisse pour l'Industrie chimique) à qui va toute notre gratitude.

Avant de terminer ce rapport je pense utile de signaler qu'il existe encore un grand nombre de problèmes pouvant être soumis à la Chambre suisse des Chimistes pour étude; le Comité de l'A. S. C. et le «Bureau» de la Chambre ne manqueront pas de faire des propositions à cet égard en temps voulu.

Toutes suggestions de nos membres seront accueillies avec plaisir. Il me reste l'agréable mission de remercier tout particulièrement le Dr E. Ziegler, Président de notre Association, le Professeur R. Signer et M. W. Edinger, Présidents des Commissions professionnelles pour Chimistes universitaires et techniciens. De remercier chaleureusement aussi notre juriste, M. E. A. Dünkelberg, dont les conseils précieux nous ont été fort utiles.

Je tiens enfin à exprimer également ma chaude reconnaissance à tous les membres de la Chambre suisse des Chimistes et du Comité de l'A. S. C. pour leur constant appui.

Dr A. Ferrero, président

Bericht über die Chimia im Jahre 1954

Der Umfang des Jahrganges 1954 hielt sich mit 292 Seiten im Rahmen der vorausgegangenen Bände. Mit Ausnahme der Zeitschriftenreferate, die seit Ende 1953 nicht mehr erscheinen, blieb der Aufbau des Inhaltes im wesentlichen unverändert.

Im Berichtsjahr sind auf eigenen Wunsch aus der Redaktionskommission ausgeschieden: Prof. Dr. H. PALLMANN, Präsident des Schweizerischen Schulrates, und Prof. Dr. A. VON ZEERLEDER, Neuhausen. Der Vorstand des SChV dankt diesen Herren für ihre uneigennützige Tätigkeit. Neu in die Redaktionskommission gewählt wurde Dr. P. URECH, Neuhausen.

Die Kommission trat anläßlich der Ionenaustauschertagung, die von unserem Verband am 30. Oktober 1954 in Lausanne veranstaltet wurde, zur Entgegennahme einer Orientierung über die Tätigkeit der Redaktion zusammen.

Allen Mitarbeitern der *Chimia* sei an dieser Stelle für die wertvolle Unterstützung bei der Programmgestaltung der beste Dank ausgesprochen. Besondere Erwähnung verdienen Herr HEINZ SAUERLÄNDER, Mithinhaber des Verlages H. R. Sauerländer & Co. in Aarau, der für alle mit der Herausgabe unserer Zeitschrift zusammenhängenden Fragen Verständnis zeigt, und Herr A. STEINMANN, der sich der Drucklegung der *Chimia* mit Erfolg widmet. Ihm verdanken wir auch das Autoren- und Sachverzeichnis des achten Bandes. Weiterer Dank gebührt dem Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie für ihre periodischen Wirtschaftsmitteilungen, Herrn Dr. E. MEYER, Sektionschef des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum, und seinen Fachkollegen für die Betreuung der Patentrubrik sowie Herrn H. SCHÜRMANN (Mosse-Annoncen AG) für die Bearbeitung des Inseratenteils.

Dr. H. AMMANN, Redaktor

Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1954

Stellenvermittlung

Statistik:

Bestand der Stellensuchenden am 1. Januar 1954		87
Zuwachs 1954		14
Abgänge 1954:		
in Stellung	5	
abgemeldet	2	
abgereist	14	
gestrichen	5	
	26	
Reinabnahme		12
Bestand am 31. Dezember 1954		75

Anfragen, welche nicht zu einer formellen Anmeldung führten, sind in dieser Statistik wiederum nicht berücksichtigt. Es gelangten insgesamt 20 Stellenbulletins mit 155 Stellenausschreibungen zum Versand an die bei der Stellenvermittlung eingeschriebenen Chemiker und Chemikerinnen.

Arbeitsmarktlage: Gegenüber den Vorjahren hat das Jahr 1954 einen eindeutigen Umschwung gebracht, indem diesmal die Nachfrage nach Chemikern auf der ganzen Linie größer war als das Angebot freier Arbeitskräfte. Es zeigt sich das nicht nur in unserer obigen Statistik, sondern auch darin, daß sich die Stellenangebote gegenüber dem Vorjahr um etwa 50 % erhöht haben. Die jungen Chemiker, welche im Jahre 1954 ihre Studien abgeschlossen haben, konnten durchwegs sofort eine Stelle finden, größtenteils durch Vermittlung ihrer Professoren. Einzig die Placierung der «ältern» Jahrgänge war immer noch schwierig.

Wenn trotzdem die Statistik der Stellenvermittlung im Jahre 1954 nicht noch viel größere Abgänge aufweist, so hängt dies vor allem mit dem Bestreben mancher Chemiker zusammen, sich durch einen passenden Stellenwechsel zu verbessern. Es wäre noch beizufügen, daß die in der Statistik als «abgereist» verzeichneten Chemiker wohl ebenfalls eine andere Stelle gefunden haben. Vermehrt läßt sich nicht nur bei der Stellenvermittlung, sondern auch bei den Mutationen im Mitgliederbestand des SChV eine Zunahme der «Abreisen» nach Übersee feststellen, wo sich schon früher als in der Schweiz ein Mangel an Chemikern herausgebildet hat. Zufolge dieser Entwicklung ist denn auch die Zahl der uns zur Stellungnahme unterbreiteten Gesuche um Arbeitsbewilligung für ausländische Chemiker auf ein Minimum zusammengeschrumpft.

Weitere Tätigkeit der Geschäftsstelle

Zu Beginn des Jahres wurde auf breiter Basis erneut eine Mitgliederwerbung durchgeführt; ein jüngeres Mitglied unterstützte die Aktion persönlich in verdankenswerter Weise und mit Erfolg.

Als neue Aufgabe hatte die Geschäftsstelle im Berichtsjahr die administrative Betreuung des Schweizerischen Chemiker-Registers zu übernehmen.

Neben der Erledigung administrativer Arbeiten stand der Leiter der Geschäftsstelle den Mitgliedern des Vorstandes und der Schweizerischen Chemiker-Kammer bei der Vorbereitung und Durchführung der Sitzungen und Versammlungen sowie bei der Durchführung gefaßter Beschlüsse zur Seite. Ferner wurden einer größeren Zahl von Mitgliedern Auskünfte aller Art auf dem Korrespondenzwege, telephonisch oder anläßlich persönlicher Vorsprachen erteilt.

E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung in Bern, 27. Februar 1955

H. NITSCHMANN (Bern), *Weiteres über die Primärreaktion (enzymatische Phase) der Labgerinnung der Milch*

ALAIS, MOCQUOT, NITSCHMANN und ZAHLER[1] berichteten kürzlich über Versuche, die Geschwindigkeit zu messen, mit der während der Labgerinnung der Milch NPN (Nicht-Protein-Stickstoff, löslich in 12prozentiger Trichloressigsäure) abgespalten wird. Da das Ende dieser Reaktion zeitlich mit dem Eintritt der Gerinnung zusammenfällt und weil Na-caseinatlösungen ganz ähnliche Kurven wie Milch ergeben, wurde vermutet, daß die gemessene Reaktion die eigentliche Primärreaktion der Labgerinnung ist. Diese Vermutung hat sich inzwischen bestätigt.

Mit W. KELLER konnte gezeigt werden, daß es das α-Casein und nicht das β-Casein ist, welches die Spaltprodukte liefert. Das α-Casein ist aber auch diejenige Komponente, die für die Gerinnung verantwortlich ist[2].

Mit H. MATTENHEIMER[3] wurde gefunden, daß auch andere gerinnungsaktive Proteasen die spezifische NPN-Abspaltung bewirken. Es gibt aber auch Proteasen, die Casein ohne die Primärreaktion abbauen (geradlinige NPN-Zeit-Kurven). Da-

[1] CH. ALAIS, G. MOCQUOT, H. NITSCHMANN und P. ZAHLER, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 1955.

[2] E. CHERBULIEZ und P. BAUDET, *Helv. Chim. Acta 33* (1950) 1673.

[3] H. MATTENHEIMER und H. NITSCHMANN, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) im Druck.

bei gerinnt Milch und Ca-caseinatlösung jedoch nicht, und Na-caseinat wird nicht koagulierbar für normale Ca-Konzentrationen.

Es besteht nun die Möglichkeit, den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Geschwindigkeit der enzymatischen Primärreaktion der Labgerinnung der Milch direkt zu untersuchen. Für sorgfältig aufgenommene NPN-Zeit-Kurven können Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt werden (Reaktion I. Ordnung).

Mit H. BOHREN ist vor allem der Einfluß des *p*H und der Temperatur untersucht worden (Substrat: Na-caseinat, Ferment: Lab).

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Primärreaktion steigt von *p*H 6,7 bis 5,5 an. Das Optimum liegt zwischen 5,5 und 3,5, d. h. im Gebiet, wo das Casein unlöslich ist. Bei *p*H 2 wird die Reaktion praktisch ganz unterdrückt.

Messungen bei 1°, 10°, 20° und 30° haben ergeben, daß der Temperatur-Koeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit (für 10°) 1,8 bis 2,0 beträgt. Dieser Wert ist normal für eine enzymatische Hydrolyse. Autoreferat

E. C. GROB und R. BÜTLER (Bern), *Die Produkte der oxydativen Spaltung von β-Carotin mit H_2O_2 und Osmiumtetroxyd (Retinin und β-Jonylidenacetaldehyd)*

Wie in früheren Versuchen[1] mit Hilfe von ^{14}C markiertem Na-acetat gezeigt werden konnte, werden von *Mucor hiemalis* die C-Atome der Essigsäure in das Carotinmolekül eingebaut. Um weitere Einblicke in den Mechanismus der Biosynthese des β-Carotins zu gewinnen, war es unerläßlich zu untersuchen, welche Positionen im β-Carotin die C-Atome der Essigsäure einnehmen. Zu diesem Zwecke muß das β-Carotinmolekül derart abgebaut werden, daß die einander entsprechenden C-Atome des Carotins isoliert und ihre Radioaktivitäten bestimmt werden können. Beim Abbau des β-Carotins mit Permanganat[2] konnten die Methylgruppen und ihre benachbarten C-Atome der aliphatischen Zwischenkette erfaßt werden und beim Chromsäureabbau außerdem noch die C-Atome der β-Jononringe in Stellung 5 und 5′ nebst den mit ihnen verknüpften Methylgruppen[3].

In Weiterführung dieser Arbeiten schien es uns wünschenswert, das β-Carotin zu Retinin und β-Jonylidenacetaldehyd zu spalten. Eine Methode hiezu haben N. L. WENDLER, C. ROSENBLUM und M. TISCHLER[4] angegeben, die im wesentlichen darin besteht, daß β-Carotin in ätherischer Lösung mit H_2O_2 in Gegenwart von OsO_4 als Katalysator oxydiert wird. Die Oxydationsprodukte werden chromatographisch, mit HCl vorbehandeltem Al_2O_3 aufgetrennt. Das auf diese Weise von WENDLER *et al.* gewonnene Retinin schien für unsere Zwecke nicht genügend rein zu sein. Es gelang uns indessen aus dem nach WENDLER *et al.* gewonnenen Retinin in beachtlicher Menge ein weiteres Oxydationsprodukt abzutrennen, bei Verwendung eines unter bestimmten Bedingungen mit HCl vorbehandelten Al_2O_3. Al_2O_3 nach BROCKMANN wird während einer Stunde mit 1-*n* HCl intensiv gerührt, HCl abgenutscht und mit H_2O bis zu *p*H 5 gewaschen. Al_2O_3 im Exsikkator getrocknet. Mit auf diese Weise vorbehandeltem Al_2O_3 ließ sich aus Retinin eine Substanz X abtrennen, die ebenfalls ein Oxim und Semicarbazon bildet. Die Daten der von uns isolierten Fraktionen: Retinin, Substanz X und β-Jonylidenacetaldehyd sind folgende:

	Retinin	γ-Jonyliden-acetaldehyd	Substanz X
Absorptionsmaximum (Petroläther)	370 mμ	307 mμ	410 mμ
Absorptionsmaximum Semicarbazone (Chloroform)	387 mμ	322 mμ	426; 444 mμ
Schmelzpunkte der Semicarbazone . . .	167–169°	183–185°	215–217°
Anzahl D. B. der Semicarbazone . . .	–	erwartet: 4 gefunden: 4,11	–

Nach Angaben von M. A. VERLEY[5] kann auf hydrolytischem Wege aus dem Citral Acetaldehyd abgespalten werden. Nachdem sowohl der β-Jonylidenacetaldehyd als auch das Retinin die hydrolysierbare Endgruppe des Citrals aufweisen, sollte es prinzipiell möglich sein, auch aus diesen Verbindungen Acetaldehyd abzuspalten. Unter Anwendung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen (Arbeiten in N_2-Atmosphäre) ist uns dies tatsächlich gelungen. Den sich bildenden Acetaldehyd haben wir direkt in alkalische Permanganatlösung eingeleitet, wo er quantitativ zu Essigsäure oxydiert wird.

[1] E. C. GROB, G. G. PORETTI, A. v. MUNALT und W. H. SCHOPFER, *Experientia 7* (1951) 218; E. C. GROB, W. H. SCHOPFER und G. G. PORETTI, *Int. Z. Vitaminforsch. 23* (1952) 484.

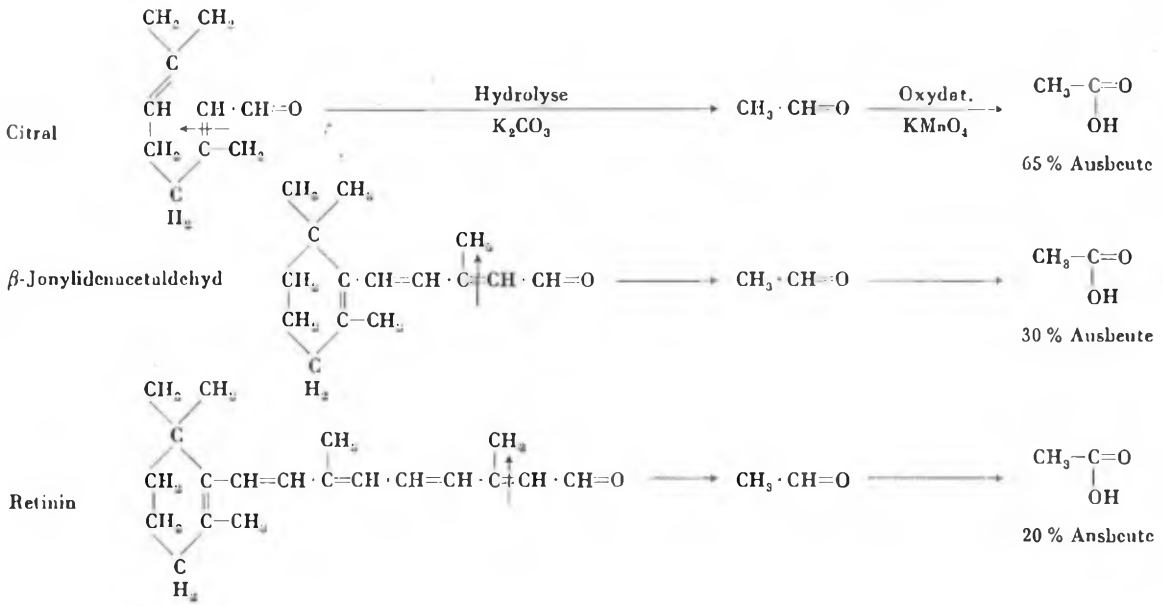
[2] E. C. GROB und R. BÜTLER, *Experientia 10* (1954) 250.

[3] E. C. GROB und R. BÜTLER, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1908.

[4] N. L. WENDLER, C. ROSENBLUM und M. TISCHLER, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 234.

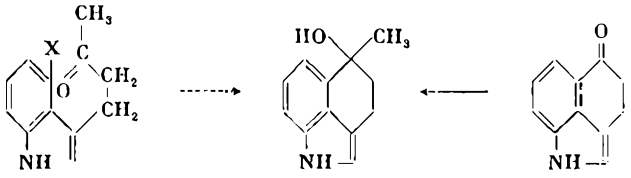
[5] M. A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim. France* (3) *17* (1897) 175.

Autoreferat



H. Corrodi und E. Hardegger (Zürich), *Herstellung und Umsetzungen der 4-Halogen-indole*

Als Modellsubstanzen für die Totalsynthese der Lysergsäure (I) wurden verschiedene 4-Halogen-indol-Derivate hergestellt, in der Meinung, Substanzen, wie z.B. das 4-Halogen-skatolyl-aceton (II), würden sich über eine metallorganische Zwischenstufe zu trizyklischen Verbindungen vom Typus III zyklisieren



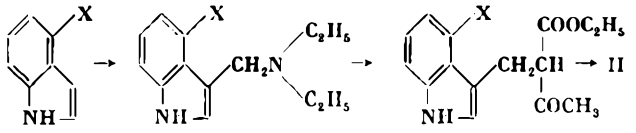
II III IV

X = Cl, Br, J

lassen. III wurde als Vergleichssubstanz aus dem Keton IV durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid hergestellt.

Als Ausgangsmaterialien wurden die 2-Halogen-6-nitro-toluole (V) benutzt, die mit Kaliumäthylat und Oxalester zu den 2-Halogen-6-nitro-phenyl-brenztraubensäuren (VI) umgesetzt wurden. Gegenüber der von F.C. Uhle[1] für das Chlor-Derivat angegebenen Vorschrift wurden bedeutend verbesserte Ausbeuten erzielt. Die Säuren VI wurden mit Eisen-II-sulfat und Ammoniak zu den 4-Halogen-indol-2-carbonsäuren (VII) reduziert, welche in guten Ausbeuten zu den 4-Halogen-indolen (VIII), von denen das 4-Brom-indol und das 4-Jod-indol bisher unbekannt waren, decarboxyliert werden konnten.

Die 4-Halogen-indole (VIII) reagierten mit Formaldehyd und Diäthylamin zu den Mannich-Basen IX, deren Metho-



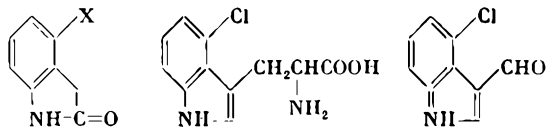
VIII IX X

X = Cl, Br, J

sulfate mit Natriumacetessigester zu den 4-Halogen-skatolyl-acetessigestern (X) umgesetzt wurden. Alkalische Verseifung von X führte unter Decarboxylierung zu II.

Ringschlußversuche von II mit Li, Na oder Mg ließen aber auch bei 200° die Substanzen, sogar das Jod-Derivat, zum größten Teil unverändert.

Weiter wurden, ausgehend von den 2-Halogen-6-nitro-phenyl-brenztraubensäuren (VI) über die 2-Halogen-6-nitro-phenyl-essigsäuren (XI) die noch unbekannten 4-Halogen-oxindole (XII), aus dem 4-Chlor-indol (VIII) das 4-Chlor-tryptophan (XIII) und aus dem Äthylester der 4-Chlor-indol-2-carbonsäure (VII) der 4-Chlor-indol-3-aldehyd (XIV) hergestellt.



XII XIII XIV

Diese meist neuen Verbindungen sind auch von Interesse im Zusammenhang mit den pflanzlichen Wuchs- bzw. Welkestoffen. Autoreferat

[1] *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 761.

W. Lotmar (Aarau), *Zur Technik der Simultan-Elektrophorese in freier Lösung*

A. Polson[1] hat gezeigt, daß sich in einer Tiseliuszelle gleichzeitig zwei verschiedene Analysen ausführen lassen, wenn man zwischen Kanalteil und Bodenteil eine Cellophanmembran bringt und jeweils nur den absteigenden Ast benützt. Solche Membranen haben jedoch verschiedene Nachteile, unter anderem hohen elektrischen Widerstand, Impermeabilität für Eiweiße sowie elektro-osmotische Wirkungen. Diese können durch Verwendung dünner, in Filterpapier gebildeter Gelschichten von Agar oder Gelatine vermieden werden.

Der elektrische Widerstand und die elektro-osmotische Aktivität solcher Membranen ist gering, die Permeabilität für Serumproteine und der Flüssigkeitswiderstand andererseits für den vorliegenden Zweck hoch genug. Die Anfangsgrenzflächen lassen sich hierbei durch eine Druckdifferenz von etwa 10 bis 20 mm Hg. ins Gesichtsfeld bringen. Die Membranen sind bei Feuchthaltung mehrere Tage brauchbar. Mit einer entsprechenden Anordnung am Mikroelektrophorese-Apparat Kern[2] konnten an einem Tag (8 Stunden) 16 Analysen durchgeführt werden. Es steht nichts im Wege, auch Zellen mit mehr als zwei Kanälen zu verwenden.

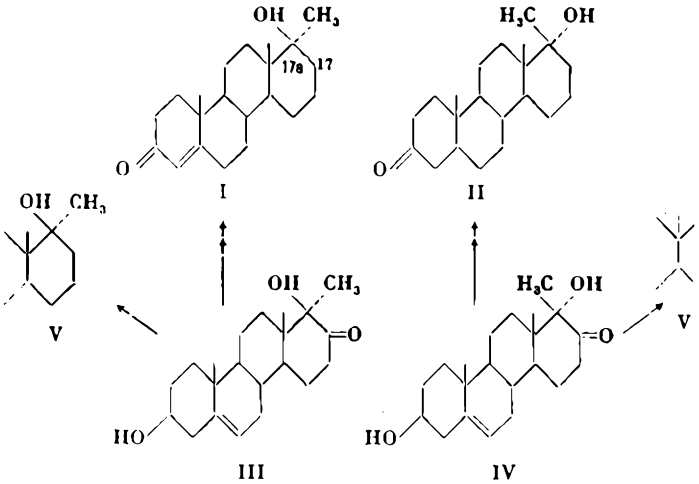
[1] A. Polson, *Nature 170* (1952) 628.
[2] W. Lotmar, *Plasma 1* (1953) 209. Autoreferat

A. Réruffat (Milan), *Formation de complexes cuivre-hydrate de sodium et cuivre-hydrate de potassium et caractère des dits; conséquences*

L'action des solutions de soude et de potasse caustiques sur les zéolites derivées de cuivre provoque la formation de solutions contenant les complexes $[Cu(NaOH)_4]^{2+}$ ou $[Cu(KOH)_4]^{2+}$, dont la séparation est possible soit en employant l'alcool soit en neutralisant par un acide la base de la solution caustique. Les complexes sont hydrolysables, leur solubilité dans les solutions caustiques correspondrait à environ 1 de complexe pour 10 de base. Leur existence, jusqu'aujourd'hui inconnue, permet une nouvelle interprétation de certains phénomènes.

Autoreferé

R. Anliker, H. Heusser (Zürich) und R. B. Turner (Houston, Texas), *Zur Stereochemie der epimeren 17a-Methyl-D-homo-testosterone*[1]



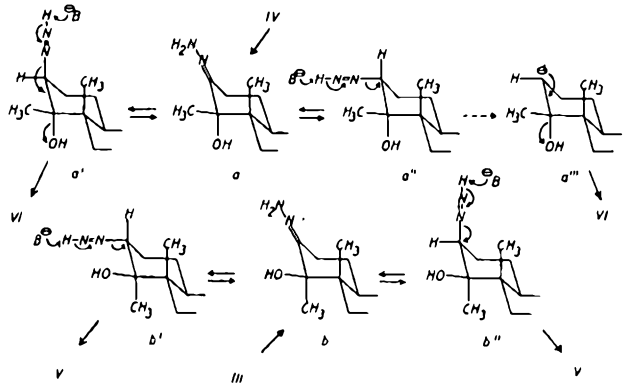
I II

III IV V

Die beiden an C-17a epimeren Methyl-D-homo-testosterone I und II, von denen die Verbindung I ein biologisch hoch aktives Androgen darstellt, konnten mit den beiden Dioxy-*D*-homo-

[1] Vgl. R. B. Turner, R. Anliker, R. Helbling, J. Meier und H. Heusser, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 411.

ketonen III und IV stereochemisch eindeutig verknüpft werden. Damit ist die Stereochemie der Verbindungen I und II endgültig festgelgt. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß der Verlauf der WOLFF-KISHNER-Reduktion von α-Oxy-ketonen vom Typus III und IV von der Konfiguration des Hydroxyls in α-Stellung zur Keto-Gruppe abhängig ist. Während bei der Verbindung IV mit axialer Anordnung des Hydroxyls eine nahezu vollständige Elimination unter Ausbildung einer Doppelbindung (vgl. VI) erfolgt, ist beim epimeren, äquatorialen Alkohol III unter denselben Reaktionsbedingungen eine normal verlaufende WOLFF-KISHNER-Reduktion realisierbar. Nur beim Hydrazon *a*, welches dem axialen Alkohol IV entspricht, ist das Tautomere *a'* und das ihm entsprechende Anion *a'''* formulierbar, in welchem die an der Reaktion beteiligten Zentren eine koplanare Anordnung aufweisen, wodurch die Elimination des Hydroxyls besonders begünstigt ist.



Autoreferat

E. SUNDT, V. PRELOG und O. JEGER (Zürich), *Neuere Ergebnisse in der Veratrum-Alkaloid-Reihe.* Kein Autoreferat eingegangen.

T. GÄUMANN, U. GUGERLI und H. H. GÜNTHARD (Zürich), *Dielektrische Eigenschaften von Ringketonen*

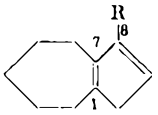
Am Beispiel dreier Cyclanone wird gezeigt, wie man erstens auf Grund dielektrischer Messungen Aufschluß über den Ordnungszustand innerhalb des Substanzgefüges erhalten kann und zweitens, daß man auf Grund chemischer Ähnlichkeit – homologe Reihe – keinesfalls auf ein physikalisch-chemisch ähnliches Verhalten schließen darf. Zyklodekanon zeigt im flüssigen Zustand den normalen Anstieg der Dielektrizitätskonstanten mit sinkender Temperatur und einen scharfen Abfall am Schmelzpunkt, während Zyklohexanon auch im festen Zustand «freie Rotation» zeigt. Die mit Hilfe der ONSAGERschen Theorie berechneten Dipolmomente stimmen gut mit den bekannten Werten überein. Das Zyklotridekanon zeigt unterhalb des Schmelzpunktes einen starken Anstieg der Dielektrizitätskonstante, der an spontane Polarisation erinnert. Zum mindesten ist anzunehmen, daß sich größere Molekülverbände in bevorzugten Richtungen ordnen. Autoreferat

E. KOVÁTS und H. H. GÜNTHARD (Zürich), *Dehydrierungen mit CS_2 als Dehydrierungsmittel*

Unlängst berichteten wir[1] über Gasphasen-Dehydrierungen an Molybdän-Nickelsulfid-Katalysator. Als Transportgas wurde Stickstoff verwendet. Die zu dehydrierende Substanz wurde in Form einer Schwefelkohlenstoff-Lösung in den Katalysatorraum eingespritzt.

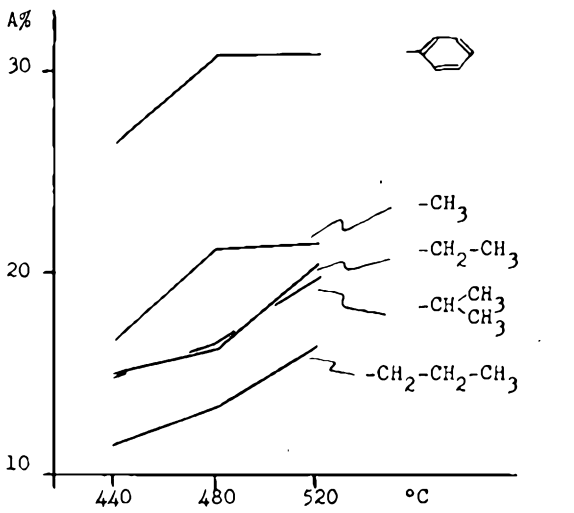
[1] E. KOVÁTS, H. H. GÜNTHARD und P. A. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2123.

Im folgenden möchten wir über die Dehydrierung einiger in Stellung 8 substituierter Bicyclo-(0,3,5)-decadiene (1) an einem Vanadiumsulfid-Katalysator berichten.



1

Die Ausbeuten an fünf verschiedenen 1-substituierten Azulenen im Temperaturbereich 440–520 °C sind graphisch dargestellt:

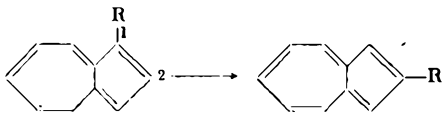


R =	CH_3	C_2H_5	nC_3H_7	iC_3H_7	C_6H_5
$\dot{n}_{N_2}$	2,4	2,8	2,8	2,8	3,2 l/min
$\dot{n}_s$	3,99	3,65	3,36	3,36	2,81 mMol/Vers.

Abb. 1. Konstantgewählte Versuchsbedingungen[2]

5,90 cm³ CS_2-Lösung / Versuch; 1 g Substanz / 10 cm³ Lösung
Versuchsdauer: 35 min; Katalysator: Vanadiumsulfid

Die UV-Spektren der Dehydrierungsprodukte lassen vermuten, daß die gebildeten Azulene einheitlich sind, also keine Umlagerung des Substituenten in Stellung 2 erfolgt:



2

Es bilden sich in beträchtlicher Menge gelbbraune Nebenprodukte unbekannter Konstitution, die sich durch alkalisches Waschen der Pentanlösung der Endprodukte und durch nachträgliche Filtration an Aluminiumoxyd leicht entfernen lassen. Über eine genauere Untersuchung der Endprodukte werden wir später berichten.

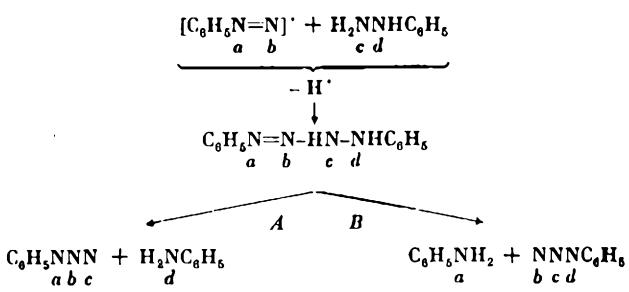
Die Rolle des Schwefelkohlenstoffs bei der Dehydrierung ist noch nicht abgeklärt. Es ist möglich, daß es eine fortlaufende Regenerierung des Sulfidkatalysators bewerkstelligt. Vorversuche ohne CS_2 zeigten eine verhältnismäßig hohe Ausbeute an Dehydrierungsprodukten. Autoreferat

[2] $\dot{n}_{N_2}$: Stickstoffgeschwindigkeit; $\dot{n}_s$: Substanzgeschwindigkeit bei der Dehydrierung.

H. HOPFF (Zürich), *Friedel-Craftsche Synthesen mit aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen.* Kein Autoreferat eingegangen.

K. CLUSIUS und H. CRAUBNER (Zürich), *Zum Mechanismus der Phenylazidbildung aus Diazoniumsalz und Phenylhydrazin*

Schon seit den Arbeiten von P. GRIESS weiß man, daß die Bildung von Phenylazid und Anilin aus Diazoniumsalz und Phenylhydrazin auf zwei Wegen verlaufen muß, da bei partieller Substitution eines Benzolkerns *vier* und nicht nur *zwei* Reaktionsprodukte erhalten werden. Mit schwerem Stickstoff läßt sich die Verteilung auf die beiden Reaktionswege *A* und *B* bei der Spaltung des zunächst gebildeten hypothetischen Tetrazenkörpers feststellen:



Am einfachsten wird das Atom *a* durch ^{15}N markiert und der ^{15}N-Gehalt des gebildeten Phenylazids und Anilins bestimmt. Dieser Weg ist gangbar, nachdem bewiesen ist, daß

1. keine Umdiazotierung über etwa spurenweise gebildetes Diazoaminobenzol im Sinne der Gleichungen stattfindet:

$$[C_6H_5\,{}^{15}NN]^{\cdot} + H_2NC_6H_5 \rightleftarrows H^{\cdot} + C_6H_5\,{}^{15}NNHNC_6H_5 \rightleftarrows$$
$$H^{\cdot} + C_6H_5\,{}^{15}NHNNC_6H_5 \rightleftarrows H_2\,{}^{15}NC_6H_5 + [C_6H_5NN]^{\cdot}$$

2. bei der Markierung von Atom *a* die Atome *b* und c unter allen Umständen unmarkiert bleiben.

Es stellt sich heraus, daß zwischen 0° und 30 °C der Weg *A* zu 52 %, der Weg *B* zu 48 % eingeschlagen wird. Der Temperaturkoeffizient des Verteilungsverhältnisses ist gering und der Unterschied der Aktivierungswärmen für die beiden Wege hat eine obere Grenze von ~ 1 kcal. Ob die geringfügige Abweichung vom Verhältnis 1:1 für die beiden Wege durch einen Isotopeneffekt bedingt ist, bleibt noch eine offene Frage.

Die Reaktion gehört also zum Typ der «gegabelten Reaktionen», die kürzlich an anderer Stelle ausführlich behandelt wurden[1]. Sehr auffällig ist die große Beweglichkeit des Wasserstoffs längs der ungesättigten Stickstoffkette, die auch sonst angetroffen wird. Da die Reaktion bei $pH < 2$ abläuft, dürfte diese Verschiebung des Wasserstoffs mit der großen Protonenaffinität des Stickstoffs zusammenhängen. Dann ist nur eine Wanderung der leicht beweglichen Elektronen längs der Stickstoffkette notwendig, um H-Atome an verschiedenen Stellen zu binden, die als Protonen leicht angelagert und abgespalten werden können.

[1] K. CLUSIUS, *Z. Elektrochem. 58* (1954) 586. Autoreferat

J. SCHREIBER und A. ESCHENMOSER (Zürich), *Über den Einfluß der nichtklassischen Spannung auf die Geschwindigkeit der Chromsäureoxydation von alizyklischen Alkoholen*

Es wurden verschiedene sekundäre Steroidalkohole (vornehmlich Cholestanole) unter identischen Bedingungen mit Chromsäure in 90prozentiger Essigsäure oxydiert (20,0 °; $c_{(ROH)} = 7{,}14 \cdot 10^{-4}$, $c_{(CrO_3)} = 9{,}51 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) und die relativen Oxydationsgeschwindigkeiten colorimetrisch gemessen.

Es hat sich dabei ergeben, daß die Reihenfolge der Oxydationsgeschwindigkeiten parallel derjenigen Reihenfolge geht, die man dadurch erhält, daß man die Summe der sterischen Wechselwirkungen, die von den an der Reaktion beteiligten Substituenten (H und OH; *skew-interactions* und transspatiale Wechselwirkungen) herrühren, abschätzt.

Daraus darf geschlossen werden, daß der Abbau der nichtklassischen Spannung bei dem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Oxydation erfolgenden Übergang der tetraedralen Alkohol- bzw. Chromsäureestergruppierung in die trigonale Ketongruppierung einen dominierenden Einfluß auf die relative Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Autoreferat

H. J. HEDIGER, *Neuere Entwicklungen in der Infrarot-Spektroskopie*

Angesichts der weiten Verbreitung der IR-Spektroskopie in der gesamten organisch-chemischen Industrie wurden zahlreiche Sondergeräte entwickelt: Gasküvetten von 2 cm bis 10 m Weglänge und Drucken bis 10 ata, Mikrozellen, Reflexionsgeräte und Polarisatoren. Mikroskope gestatten die Aufnahme von IR-Spektren einzelner Fasern und Einkristalle von etwa 10 μ Durchmesser. Die Kombination mit dem Polarisator gestattet, die Orientierung einzelner Atomgruppen im Kristall oder auf der Faser zu bestimmen.

Für das Studium raschester Reaktionen stehen ultraschnelle Spektrographen zur Verfügung, welche mit einem Flimmerspiegel bis zweihundertmal in der Sekunde einen gewünschten Spektralbereich durchlaufen. Die Meßkurve erscheint auf einem Kathodenstrahl-Oszillograph und wird durch eine synchron laufende Kamera festgehalten. Auf diese Weise können kurzlebige Radikale, wie sie z. B. bei Explosionen entstehen, festgestellt werden.

Bisher hat sich die IR-Spektroskopie meist auf die Messung der Wellenlänge einer Bande beschränkt. Gegenwärtig werden Untersuchungen angestellt, die von einer Bande umschlossene Fläche zu analytischen Zwecken zu verwenden. Die «integrale Absorption» liefert verschiedene neue und genauere Auskünfte über den Molekülbau. Neuerdings wurden Geräte entwickelt, welche diese Integration selbstätig ausführen und gleichzeitig mit dem Absorptionsspektrum aufzeichnen.

Einen ganz neuen Zweig der IR-Spektroskopie stellen die Prozeß-Kontrollinstrumente dar. Sie messen laufend die Konzentration einer Komponente eines Mehrstoffgemisches und registrieren diese in einer entfernten Kontrollstelle. Robuste Bauweise und leicht auswechselbare Teile gewähren hohe Betriebssicherheit. Autoreferat

R. M. BARRER (London), W. BUSER und W. F. GRÜTTER (Bern), *Ion Exchange on Synthetic Faujasite*

Faujasite is a rare zeolitic mineral called after the French geologist FAUJAS DE SAINT-FOND. One of its sources is at Sasbach on the Kaiserstuhl. The faujasite crystals are normally small octahedra bedded in phillipsite. Quite recently faujasite has been synthetised as a micro-crystalline powder, which electron-micrographs show to be small cubes. It has, however, a higher ratio of Al_2O_3:SiO_2, and thus a greater exchange capacity, than indicated by published analyses of natural faujasite. The X-ray patterns of the mineral are identical to those of the synthetic product and indicate a cubic structure. An exact structure analysis has not so far been made, but there must be a rigid open framework of SiO_4- and AlO_4- tetrahedra permeated by inter-connecting channels as in chabasite and related zeolitic minerals[1]. As the trivalent Al isomorphously replaces part of the tetravalent Si, the resulting negative charges must be compensated by cations, presumably situated in the channels. These cations can easily be exchanged by other

[1] R. M. BARRER and L. HINDS, *J. Chem. Soc. 1953*, 1879.

cations. Starting from the Na-form the following faujasite-salts have been made: K^+, Ag^+, Tl^+, NH_4^+, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH^{2+}$, $(CH_3)_3NH^+$, $(CH_3)_4N^+$, $C_2H_5NH_3^+$, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}. $(CH_3)_4N^+$ was freely exchangeable in faujasite whereas for $(C_2H_5)_4N^+$ a sieve-effect was observed, so that there was negligible exchange.

The exchange isotherms of the cation pairs K-Na, K-Ag, K-Tl, Na-Ag, Na-Tl and Ag-Tl were measured. The sequence of the selectivity (for 50 % exchange) is the following: $Ag^+ > Tl^+ > K^+ > Na^+$. For the ion pair Na-K a sigmoid exchange isotherm was found, i.e. a faujasite rich in Na selects K and a faujasite rich in K selects Na preferentially. The mass action quotient then varies with the cationic composition of the crystals. The experimental curve can be represented by the equation[2]:

$$\log K' = \log \frac{Na_z(1-Na_s)}{Na_s(1-Na_z)} + C(1-2Na_z)$$

K' and C are constants. Na_z and Na_s mean the concentrations of Na in the zeolite *(z)* and those in the solution *(s)*. Rates of exchange in faujasite were very rapid for small ions, the exchanges being nearly completed in a few minutes.

The degree of open-ness of the aluminosilicate frameworks of some zeolitic minerals increases as follows[3]: analcite < phillipsite < harmotome < mordenite < chabasite < faujasite. Faujasite is so open as to recall the exchange resins in certain properties. Therefore the study of the exchange reactions in this medium is very interesting from the theoretical point of view, apart from any possible applications of faujasite for practical purposes.

[2] R. M. Barrer and D. C. Sammon, *J. Chem. Soc. 1955* (in press).
[3] R. M. Barrer, *Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids*, Gothenburg 1952. Autoreport

Ch. Meystre, E. Vischer, F. W. Kahnt, R. Neher et A. Wettstein (Bâle), *Nouveaux produits d'oxydation biologique dans le domaine des stéroides*

Plusieurs nouveaux dérivés ont été obtenus par oxydation microbiologique de la cortexone. C'est ainsi que le traitement avec différentes espèces de Curvularia donna naissance à la 7α-oxy cortexone, dont la constitution, de même que celle de l'étioacide correspondant a été déterminée par transformation en 4,6-diène. Avec certaines espèces de Lenzites et de Gibberella furent obtenues la 15α- et la 15β-oxy cortexone. Leur constitution ressort de l'examen du spectre I.-R. de l'acide Δ^4-3,15-dicéto étiocholénique résultant de leur oxydation, tandis que leur configuration découle de la transformation du dérivé 15β en 14-déshydro étioester. En déduction des pouvoirs rotatoires moléculaires observés, nous proposons pour la digitogénine, en comparaison avec la gitogénine, la configuration d'un 2α, 3β, 15α-trioxy 5α, 22 a-spirostane.

Par incubation de la cortexone, de la corticostérone et de la progestérone avec une espèce de Calonectria, furent obtenus les nouveaux dérivés 1-déshydrogénés correspondants. C'est ainsi que la déshydrogénation microbiologique en position 1, déjà découverte par nous[1], puis par d'autres auteurs en 1953, s'est avérée possible, non pas seulement pour les dérivés 17α-oxy, mais aussi pour les dérivés 17-désoxy. Avec la cortisone fut également obtenu le dérivé 1-déshydrogéné décrit comme substance antiarthritique puissante il y a quelques jours par un groupe américain[2].

Pour finir il fut encore possible de préparer par oxydation biologique plus particulièrement au moyen de solutions centrifugées obtenues à partir d'homogénats de glandes surrénales, la 18-oxy cortexone non encore décrite, à côté de la 19-oxy cortexone déjà connue. Ceci confirme notre point de vue concernant la bio-synthèse de l'aldostérone, *in vitro*, postulant que celle-ci se forme à partir de la cortexone comme précurseur, par oxygénations successives dans l'ordre des positions 21, 18 et 11[3].

[1] E. Vischer et A. Wettstein, *Experientia 9* (1953) 371.
[2] H. L. Herzog *et coll.*, *Science 121* (1955) 176.
[3] A. Wettstein, F. Kahnt et R. Neher, conférences à Londres, avril 1954, New Hampton, N. H., août 1954, cités par A. Wettstein et G. Anner, *Experientia 10* (1954) 415.

Résumé des auteurs

Die Zerlegung von Proteingemischen mittels flüssiger Phasenpaare: R. Signer und J. Walter (Bern), *I. Die Trennung der Caseine*

Ob sich Gemische ähnlicher Eiweißstoffe im Scheidetrichter zerlegen lassen, wurde am Casein geprüft. Dieses Protein hat für orientierende Versuche folgende Vorteile. Es ist sehr widerstandsfähig gegen Denaturierung und besteht aus mehreren Komponenten, die man analytisch leicht nachweisen kann, entweder im Elektrophoresediagramm oder durch den Phosphorgehalt.

Da Casein isoelektrisch (*p*H 4,6) in Phenol löslich und in Wasser unlöslich ist, sich aber im *p*H-Gebiet über 7 gut in Wasser löst, war zu erwarten, daß bei einem mittleren *p*H von etwa 5 bis 6 eine Verteilung zwischen Phenol und Wasser stattfinde und daß die Caseinkomponenten etwas verschiedene Verteilungskoeffizienten aufweisen.

Das Casein reichert sich aber in der Phasengrenze an und verursacht sehr stabile Emulsionen. Durch Zugabe einer dritten Lösungsmittelkomponente, welche die Mischungslücke zwischen Phenol und Wasser verkleinert, kann diese Schwierigkeit behoben werden. In zwei flüssigen Gleichgewichtsphasen, mit Phenol, Wasser und Äthanol, die nahe beim kritischen Punkt im Dreikomponentensystem liegen, verteilt sich das Casein. Die Verteilung ist im *p*H-Gebiet 7 bis 9 sehr stark von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. Im weitern ist bei allen *p*H-Werten die Verteilung der Komponenten des Caseins sehr verschieden, so daß man mit nur zwei Ausschüttelungsoperationen α-Casein frei von den übrigen Komponenten und die übrigen Komponenten frei von α-Casein erhalten kann.

Autoreferat

Die Zerlegung von Proteingemischen mittels flüssiger Phasenpaare: P. v. Tavel (Bern), *II. Die Zerlegung von Serumproteinen*

Für die Zerlegung empfindlicher Proteine mit flüssigen Phasenpaaren ist Phenol als Lösungsmittel kaum geeignet, weil es stark denaturiert. Das zweiphasige Gemisch aus Diäthylenglykoldiäthyläther-Magnesiumsulfat-Wasser von R. R. Porter[1] eignet sich bei nahezu kritischer Zusammensetzung bei 1 °C zur Verteilung von Serumproteinen, ohne daß eine nennenswerte Denaturierung zu beobachten ist. Die Verteilungskoeffizienten der Proteine sind weitgehend davon abhängig, wie nahe die Zusammensetzung des Lösungsmittelsystems an die kritische herankommt. Um die Abweichung eines zweiphasigen Gemisches von der kritischen Zusammensetzung zu charakterisieren, eignet sich die Messung des Dichteunterschiedes der Phasen. Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Albumin und γ-Globulin vom *p*H wurde untersucht. Bei Albumin ist der Verteilungskoeffizient zwischen *p*H 4,5 und 5,8 konstant. Bei γ-Globulin nimmt er zwischen *p*H 5,8 und 7,8 zu.

Pferdeserum wurde im nahezu kritischen Gemisch bei *p*H 5,8 verteilt und die Zusammensetzung der Proteine in den Phasen elektrophoretisch untersucht. γ-Globulin reichert sich in der organischen Phase gegenüber Albumin an. In einer vierstufigen Verteilung konnten etwa ein Zehntel des γ-Globulins weitgehend frei von andern Proteinen gewonnen werden. Das γ-Globulin wird durch den hohen Salzgehalt der wässerigen Phase stärker in die organische Phase gedrängt als Albumin.

Autoreferat

[1] R. R. Porter *Biochem. J. 53* (1953) 320.

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Methods of Biochemical Analysis, Volume 1. Herausgegeben von D. GLICK. X + 521 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York/London 1954. Gebunden $ 9.50. – Der vorliegende Band ist der erste einer Serie, die künftig in regelmäßiger Folge erscheinen soll und über die Fortschritte der biochemischen Analyse berichten wird. Es gibt heute, besonders im angelsächsischen Sprachgebiet, eine Reihe jährlicher Fortschrittsberichte auf allen möglichen Gebieten der Chemie, der Physiologie und der Medizin als «Advances», «Annual Reviews» usw. Viele von ihnen haben weite Verbreitung gefunden, da sie einem wirklichen Bedürfnis entsprechen. Sie ermöglichen dem Leser eine rasche Orientierung über die wichtigsten Fortschritte auf den verschiedenen Teilgebieten der chemischen und physiologischen Forschung und erfüllen damit eine wichtige Funktion. Der ungeheure Umfang der wissenschaftlichen Literatur macht es heute dem einzelnen unmöglich, die außerhalb seines engeren Arbeitsgebietes erscheinenden Publikationen (sei es auch nur anhand der Referatenblätter) zu verfolgen. – Der Herausgeber, D. GLICK, umschreibt im Vorwort zu diesem Band das Ziel der neuen Reihe: Sie soll nicht über die Resultate, sondern in genügender Ausführlichkeit über die Methoden der biochemischen Forschung berichten. Wer schon die Erfahrung gemacht hat, wie schwierig es oft ist, sich über die methodische Seite eines Problems zu orientieren, wird eine solche Publikation warm begrüßen. Der erste Band bringt Beiträge aus allen möglichen Gebieten: Bestimmung der Sulfhydrylgruppen, Analyse biologisch wichtiger Phenole, mikrobiologische Bestimmung der Antibiotika, mikrobiologische Bestimmung des Vitamins B_{12}, chemische Bestimmung von Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure und die Ketogulonsäure, Zonenelektrophorese, chromatographische Trennung der Nebennierenrindensteroide, Analyse von Zuckergemischen durch Chromatographie an Papier- und Cellulosesäulen, chromatographische Analyse der radioaktiven Jodverbindungen der Schilddrüse, chemische Bestimmung des Cholins, Bestimmung der Nukleinsäuren, Bestimmung von Raffinose und Kestose in Pflanzenprodukten, Bestimmung des ATP und verwandter Verbindungen, Bestimmung von Katalase und Peroxydase, Bestimmung der Hyaluronidase, Analyse der Serumlipoproteide durch die Ultrazentrifuge, Bestimmung der neutralen 17-Ketosteroide im Urin. Wie man sieht, bietet schon dieser erste Band eine reiche Auswahl von Methoden aus den verschiedenartigsten Forschungsgebieten. Mit Ausnahme eines Beitrags, der aus einem französischen Laboratorium stammt (J. ROCHE), sind alle Artikel von amerikanischen Forschern geschrieben. Wir sind überzeugt, daß die *Methods of Biochemical Analysis* sich gut einführen und der biochemischen Forschung ausgezeichnete Dienste leisten werden. F. LEUTHARDT

Qualitative chemische Analyse. Von K. W. ROSENMUND. 4. Auflage. VIII + 152 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden/Leipzig 1955. Broschiert Fr. 9.28, gebunden Fr. 10.–. – Die vorliegende Anleitung zur qualitativen Analyse von AUTENRIETH (Bearbeitung durch K. W. ROSENMUND) behandelt den Stoff in der üblichen Weise. Nach einer theoretischen Einleitung werden die Reaktionen der Kationen und der Anionen systematisch besprochen und wird schließlich der qualitative Analysengang einschließlich der sogenannten Vorproben dargelegt. Der «Allgemeine Teil» ist naturgemäß recht knapp gefaßt. Nach Ansicht des Referenten wäre hier die konsequente Anwendung des Systems von BRÖNSTED für die Zwecke des Buches sicher von Nutzen. Ausdrücke wie «Dissozintion von Salzen» sollten aus der Lehrbuchliteratur allmählich verschwinden, da sie erfahrungsgemäß oft zu Mißverständnissen führen können. Bei der Besprechung der Reaktionen der Ionen dürfte viel mehr Gebrauch von Ionengleichungen gemacht werden, um so mehr, da diese im «Allgemeinen Teil» eingeführt wurden. Auch die Darstellung der Redoxvorgänge sollte in Ionenschreibweise erfolgen; sie würde dadurch viel übersichtlicher. – Die Darstellung des Analysenganges sowie die Auswahl der Reaktionen ist klar und zweckmäßig. Neben der üblichen Abtrennung der Ionen der 3. Gruppe mit NH_4HS ist auch die Hydrolysentrennung behandelt. Erfreulicherweise werden auch die Reaktionen einiger «seltener» Metalle (W, Ti, Ce, Mo usw.) besprochen. – Trotz der erwähnten Mängel (welche man allerdings noch in sehr vielen einfacheren Lehrbüchern antrifft) ist die *Qualitative Analyse* von AUTENRIETH-ROSENMUND ein gutes Lehrmittel für die qualitativen Semester vorzugsweise von Pharmazeuten und Naturwissenschaftern. H. R. CHRISTEN

Emulsion Polymerization. Von F. A. BOVEY, I. M. KOLTHOFF, A. I. MEDALIA und E. J. MEEHAN. XII + 445 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Gebunden $ 12.50. – Angesichts der großen technischen Bedeutung der Emulsionspolymerisation für die Herstellung von synthetischem Kautschuk, Polyvinylchlorid, Polyakrylaten usw. entspricht eine zusammenfassende Darstellung der auf diesem Gebiet vorliegenden wissenschaftlichen Arbeiten einem praktischen Bedürfnis. Das vorliegende Werk, das eine Gemeinschaftsarbeit der Herren F. A. BOVEY, I. M. KOLTHOFF, A. I. MEDALIA und E. J. MEEHAN darstellt, füllt diese wichtige Lücke in dem Schrifttum über die Chemie der makromolekularen Verbindungen aus. Die verschiedenen Ausführungsformen der Emulsionspolymerisation, die wichtigsten Reaktionsbedingungen, die Kinetik, der Einfluß der Polymerisationskatalysatoren und -inhibitoren, die Redoxpolymerisation werden anhand von Beispielen klar und übersichtlich geschildert. Die Besprechung der technischen Emulsionspolymerisationen beschränkt sich hauptsächlich auf die Herstellung von synthetischem Kautschuk. Hier vermißt man ein näheres Eingehen auf wichtige andere technische Emulsionen, wie z. B. von Polyvinylacetat und von Polyakrylaten. – Im ganzen gesehen ist das Buch aber für jeden auf dem Kunststoffgebiet experimentell Arbeitenden von großem praktischem Wert und kann daher bestens empfohlen werden.
H. HOPFF

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Biochemie der Spurenelemente. 3. Auflage. Von K. SCHARRER. VIII + 404 Seiten + 8 farbige Tafeln. Verlag Paul Parey, Berlin/Hamburg 1955. Gebunden DM 39.60.

Modern Gas Analysis. Von P. W. MULLEN. Interscience Manual 6. IX + 354 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Gebunden $ 5.50.

Farbwarenkunde. 4. Auflage. Von H. WULF. 400 Seiten + 17 Farbtafeln. Verlag Rudolf Müller, Köln-Braunsfeld. Gebunden DM 16.80.

ABC des Chemielaboranten. 4., ergänzte Auflage. Von H. KÖHLE. VIII + 291 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1955. Gebunden DM 16.80, broschiert DM 14.40.

Prüf-, Meß- und Kontroll-Geräte-Lexikon 1954. Von H. HADERT. XI + 748 Seiten. Hadert-Lexikon-Verlag, Martin-Luther-Straße 88, Berlin (W 30) 1954. Gebunden DM 38.–.

Untersuchungen über die Einwirkung von feuchtigkeitsgesättigter Luft auf die Festigkeit von Leimverbindungen. Von W. KÜCH. Nr. 106 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. 45 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1954. Broschiert DM 11.40.

Lehrbuch der organischen Chemie. 15. Auflage. Von W. LANGENBECK. XVI + 553 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden/Leipzig 1955. Gebunden Fr. 16.50.

Reaktionen in und an festen Stoffen. Von K. HAUFFE. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band II. XI + 696 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 78.–.

Einführung in die Energetik und Kinetik biologischer Vorgänge. Von W. BLADERGROEN. IX + 368 Seiten. Verlag Wepf & Co., Basel 1955. Gebunden Fr. 28.–.

Arbeitsschutz in USA. Rationalisierungs-Kuratorium der deutschen Wirtschaft, Auslandsdienst, Heft 28. 121 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1955. Broschiert DM 5.80.

Lehrbuch der Chemie, 1. Teil: *Anorganische Chemie.* 6. Auflage. Von W. HÜCKEL. XXI + 726 Seiten + 5 Tafeln + 1 farbige Spektraltafel. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1955. Gebunden DM 18.–.

Werkstoffbegriffe. Von H. CHRISTEN. 4. Auflage. 260 Seiten. Verlag Huber, Frauenfeld 1955. Gebunden Fr. 11.25.

Kalium-Symposium 1954. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut, Bern 1955. Gebunden Fr. 15.–.

Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde, II. Teil: *Pflanzenernährung.* 3. Auflage. Von F. SCHEFFER und E. WELTE. XI + 240 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1955. Gebunden DM 23.50, broschiert DM 21.–.

Water Supply and Waste-Water Disposal. Von G. M. FAIR und J. C. GEYER. XII + 973 Seiten + 1 Tabelle. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 15.00.

Solubilization and Related Phenomena. Von MARY EVELYN LAING MCBAIN und E. HUTCHINSON. Physical Chemistry, Vol. V. XV + 259 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden $ 7.00.

Les gaz inertes – L'hydrogène – Les halogènes. Von P. LAFFITTE und H. BRUSSET. 396 Seiten. Masson & Cie., Paris 1955. Gebunden 4200 fr., broschiert 3600 fr.

Abstracts of the Literature on Semiconducting and Luminescent Materials and Their Applications. 1953 Issue. Gesammelt vom Battelle Memorial Institute. X + 169 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Geheftet $ 5.00.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nummer 44: *Thorium und Isotope.* XV + 406 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Broschiert DM 227.–, gebunden DM 232.–.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nummer 60: *Kupfer*, Teil A, Lieferung 1. XVI + 710 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1955, Broschiert DM 387.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Im ersten Vierteljahr 1955 haben die Ausfuhren chemischer Erzeugnisse folgende Ziffern erreicht:

Warengruppe	in 1000 Franken
Pharmazeutika	99037
Synthetische Riechstoffe	10195
Chemikalien zu gewerblichem Gebrauch	36158
Teerfarben und Indigo	76088
Total	221478

Die Exporte unserer Industrie haben in den ersten drei Monaten 1955 gegenüber dem gleichen Zeitraum des Vorjahres eine Steigerung um etwa 30 Millionen Franken erfahren. An dieser Zunahme sind sowohl Farben, Pharmazeutika, Riechstoffe wie auch die vielgestaltige Gruppe der Chemikalien zu gewerblichem Gebrauch beteiligt. Bedenkt man, daß auch im ersten Vierteljahr 1954 die Lieferungen nach dem Ausland sehr bedeutend waren, so sind die oben wiedergegebenen Zahlen besonders eindrücklich.

Die fortschreitende Stabilisierung und Liberalisierung des innereuropäischen Warenverkehrs haben u. a. zur Folge, daß die Handelsabkommen, die die Schweiz mit ihren westeuropäischen Wirtschaftspartnern abgeschlossen hat, vielfach nicht mehr so rasch wie noch vor wenigen Jahren revidiert werden müssen. Während früher diese Abkommen häufig schon nach wenigen Monaten überprüfungsbedürftig wurden, muß heute nur noch selten mit einem Land mehr als einmal pro Jahr verhandelt werden, wobei sich solche Verhandlungen oft auf einen kurzen diplomatischen Briefwechsel beschränken, mit dem die Verlängerung der in Frage stehenden Vereinbarung beschlossen wird. Diese spürbare Beruhigung auf einem Teil des bilateralen Sektors der Handelspolitik macht Kräfte frei für andere Aufgaben, so zum Beispiel für eine intensivere Bearbeitung der Fragen, die sich im Verkehr mit Südamerika stellen. Ganz besonders eingehend wird sich unsere Handelspolitik nun auch mit den Problemen von weittragendster Bedeutung, die sich auf multilateralem Boden ergeben, beschäftigen müssen. Im Vordergrund steht hier die Frage des Beitrittes der Schweiz zum GATT. Da sich im Schoße dieser Organisation die Tendenz immer mehr verstärkt, die Nichtmitglieder von den Zollkonzessionen, die sich die Mitgliedstaaten gegenseitig gewähren, auszuschließen, könnte das Abseitsstehen für unser mit der Weltwirtschaft aufs engste verbundene Land vielleicht gefährliche Folgen haben. Deshalb lassen sich immer mehr Stimmen hören, die für die aktive Mitarbeit der Schweiz im GATT eintreten. Es kann wohl damit gerechnet werden, daß unsere Behörden den Entscheid in dieser Frage noch im laufenden Jahr treffen werden.

Am 31. März 1955 ist das Abkommen mit Frankreich über den Warenverkehr abgelaufen. Da es nicht möglich war, rechtzeitig Verhandlungen aufzunehmen, wurde dieser Vertrag um drei Monate verlängert. Die Besprechungen werden nun voraussichtlich anfangs Mai beginnen. In Anbetracht der Verbesserungen der französischen Zahlungsbilanz soll versucht werden, nun endlich auch mit unserem westlichen Nachbarland wieder ein langfristiges Abkommen zu treffen, das für die weitere Entwicklung des schweizerisch-französischen Wirtschaftsverkehrs von großem Vorteil wäre. Bis jetzt waren nämlich zahlreiche schweizerische Exporteure nicht in der Lage, die sich in Frankreich ergebenden kommerziellen Möglichkeiten auszunützen, weil nicht mit der regelmäßigen Zuteilung von Einfuhrlizenzen gerechnet werden konnte.

In finnisch-schweizerischen Besprechungen vom Monat März wurde vor allem erreicht, daß Finnland für gewisse Erzeugnisse, insbesondere Maschinen und bestimmte chemische Produkte, vermehrt Einfuhrbewilligungen erteilt. Leider sind die Preise der finnischen Exportprodukte immer noch stark überhöht, so daß die schweizerischen Importe im Interesse einer genügenden Clearing-Alimentierung weiterhin verbilligt werden müssen mit Mitteln, die unsere Exporteure durch eine Abgabe auf ihren Lieferungen nach Finnland aufzubringen haben.

Wie mit andern lateinamerikanischen Staaten wurde kürzlich nun auch mit Guatemala ein Meistbegünstigungsabkommen getroffen. Die Meistbegünstigung bezieht sich insbesondere auf die Zölle, womit die Gefahr beseitigt wird, daß Guatemala die schweizerischen Waren stärker belastet als Importe aus andern Ländern.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Saure Monoazofarbstoffe

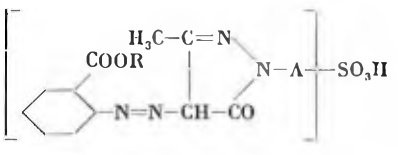
Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

301817 (51). Vinylsulfonfarbstoff. Kupplung der Diazoverbindung des Schwefelsäureesters aus 1-Amino-2-methoxyphenyl-5-β-oxäthylsulfon mit 1-(6'-Chlor-2'-methyl-4'-sulfo-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon und Behandlung mit Alkali. Auf Wolle echte Gelbtöne.

J. R. Geigy AG, Basel:

304042 (52). Aus 1-Diazo-8-oxynaphtalin-3,6- oder -4,6-disulfonsäuren mit Dibenzylaminobenzolverbindungen. Naßechte Färbungen auf Wolle und Polyamiden.

304387 (52). Farbstoffe der Formel



R = aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 8–12 C, A = Benzol- oder Naphtalinrest. – Licht- und chlorechte Töne auf Wolle.

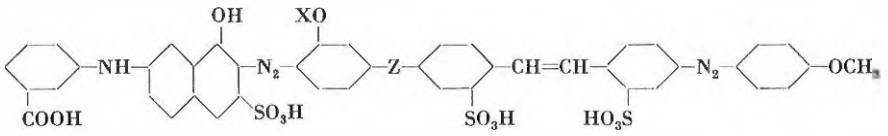
304391 (52). Kupplung von 4-Diazostilben-2-sulfonsäure mit 1-Amino-3-methoxy-4-methylbenzol und Oxydation zur Triazolverbindung. Auf Baumwolle blaustichige Weißtönung.

2. *Dis- und Polyazofarbstoffe*

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

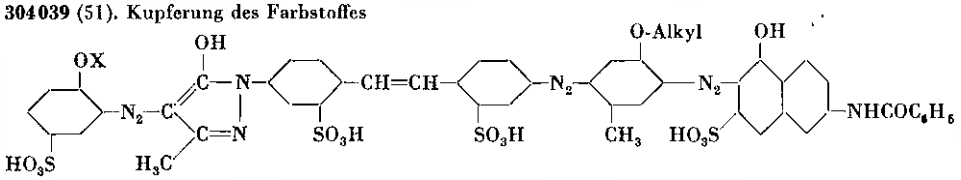
302156 (P 51). Kupplung von Diazoverbindungen mit 1-Amino-3-glykolylaminobenzol und Behandlung mit Phosgen. Auf Wolle gut ätzbare Gelbtöne.

303282 (51). Kupferung des Farbstoffes



Z bedeutet Azo oder Azoxy. Echte Khakitöne.

304039 (51). Kupferung des Farbstoffes



304043 (P 51). Kupplung von diazotierten Amino-monoazoverbindungen mit 2-(4'-Aminobenzoylamino)-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure, weiterdiazotieren und kuppeln mit 2-Amino-5-oxynaphtalin-1,7-disulfonsäure. Entwicklungsfarbstoff für Baumwolle.

Východočeské chemické závody, Pardubice:

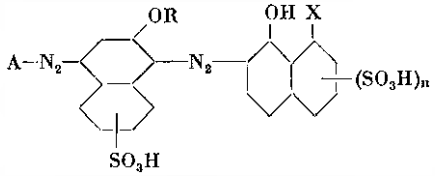
302542 (P 50). Aus Diazopolyazofarbstoffen und Komponenten. Kupplung in Gegenwart löslicher Salze aromatischer Sulfonsäuren als Dispersionsmittel.

Sandoz AG, Basel:

302543 (52). Kondensation von 2 Mol einer Aminoazoverbindung mit 1 Mol eines Dicarbonsäuredihalogenides, z. B. eines Fumar- oder Maleinsäuredihalogenides. Auf Baumwolle echte Gelb-, Rot- und Brauntöne.

J. R. Geigy AG, Basel:

302911 (51). Disazofarbstoffe der Formel



A = Rest eines diazotierten Aminophenyläthers; X = OH oder NH_2; n = 1 oder 2. – Als Blaukomponente für Farbfilme geeignet.

Ciba AG, Basel:

303281 (51). 4-Amino-4'-chlorstilben-2,2'-disulfonsäure → 1-Amino-2-methoxynaphtalin-6-sulfonsäure → 1-Benzoylamino-8-naphtol-3,6-disulfonsäure. Auf Baumwolle ätzbare, reine grüne Töne.

304390 (51). Aus 3,3'-Tetrazo-2,4,2',4'-tetramethyl-diphenylmethan und 1-(2'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon-5'-sulfonsäure. Gelbe Töne auf Wolle.

3. *Metallhaltige und metallisierbare Farbstoffe*

a) Für Baumwolle

Sandoz AG, Basel:

301444 (51). Kupplung einer Diazobenzol- oder Diazonaphtalincarbonsäure mit einem Acetoacetylamino-diphenylderivat, Diazotierung und Kupplung mit einem Amin, Weiterdiazotierung und Kupplung mit einem Naphtol und Metallisierung.

301446 (52). Kupplung von Fumarsäure-di-[5-oxy-7-sulfonaphtyl-(2)]-amid mit 2-Diazo-1-oxy-6-chlorbenzol-4-sulfonsäure und 2-Diazobenzol-1-carbonsäure und Kupferung. Echte bordeauxrote Töne.

304388 (52). Aus Fumarsäuredihalogenid und zwei Mol des Kupferkomplexes 1-Amino-2-oxynaphtalin-4-sulfonsäure → J-Säure. Blauviolette Töne.

Ciba AG, Basel:

302157 (51) Phosgenierung des Farbstoffes 2-Amino-1-oxybenzol-4-carbonsäurephenylamidsulfonsäure → 1-(4'-Aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon. Nachgekupfert echte Orangetöne.

worin X einen bei der Metallisierung abspaltbaren Rest bedeutet, unter Aufspaltung der Alkoxygruppen. Graue Töne.

304720 (52). Kupplung der Tetrazoverbindung des Diamins aus Cyanurchlorid und 4-Nitro-4'-amino-1,1'-stilben-2,2'-disulfonsäure mit 8-Oxychinolin. Nachgekupfert echte rötliche Töne.

b) Für Wolle

Sandoz AG, Basel:

300593 (51). Aus 1-Oxy-2-diazobenzolsulfonsäurephenylamid und einem Pyrazolon und Metallisierung. Für Wolle, Seide, Nylon und Leder.

301445 (52). Aus 2-Diazo-4-methylsulfonyl-4'-oxy-1,1' diphenylsulfon-3'-carbonsäure und 2-Amino-8-oxynaphtalin-6-sulfonsäure-(N-äthyl)-phenylamid. Nachchromiert echte blaurote Töne.

301815 (52). Aus 1-Diazo-2-oxy-4-chlorbenzol-6-sulfonsäure und 1-Acetylamino-8-naphtol. Nachchromiert echte Blautöne.

302155 (52). Aus 2-Diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäuremethylamid und 1-Carbo-*n*-propoxyamino-7-oxynaphtalin und Chromierung. Echte Grautöne.

302544 (52). Chromierung des Farbstoffes 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäuremethylamid → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsäuredimethylamid. Echte Orangetöne. Auch für Celluloseacetat geeignet.

303283 (52). 1-Oxy-2-amino-4-nitrobenzol → 1-Oxy-2-propionylamino-4-methylbenzol und Chromierung. Echte Brauntöne.

Ciba AG, Basel:

301439 (51). Aus 2 Mol des Farbstoffes 2-Aminobenzol-1-carbonsäure-5-sulfonsäuremethylamid → 1-(4'-Methylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon und 1 Atom Chrom. Gelbe Töne.

301440 (51). *Idem*, aus 5-Nitro-2-aminophenol → 1-Acetylamino-7-naphtol und Kobalt. Grünblaue Töne.

301441 (51). *Idem*, aus 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäuremethylamid → 1-(4'-Methylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon und Kobalt. Braungelbe Töne.

301442 (51). *Idem*, aus 2-Amino-1-oxybenzol-5-sulfonsäureamid → 5,8-Dichlor-1-naphtol und Kobalt. Echte Violettöne.

301811 (51). *Idem*, aus 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäureamid → Acetessigsäure-anilid und Kobalt. Echte goldgelbe Töne.

302153 (51). *Idem*, aus 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol- → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsäureamid und Kobalt. Braungelbe Töne.

302154 (51). *Idem*, aus 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäureamid → 1-*n*-Octyl-3-methyl-5-pyrazolon und Chrom. Echte Orangetöne, gutes Egalisiervermögen.

302541 (51). *Idem*, aus 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäuremethylamid → 2-Naphtol und Chrom. Echte braunviolette Töne.

303280 (51). *Idem*, aus 2-Amino-1-oxybenzol-4-methylsulfon → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und Kobalt. Echte braungelbe Töne.

304040 (51). *Idem*, aus 3-Amino-4-oxy-1,1'-diphenylsulfon → 2-Naphtol-6-sulfonsäureamid und Kobalt. Echte bordeaux Töne.

301816 (52). 6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-methylsulfon → 1-Phenylamino-8-oxynaphtalin-4-sulfonsäure. Nachchromiert echte Grüntöne.

303279 (51). 6-Nitro-4-acetylamino-2-amino-1-oxybenzol → 2,8-Dioxynaphtalin-6-sulfonsäure. Nachchromiert echte blaugrüne Töne.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

301812 (P 50). Aus diazotierten 4-Amino-2-oxybenzol-1-carbonsäuren oder ihren Abkömmlingen und beliebigen Azokomponenten. Chromiert echte dunkle Töne.

301813 (P 50). Aus 4-Amino-2-oxybenzol-1-carbonsäuren oder ihren Abkömmlingen und beliebigen Diazoverbindungen. Chromiert echte dunkle Töne.

J. R. Geigy AG, Basel:

304386 (52). Kobaltkomplexe von sauren, von wasserlöslichen Gruppen freien *o,o'*-Dioxyazofarbstoffen. Für Wolle und synthetische Fasern.

4. Für besondere Zwecke

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

301443 (P 50). Aus tetrazotierter 2,6-Diamino-1-chlorbenzol-4-sulfonsäure, 1 Mol 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure und 1 Mol 2-Naphtol. Echte Töne auf Leder.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

301814 (P 50). Azopigmente von weichem Korn. Man kuppelt in Gegenwart einer wässerigen Emulsion eines Öls. Für Lacke, Druckfarben und thermoplastische Massen.

Eastman Kodak Company, Rochester:

303284 (P 51). Diazotierung eines 2-Amino-5-nitrothiazols und Kupplung mit einem Amin der Benzolreihe. Echte blaue Töne auf Acetatseide.

J. R. Geigy AG, Basel:

304041 (52). Kupplung von tetrazotierten 1,4-Di-(4'-aminostyryl)-benzolverbindungen mit in o-Stellung zu einer Aminogruppe kuppelnden Aminen und Oxydation zu den Triazolen. Auf Baumwolle reine fluoreszierende Töne.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

304721 (P 51). Aus Diazoverbindungen und Abkömmlingen des 4-Oxy-6-aminopyrimidins. Je nach Zusammensetzung für Baumwolle, Wolle, Viscose, Kunstseide, Papier oder als Pigment. Echte klare Gelbtöne.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Saure Wollfarbstoffe

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

304722 (P 51). Behandlung von 1-Benzoylamino-4-*p'*-phenylanilidoanthrachinon mit sulfonierenden und oxydierenden Mitteln. Licht- und waschechte Brauntöne.

Sandoz AG, Basel:

304723 (52). Acylierung von 1-Amino-4-(4'-methylamino)-phenylaminoanthrachinon-2,2'-disulfonsäure. Blauer Egalisierfarbstoff.

2. Küpenfarbstoffe

a) Acylaminoanthrachinone

Ciba AG, Basel:

301819 (51). Aus 2 Mol 1,5-Diamino-anthrachinon und 1 Mol Terephtalsäuredichlorid und Benzoylierung. Auf Baumwolle echtes Gelb. Auch für Druck geeignet.

301820 (51). Acylierung von 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon mit Benzol-1-carbonsäure-4-sulfonsäuredichlorid und Umsetzung mit Dimethylamin.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

303286 (P 51). Aus 1,5-Diaminoanthrachinon und zwei Mol *m*-Fluorbenzoylhalogenid. Lichtechte Töne auf Cellulose.

American Cyanamid Company, New York:

304044 (P 51). 2-(2-Oxyphenyl)-4,6-di-(α-anthrachinonylamino)-sym. triazin aus der entsprechenden O-alkylverbindung durch Entalkylierung mit Halogenwasserstoff. Gelbgrüne Töne auf Wolle und Baumwolle.

b) Carbazole

Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt:

300594 (P 50). Behandlung von sekundären Aminen, die am N einen Anthrachinonylrest und einen Rest eines aus sechs kondensierten Benzolkernen bestehenden Ringsystems enthalten, mit Aluminiumchlorid und Thionylchlorid. Echte Töne auf Wolle.

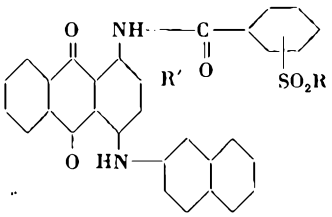
Ciba AG, Basel:

301818 (51). Carbazolringschluß im Anthrimid, erhalten aus 2-(2'-Chlorphenyl)-4-chlor-6,7-phtaloylchinazolin und 4-Amino-2,1-(N)-anthrachinonbenzolacridon und Weiterkondensieren mit 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon. Auf Baumwolle echte olivegrüne Töne.

303285 (51). Carbazolringschluß in 1,5-Trianthrimiden, die zwei ankondensierte Acridonringe aufweisen. Auf Baumwolle und Wolle echte Töne.

Allied Chemical & Dye Corporation, New York:

303287 (P 51). Carbazolringschluß in Verbindungen der Formel



unter gleichzeitiger Sulfierung. Auf Wolle, Seide und Nylon echte tiefbraune Töne. In der Formel bedeutet R einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen, R' Wasserstoff, Methyl, Halogen oder die Sulfogruppe.

c) Andere Ringsysteme

General Aniline & Film Corporation, New York:

301447 (P 50). Kondensation von Dibromdibenzanthron mit 1-Aminoanthrachinon in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Ringschluß. Auf Wolle graue bis schwarze Töne.

3. Andere Anthrachinonfarbstoffe

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

301821 (51). Kondensation von 1-Amino-2-methoxyphenyl-5-β-oxäthylsulfon mit 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure, Veresterung mit Schwefelsäure und Behandlung mit Alkali. Vinylsulfonfarbstoff. Auf Wolle und Polyamiden echte blaue Töne.

Eastman Kodak Company, Rochester:

302545 (P 50). 1,8-Dioxy-4-nitro-5-(*p*-oxyäthyl)-phenylaminoanthrachinone. Echte Töne auf Acetatseide.

American Cyanamid Company, New York:

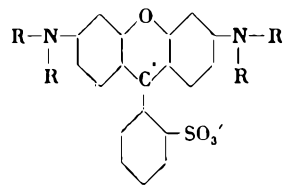
304392 (P 51). Schwefelsäureester von Leukoanthrachinonacridonen.

C. Andere Farbstoffe

1. Triphenylmethanfarbstoffe

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

302913 (P 50 und 51). Farbstoffe der Formel



R = aliphatische oder aromatische Reste. Auf Wolle und Seide echte rote und blaue Töne.

2. Phtalocyanine

General Aniline & Film Corporation, New York:

300595 (51). Nicht kristallisierendes und nicht ausflockendes Kupferphtalocyanin. Man erhitzt Kupferphtalocyanin in Abwesenheit von Wasser in Trichlorbenzol und in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 180°C. Für lagerfähige Lacke.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

302547 (P 51). Erhitzen von Phtalsäuredinitril, Schwefel und Kobaltsalzen. Aus der Küpe oder mit Natriumsulfid auf Natur- und Kunstfasern echte blaue Töne.

302915 (P 50). Erhitzen von Di-(chlormethyl)-kobaltphtalocyanin mit Dinatriumthioglykolat. Auf Baumwolle aus der Küpe echte Blautöne.

3. Polymethinfarbstoffe

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

302546 (P 50). Aus 2 Mol N-Alkyl-2-(ω-anilovinyl)-pyrrolidin und 1 Mol eines aromatischen Diamins. Sensibilisierungsfarbstoffe.

4. Schwefelfarbstoffe

Southern Dyestuff Corporation, Charlotte:

303288 (P 52). Schwefelung einer N-haltigen Verbindung, deren N einerseits an einen aromatischen Ring, anderseits an einen Benzolring, der in *p*-Stellung durch -OH oder =O substituiert ist, gebunden ist. Man arbeitet in Gegenwart eines Salzes einer aromatischen Sulfonsäure.

Pigmente, Luminophore

Aluminium Laboratories Ltd., Montreal:

300948 (P 50). Aluminiumpigment, das keine Tendenz zur Ausbreitung aufweist. Enthält besondere Zusätze.

Titan Company Inc., New York:

300949 (P 50). Tetragonale Einzelkristalle aus Titandioxyd. Aus Titantetrachlorid und Sauerstoff bei 900 bis 1100°C.

Auergesellschaft AG, Berlin:

302548 (P 51). Erhitzen eines Gemisches von Blei- und Bariumsulfat auf 900°C. Für Röntgenverstärkerfolien.

General Aniline & Film Corporation, New York:

302914 (P 50). Nicht kristallisierendes, nicht ausflockendes Kupferphtalocyanin, durch Erhitzen von Kupferphtalocyanin in einer Metallchloridschmelze. Verwendbar als Lackpigment.

Kunstseide

Deutsche Edelstahlwerke AG, Krefeld:

300539 (P 50). Spinndüse, insbesondere zum Spinnen von Polyamid- und Acetatfasern, hergestellt aus Stahl mit bis 0,3 % C und 21 bis 32 % Cr.

Alexander Smith, Inc., Yonkers:

300540 (53). Gekräuselte Fasern. Die noch nicht erhärteten Fäden werden einer zusammengepreßten Masse vorangehender Fadenlängen zugeführt, so daß sie sich kräuseln, worauf sie zur Fixierung erhitzt werden.

American Cyanamid Company, New York:

300886 (P 50). Behandlung von Acrylnitrilpolymeren zwecks Verhinderung der Verfärbung in der Wärme, in noch gequollenem Zustand mit einer verdünnten Säure bei höherer Temperatur.

The Chemstrand Corporation, Wilmington:

300887 und **300888** (P 50). Lösung eines Acrylnitrilmischpolymers in einem organischen Lösemittel, enthaltend noch ein anorganisches Salz eines Amins, beziehungsweise ein Salz eines Alkali- oder Erdalkalimetalles.

304352 (P 50). Acrylnitrilpolymerisatlösung, enthaltend eine einbasische anorganische Säure zwecks Herabsetzung der Viskosität.

304354 (P 51). Fäden und Filme aus Polymerisaten.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

301400 (P 51 und 52). Verfahren zum Schmelzspinnen von synthetischem organischem Material und Vorrichtung dazu.

303631 (P 50). Fäden durch Koagulieren einer Proteinlösung und Nachbehandeln mit Bädern besonderer Zusammensetzung.

The Chemstrand Corporation, Decatur:

301401 (P 50). Färbbares Gemisch aus Polyacrylnitril und Poly-N-vinylimidazol.

303995 (P 51). Einem Copolymerisat aus Vinylchlorid und Acrylnitril wird vor dem Verspinnen 2 bis 35 % einer mehrkernigen Vinylverbindung zugemischt. Gibt Fasern von besseren Eigenschaften.

304355 (P 51). Spinnmasse durch Mischen von Vinylchlorid-Acrylnitril-Copolymerisat mit Polyacrylnitril.

304678 (51). Fasern aus einem Mischpolymer aus Acrylnitril und einem Ester einer mit Halogen substituierten aliphatischen Monocarbonsäure und einem die Gruppe $CH_2=C<$ enthaltenden Alkohol.

304679 (51). *Idem*, mit dem Unterschied, daß ein mit Ammoniak oder einem Amin umgesetztes Mischpolymer verwendet wird.

American Patents Corporation, Panama:

301758 (51). Fäden aus Protein, durch Behandlung der noch nassen Gebilde mit einem langkettigen Kohlenwasserstoff mit mindestens einer Doppelbindung, als Härter.

302491 (51). Viscosefäden. Dem Material wird spätestens vor dem Trocknen der Fäden eine Substanz mit einer langen Kohlenwasserstoffkette und mindestens einer Doppelbindung einverleibt.

Monsanto Chemical Company, Saint Louis:

301759 (51). Homogenes Gemisch eines zu mindestens 75 % aus Acrylnitril aufgebauten Polymers und von N,N-Dimethylacetamid.

The Chemstrand Corporation, Philadelphia:

302490 (P 50). Polymergemisch. Durch Vermischen einer sauer reagierenden Polyacrylnitrildispersion und einer alkalisch reagierenden Dispersion eines Polymers eines Vinylamins.

Société Rhodiaceta, Paris:

302492 (P 52). Verspinnen einer Lösung von Polyacrylnitril in einem hochsiedenden Lösungsmittel, bei bestimmten Konzentrationen.

303630 (P 51). Spinndüse aus Metall mit mindestens zwei koaxialen Teilen, wovon der eine zylindrisch und der andere kegelförmig ist.

303994 (P 51). Lichtwiderstandsfähige, matte Fasern aus Superpolyamiden. Sie enthalten Kupfer- und Manganverbindungen zugleich.

Phrix-Werke AG, Hamburg:

303233 (P 51). Mehrstufige Verstreckung von Polyacrylnitrilfäden, wobei die erste Stufe am frisch gesponnenen, die zweite am verfestigten Faden erfolgt.

304351 (P 50). Fäden aus N-freien Chemiefasern mit erhöhtem Anfärbevermögen mit sauren Farbstoffen. Der noch hochgequollenen Fasersubstanz werden Animalisierungsmittel verschiedener Molekülgröße einverleibt.

Industrial Rayon Corporation, Cleveland:

303234 (P 50). Verspinnen einer Äthylencarbonat enthaltenden Spinnlösung von Polymerisaten des Acrylnitrils in ein Dipropylenglykol enthaltendes Koaguliermedium.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

303629 (P 51). Herstellung von Kunstseide. Je zwei benachbarte Fäden einer Schar werden unter verschiedenen Winkeln aus einem Nachbehandlungsbad herausgeführt.

Spinnfaser AG, Kassel-Bettenhausen:

304350 (P 51). Zellwollfaser. Frisch gesponnene Fäden werden geschnitten und die Schnitzel mit einem Luftstrom über ein schräges, mit Flüssigkeit bespültes Leitblech verteilt und der Nachbehandlung zugeführt.

Dr. Paul Halbig, Freiburg:

304353 (51). Fäden aus Polyacrylnitril, durch Verspinnen einer Lösung in Salpetersäure.

E. MEYER

Informations Informationen Notizie

XXVIII. Internationaler Kongreß für Industrielle Chemie Die diesjährige Tagung findet vom 23. bis 31. Oktober 1955 in Madrid statt.

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

CHIMIA

Volumen 9 Fasc. 6 1955 125 – 148

Anwendung der Ionenaustauscher in der Technik*

Von Dr. H. Hoek und Dr. E. Sailer

in Firma Theodor Christ, Basel

1. Verfahren des Ionenaustausches

Grundsätzlich unterscheiden sich die Ionenaustauschverfahren, wie sie zurzeit in der industriellen Technik angewandt werden, nicht von den Anwendungsprinzipien im Laboratorium. Drei Verfahren sind heute in der Ionenaustauschtechnik von besonderer Bedeutung:

Batch-Verfahren
Säulenverfahren
Membranverfahren

Die wesentlichen Gesichtspunkte dieser drei Arbeitsweisen seien im folgenden erläutert.

1.1. «Batch»-Verfahren

Das körnige Ionenaustauscherharz wird, eventuell nach geeigneter Vorbehandlung, mit der Lösung so lange durchgeschüttelt, bis sich der Gleichgewichtszustand zwischen den an den Harzrest gebundenen austauschbaren Ionen und den Ionen der Lösung hergestellt hat. Dieses Gleichgewicht läßt sich in vielen Fällen rechnerisch erfassen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Harz abfiltriert, ausgewaschen und meist in einer speziellen Apparatur für den nächsten Ansatz regeneriert. Bis zu welchem Ausmaß die Ionen der Lösung durch die an das Harz gebundenen Ionen ersetzt werden, hängt von der Selektivität des Harzes unter den Gleichgewichtsbedingungen ab. Ist sie nicht sehr günstig, läßt sich nur ein kleiner Teil der gelösten Ionen gegen diejenigen des Harzes austauschen.

Das *Batch*-Verfahren bietet gegenüber anderen Verfahren vor allem dort Vorteile, wo Reaktionen im geschlossenen System abgewickelt werden müssen und ein Zufluß von neuer Substanz durch das Harz aus technischen Gründen nicht möglich ist. Das *Batch*-Verfahren wird also z. B. dann angewendet, wenn die Ionenaustauscher katalytisch wirken sollen.

In der Technik wird meistens ein anderes Ziel angestrebt, nämlich der vollständige Austausch eines Ions gegen ein anderes, und zwar bei möglichst guter Ausnützung der Regeneriermittel. Hierfür ist das nachstehend beschriebene Säulenverfahren am zweckmäßigsten.

1.2. Säulenverfahren

Man unterscheidet prinzipiell das *kontinuierlich* arbeitende und das *diskontinuierlich* arbeitende Säulenverfahren. Die Arbeitsweise des letzteren ist wie folgt:

Die zu behandelnde Flüssigkeit durchläuft eine mit Austauschermaterial gefüllte Säule, meist von oben nach unten. Der durch das Säulenverfahren erzielte Effekt ist demjenigen vergleichbar, der durch viele wiederholte Operationen nach dem *Batch*-Verfahren erreicht wird. Die oberste Schicht des Austauschermaterials wird beim Säulenverfahren stets mit frischer, unbehandelter Elektrolytlösung in Kontakt gebracht. Die tieferen, unerschöpften Schichten haben nur noch diejenigen Mengen an Elektrolyt aufzunehmen, die von den oberen Austauscherschichten nicht aufgenommen worden sind. Die Erschöpfung geht von oben nach unter weiter, bis der Durchbruch der aufzunehmenden Ionen im Auslauf erfolgt.

Wenn man sich vorstellt, daß das Säulenverfahren aus vielen hintereinandergeschalteten *Batch*-Operationen besteht, und voraussetzt, daß in jedem *batch* das Verhältnis der vom Austauscher aufgenommenen Ionen zu den in Lösung verbleibenden 1 : 1 ist, so entfernt die erste Operation 50% der ursprünglichen Ionen, die zweite die Hälfte der verbleibenden 50% = 25%, die dritte die Hälfte der jetzt noch verbliebenen 25% = 12,5%. Die auslaufende Lösung wird bei dieser Arbeitsweise praktisch frei von den im Einlauf enthaltenen Ionen, auch wenn das Reaktionsgleichgewicht ungünstig liegt.

Werden in der Praxis Säulenoperationen analytisch verfolgt, ist im Auslauf fast immer ein – allerdings sehr geringer – Prozentsatz des in die Säule einfließenden Ions festzustellen. Dieser kontinuierliche Durchbruch des aufzunehmenden Ions durch die Austauschersäule wird *leakage* genannt. Es ist Aufgabe des Technikers, durch geeignete Wahl der Betriebsbedingungen diesen kontinuierlichen Durchbruch des auszutauschenden Ions möglichst klein zu halten oder ganz zu unterbinden. Die *leakage* und die Durchbruchskapazität der Säule hängen im wesentlichen von folgenden Faktoren ab:

Regeneriermittelmenge
Lage des Gleichgewichts der Reaktion
Durchflußgeschwindigkeit
Schichthöhe des Austauschers
Teilchengröße des Austauschers

Ein praktisches Beispiel des Austausches eines Kations gegen ein anderes möge dies erläutern. Die zu behandelnde Lösung enthält Kationen A^+. Das zur Verfügung stehende Austauscherharz ist mit Kationen B^+ gesättigt.

* Vierter Vortrag, gehalten an der Ionenaustauscher-Tagung am 30. Oktober 1954 in Lausanne; s. auch *Chimia* 9 (1955) 49, 73, 97.

Wenn nun der Elektrolyt, welcher Kationen A^+ enthält, von oben nach unten durch die Austauschersäule fließt, wird A^+ vom Harz adsorbiert und B^+ daraus verdrängt. Die Lösung verarmt beim Durchfluß an A^+ und wird mit B^+ angereichert. Liegt das Reaktionsgleichgewicht günstig und ist die Säule genügend hoch, so wird der Auslauf nur B^+ enthalten. Die Säule sättigt sich nach und nach vollständig mit A^+. Arbeitet man weiter, so erscheint A^+ im Auslauf. Die Konzentration an A^+ nimmt im Auslauf zu, bis sie gleich groß ist wie im Einlauf. Diesen Zeitpunkt wird man in der Praxis nie abwarten, sondern die Säule außer Betrieb nehmen, wenn ein bestimmter *leakage*-Wert überschritten wird (Abb. 1).

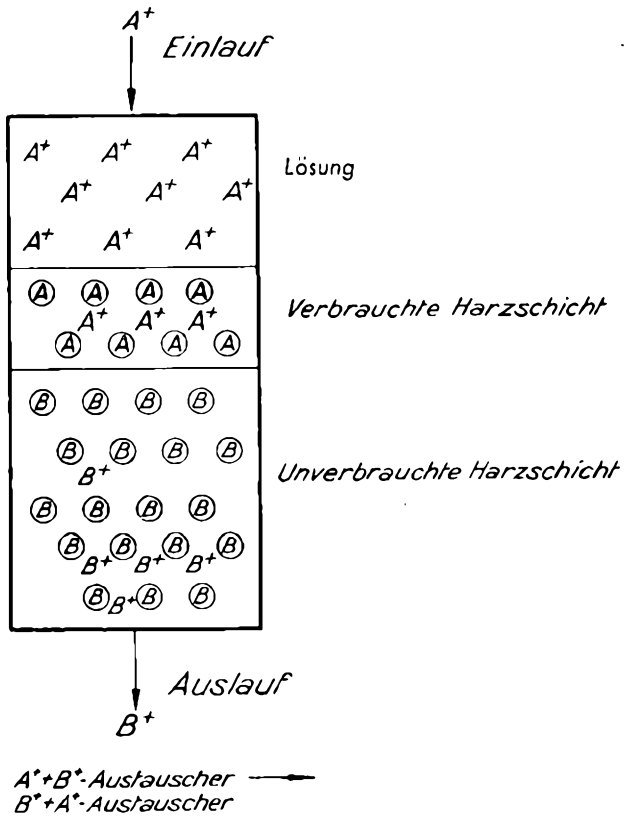


Abb. 1. Kationenaustausch im Säulenverfahren

Läßt man nun eine Elektrolyt-Lösung durch die Austauschersäule fließen, die Kationen B^+ in großem Überschuß zu den aufgenommenen Kationen A^+ enthält, so kehrt sich die Reaktion um. Die adsorbierten Kationen A^+ werden eliminiert und wieder durch B^+ ersetzt; die Säule wird regeneriert. Ein aus der Praxis bekanntes Beispiel ist die Aufnahme von Calcium und Magnesium, d. h. der Härtebildner des Wassers, durch einen Kationenaustauscher in der Na^+-Form und die Regeneration der mit Calcium und Magnesium gesättigten Säule mit NaCl-Lösung.

Der wichtigste Faktor, der die *leakage* entscheidend beeinflußt, ist der «Regeneriermittelspiegel», d. h. die pro Liter Harz angewendete Menge Regeneriermittel. Entgegen den theoretischen Studien, bei welchen man die Säulen meist mit einem großen Überschuß an Regeneriermittel behandelt, um nur eine Ionenart in der Säule zu haben, wendet man in der Praxis fast immer viel kleinere Regeneriermittelmengen an. Diese genügen nicht, um alle in der Säule befindlichen Ionen durch die Ionen des Regeneriermittels zu verdrängen. Man erhält eine Schicht von nichtregeneriertem Harz im unteren Teil der Säule. Wenn die Ionen am Harz nur locker gebunden sind oder leicht ausgetauscht werden, tritt *leakage* ein, verursacht durch die Verdrängung der in den unteren Schichten verbliebenen durch die in den oberen Schichten ausgetauschten Ionen. Die Höhe der *leakage* steht im umgekehrten Verhältnis zum Regeneriermittelspiegel. Die Höhe der zulässigen *leakage* spielt in der Technik eine äußerst wichtige Rolle, bestimmt sie doch durch die Höhe des Regeneriermittelverbrauches oft die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Eine andere Art des Ionenaustausches im Säulenverfahren ist das Verfahren mit beweglichem Austauscherbett, d. h. das *kontinuierliche* Gegenstromverfahren, bei dem sowohl das Harz als auch die zu behandelnde Lösung durch das System fließen. Abb. 2 zeigt dieses Verfahren.

Die Apparatur besteht aus drei Stufen. In der ersten fließt die zu behandelnde Lösung im Gegenstrom zum Harz durch eine Säule. Das mit den aus der Lösung aufgenommenen Ionen gesättigte Harz gelangt in die zweite Säule. Es durchläuft diese Säule ebenfalls im Gegenstrom zu der sie durchfließenden Regenerierlösung und wird dabei von den in der ersten Säule aufgenommenen Ionen befreit. In der dritten Säule wird es durch Waschwasser nach dem gleichen Prinzip von der überschüssigen Regenerierlösung sauber gespült. Das Harz macht einen steten Kreislauf in den drei Säulen durch. Die Vorteile dieser Anordnung liegen in der kontinuierlichen Arbeits-

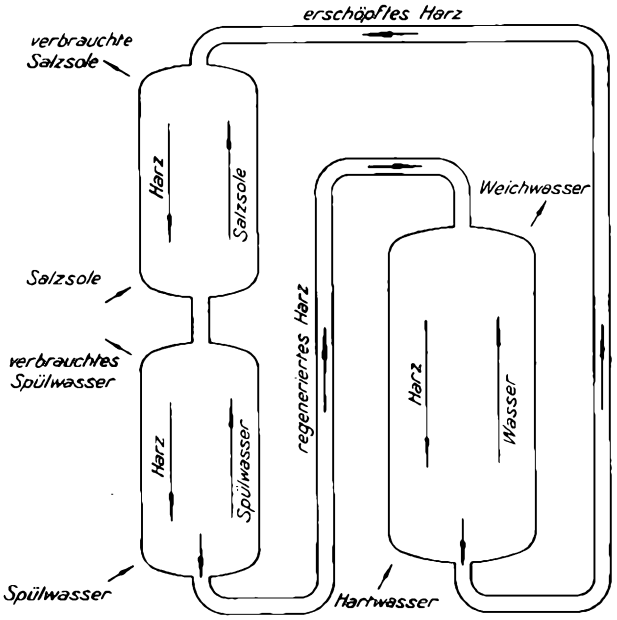


Abb. 2. Kontinuierliche Wasserenthärtung durch Ionenaustausch mit verschiebbarem Austauscherbett

weise und der gleichmäßigen Qualität des behandelten Produktes, wahrscheinlich aber nicht, wie angegeben wird, in geringeren Investitions- und Arbeitskosten. Die Regulierung der Geschwindigkeiten der Flüssigkeit und des Harzes bietet große technische Schwierigkeiten und bedarf teurer Einrichtungen. Es hängt von der verschiedenen Dichte des Harzes und der Flüssigkeit einerseits und den Strömungsgeschwindigkeiten andererseits ab, ob es möglich ist, die Gegenstrombewegnng zwischen Harz und Flüssigkeit aufrechtzuerhalten. Mechanischer Abrieb des Harzes, ungleichmäßige Verteilung des Harzes und der Flüssigkeit und «tote Räume» bieten große Schwierigkeiten. Es wird von verschiedenen Seiten an deren Überwindung gearbeitet. Es ist eine offene Frage, wie weit das kontinuierliche Säulenverfahren das diskontinuierliche Verfahren ersetzen wird[1].

1.3. Membranverfahren

Ionenaustauschende Membranen haben in der Technik von sich reden gemacht. Sie werden im Laboratorium seit einigen Jahren geprüft, aber erst seit kurzem kann man größere Membranen herstellen, die sich für halbtechnische Anlagen eignen.

Abb. 3 zeigt eine kationenaustauschende Membrane. Sie besitzt eine poröse Struktur. Auf ihrer inneren und äußeren Oberfläche befinden sich negativ geladene Gruppen. Erzeugt man ein Potentialgefälle auf beiden Seiten der Membrane, so ist es den auf der einen Seite der Membrane befindlichen Kationen möglich, die Membrane in Richtung der Kathode zu passieren, während die Anionen dazu nicht in der Lage sind. Bringt man eine Elektrolytlösung in eine ringförmige, kationenaustauschende Membrane oder zwischen eine kationen- und eine anionenaustauschende Membrane, so kann man sie beliebig an den darin befindlichen Kationen oder Anionen verarmen.

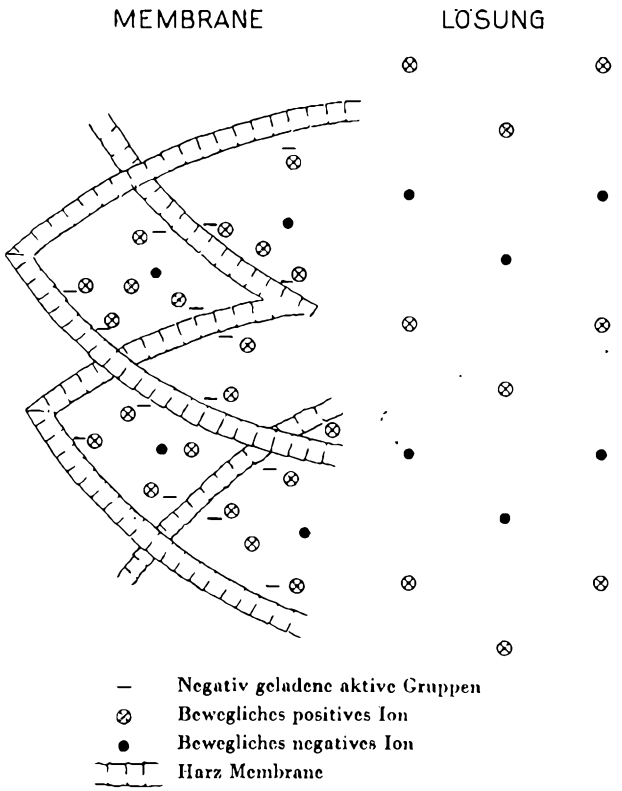


Abb. 3. Vereinfachtes Modell einer kationenaustauschenden Membrane

In den USA ist vor einiger Zeit eine mobile Versuchsanlage gebaut worden, welche in der Lage sein soll, einige tausend Liter Brackwasser pro Stunde (Salzgehalt etwa 2–3 g/l) bis auf einen Restsalzgehalt von 300 mg/l zu entsalzen.

Das Verfahren ist sehr interessant und wird zweifellos zu einem späteren Zeitpunkt ausgedehnte praktische Anwendung finden[2–9].

2. Praktische Anwendung des Ionenaustausches

Der Ionenaustausch stellt heute bereits ein unentbehrliches Hilfsmittel vieler Gebiete der Technik dar. Die Wasseraufbereitung nimmt kommerziell immer noch den größten Raum ein. Da an ihrem Beispiel einige technische Grundlagen gut erläutert werden können, soll sie zuerst besprochen werden.

2.1. Wasserenthärtung

Der Austausch von Calcium- und Magnesiumionen gegen Natriumionen – die Enthärtung von Wasser – stellt die erste praktische Anwendung des Ionenaustausches dar. Die heute übliche Form eines Wasserenthärtungsapparates zeigt Abb. 4. Das zu behandelnde Rohwasser durchfließt die Apparatur von oben nach unten. Der Betrieb wird unterbrochen, sobald das im Apparat befindliche Austauschermaterial mit Calcium und Magnesium gesättigt ist. Es folgt eine Rückspülung mit Wasser von unten nach oben. Dabei erfährt das Austauschermaterial eine Auflockerung, damit es für den anschließenden Durchgang des Regeneriermittels überall den gleichen Widerstand bietet. Außerdem werden abfiltrierte Schmutzstoffe entfernt. Die Regeneriermittellösung leitet man von oben nach unten durch die Austauscherschicht. Das Einbringen des Regeneriermittels kann durch Pumpen, Injektoren oder Schleusen erfolgen (bei der abgebildeten Anlage durch eine Schleuse).

Früher waren nur Austauschermaterialien auf Silikat-, später auch auf Kohlebasis bekannt.

[1] W. A. Selke und H. Bliss, *Chem. Eng. Progr. 47* (1951) 529–33.

[2] R. Schlogl, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 195–201.

[3] T. Westermark, *Acta Chem. Scand.* 6 (1952) 1194–9.

[4] G. Bodamer, U.S. Pat. 2681319, 2681320 (June 15, 1954).

[5] R. E. Briggs, *ibid.* 2681885 (June 22, 1954).

[6] W. Juda, U.S. Pat. 2660558 (Nov. 24, 1953).

[7] T. R. Kressman, *Ind. Chemist 30* (1954) 99–101.

[8] K. J. Spiegler, *J. Elektrochem. Soc. 100* (1953) 303C–16C.

[9] S. Wiechers und C. Van Hoek, U.S. Pat. 2676144 (April 20, 1954).

Durch die neuen Hochleistungsaustauscher auf Polystyrolbasis hat die Wasserenthärtung einen neuen Impuls erfahren. Sie brachten:

a) höhere Kapazitäten der Austauscher und bessere Regeneriermittelausbeute,
b) größere Reaktionsgeschwindigkeit,
c) längere Lebensdauer der Austauscher.

Man regeneriert Wasserenthärtungsanlagen normalerweise mit weniger Regeneriermittel als für die vollständige Verdrängung der aufgenommenen Ionen nötig ist, und nützt nur einen bestimmten Prozentsatz der totalen Kapazität des Harzes aus. Bei der Berechnung von Wasserenthärtungsanlagen wählt man die günstigste Arbeitskapazität des verfügbaren Austauschers im Verhältnis zum Regeneriermittelverbrauch. Beim Ca^{++}–Na^{+}-Austausch sind theoretisch für die Regeneration pro 1°fr. = 10 g $CaCO_3/m^3$ Wasser 11,6 g NaCl erforderlich. Ältere Austauscher mußten, um praktisch vernünftige Arbeitskapazitäten zu erreichen, mit etwa 300% der Theorie regeneriert werden = etwa 35–40 g $NaCl/m^3$ und 1°fr. Für Polystyrolaustauscher, z. B. Amberlite IR-120, sind nur noch Mengen von 15–20 g $NaCl/m^3$ und 1°fr. erforderlich = etwa 130–150% der Theorie. Die Salzersparnis pro m^3 Weichwasser von 20°fr. Härte beträgt also etwa 400–500 g/m^3. Bei einem Preis von 15 Rp. pro kg Salz macht dies etwa 6–7 Rp. pro m^3 Weichwasser aus[10–19].

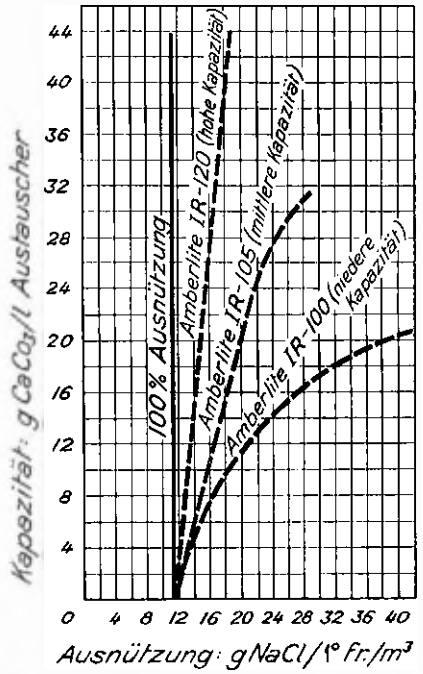


Abb. 5. Kapazitäten diverser Kunstharzaustauscher

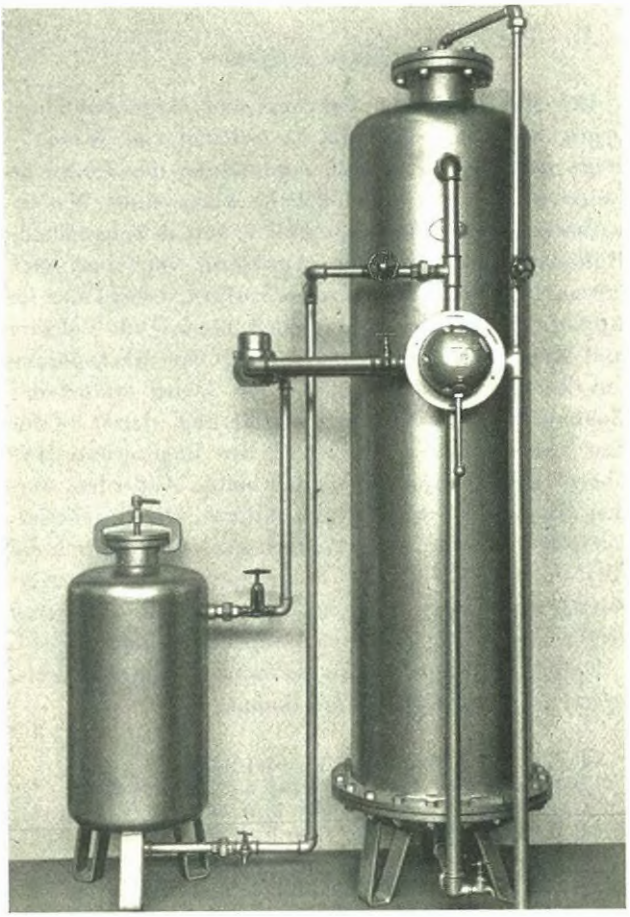


Abb. 4. Basenaustauscher für Wasseraufbereitung

Die Lebensdauer eines Austauscherharzes hängt von seinem mechanischen und chemischen Verschleiß ab. Der mechanische Verschleiß besteht hauptsächlich im Abrieb des Austauscherkorns bei der Rückspülung. Viele moderne Austauscher haben Kugelform, wodurch der Abrieb sehr klein wird. Bei einem Polystyrolaustauscher, wie er heute bei der Wasserenthärtung Verwendung findet, beträgt der Abrieb weniger als 3% pro 1000 Regenerationen. Der chemische Verschleiß von Kationenaustauschern auf Polystyrolbasis ist sehr gering. In der Praxis spielen neben dem mechanischen Harzverschleiß die Verunreinigungen des Austauscherbetts durch organische Substanzen unter Umständen eine wesentliche Rolle. Klar filtriertes Wasser ist die Voraussetzung für einen störungsfreien und wirtschaftlichen Betrieb von Wasserenthärtungsanlagen.

2.2. Wasserentsalzung

Wenn man die Kationen und die Anionen durch Ionenaustausch aus dem Wasser entfernt, so erhält man ein destillatähnliches Produkt. Die herkömmliche Me-

[10] H. B. Gustafson, *Ind. Eng. Chem. 41* (1949) 464–6.
[11] V. J. Calise, paper presented October 18, 1949.
[12] J. W. Fitzpatrick, *Power Eng. 57* (1953) 70–3.
[13] J. Thompson, *Laundry Age* 59.63 (Sept. 1952), 62–65 (Oct. 1952).
[14] L. Wirth jun., *South. Pulp Paper Manufacturer 14* (1951) 14–8.
[15] L. F. Wirth jun. und W. S. Butler, *Power 95* (1951) 110–3 und 174–5.
[16] V. J. Calise, *Power Eng. 54* (1950) 54–9.
[17] C. H. Page und J. F. Wantz, *Power 94* (1950) 104–6.
[18] H. Larson, *J. Amer. Water Works Ass. 45* (1953) 557–61.
[19] P. Brindisi, *Power 86–87* (1952) 216–8.

thode der Wasserentsalzung benützt zwei hintereinandergeschaltete, mit Austauschermaterial gefüllte Säulen, deren erste einen Kationenaustauscher und deren zweite einen Anionenaustauscher enthält. Auf Abb. 6 ist eine Anlage dargestellt, welche mit einem stark sauren Kationenaustauscher und einem schwach basischen Anionenaustauscher arbeitet. Der stark saure Kationenaustauscher nimmt sämtliche im Wasser enthaltene Kationen, im wesentlichen also Ca^{++}-, Mg^{++}- und Na^{+}-Ionen, auf. Das diesen Austauscher verlassende Wasser enthält die ursprünglich darin enthaltenen Salze als freie Säuren. Es sind also die Bicarbonate in freie Kohlensäure, die Sulfate in Schwefelsäure und die Chloride in Salzsäure umgewandelt worden. Das aus dem Kationenaustauscher auslaufende Wasser gelangt von dort in die zweite Säule, welche den *schwach basischen* Austauscher enthält. Dieser ist in der Lage, freie Mineralsäure aufzunehmen, nicht jedoch Kohlen- und Kieselsäure. Ein nach dieser Methode entsalztes Wasser wird im Durchschnitt noch einen Restionengehalt von etwa 5 mg/l besitzen, abgesehen von der durch den Anionenaustauscher nicht aufgenommenen Kiesel- und Kohlensäure. Die Kohlensäure kann durch Verrieselung über einen Kohlensäure-Entfernungsturm ausgetrieben werden, falls dies notwendig ist.

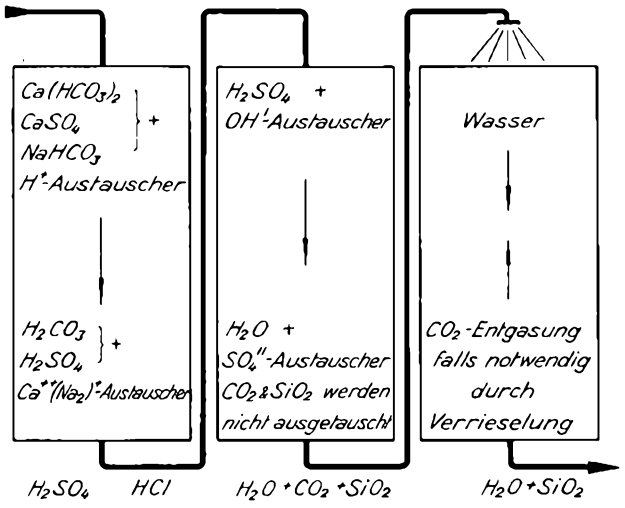


Abb. 6. Zweisäulenentsalzung I. Stark saurer Kationenaustauscher, schwach basischer Anionenaustauscher. Erreichbare Reinheit: Restionengehalt etwa 5 mg/l (abgesehen von SiO_2 und CO_2)

Vor etwa vier Jahren erschienen *stark basische* Anionenaustauscher auf dem Markt. Sie können nicht nur freie Mineralsäuren aufnehmen, sondern auch Kohlen- und Kieselsäure. Durch Füllung der zweiten Austauschersäule mit einem stark basischen Austauscher anstelle eines schwach basischen läßt sich ein Wasser wesentlich größerer Reinheit erzielen. Es können Restsalzgehalte von 1–2 mg/l erreicht werden. Trotzdem es mit Hilfe des Ionenaustausches gelingt, ein kohlensäurefreies Wasser zu erzeugen, wird man in der Technik die Entfernung der Kohlensäure nicht durch Ionenaustausch vornehmen, wenn sehr große Wassermengen zu entsalzen sind. Man wird vielmehr, wie auf Abb. 7 dargestellt, das Wasser nach seinem Durchgang durch den Kationenaustauscher über einen Kohlensäure-Entfernungsturm schicken. Eine Pumpe fördert das von der Kohlensäure befreite Wasser auf die Säule mit stark basischem Anionenaustauscher. Die Eliminierung der Kohlensäure vor dem Anionenaustauscher vermeidet die zusätzliche Beladung mit Kohlensäure. Die Regeneration des Anionenaustauschers erfordert also viel geringere Regeneriermittelmengen. Der Preis des entsalzten Wassers erfährt dadurch eine Verminderung. Der zusätzliche Aufwand für den Bau eines Kohlensäure-Entfernungsturmes lohnt sich meist nur für größere Anlagen mit Stundenleistungen, die über 5–10 m^3 liegen.

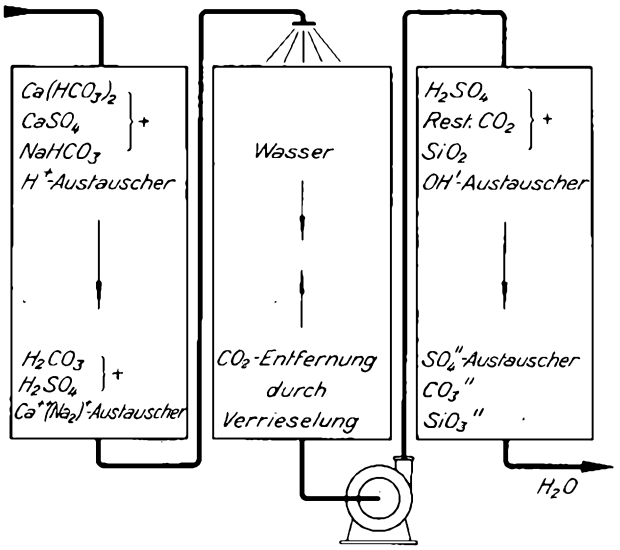


Abb. 7. Zweisäulenentsalzung II. Stark saurer Kationenaustauscher und stark basischer Anionenaustauscher. Erreichbare Reinheit: Restionengehalt etwa 1–2 mg/l (kohlen- und kieselsäurefrei)

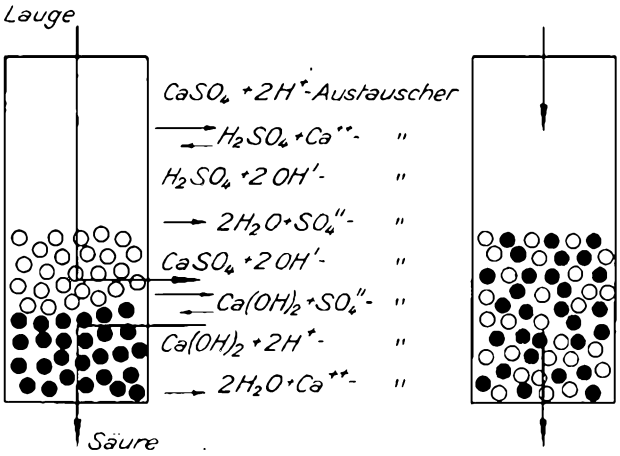


Abb. 8. Mischbettenentsalzung. In Regeneration: Austauscher getrennt; im Betrieb: Austauscher gemischt. Erreichbare Reinheiten: Restionengehalt unter 0,1 mg/l (SiO_2 unter 0,03 mg/l)

Mit zwei Säulenanlagen für die Wasserentsalzung kann bereits ein verhältnismäßig reines Wasser erhalten werden. Wird jedoch ein Wasser höchster Reinheit verlangt, so muß es nach der vor einigen Jahren entwickelten Methode der Mischbettentsalzung behandelt werden. Eine Anlage nach dem *Mischbettverfahren* enthält einen stark sauren Kationenaustauscher und einen stark basischen Anionenaustauscher in inniger Mischung (Abb. 8). Das Wasser durchfließt die Austauscherschicht von oben nach unten. Der Kationenaustauscher erzeugt dabei aus den Neutralsalzen die entsprechenden freien Säuren, wie dies für die Zweisäulenanlage schon beschrieben worden ist. Während aber bei einer Zweisäulenanlage die gebildete freie Säure im Kationenaustauscher erhalten bleibt und durch ihren Regenerationseffekt verhindert, daß die Kationen vollständig aufgenommen werden, wird sie im Mischbett am Orte ihrer Entstehung durch den Anionenaustauscher aufgenommen. Die Gleichungen auf Abb. 8 geben den Reaktionsmechanismus wieder. Die Mischbettanlage besitzt die gleiche Wirkung wie viele hintereinandergeschaltete Zweisäulenanlagen. Das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich vollkommen nach der Seite der Ionenaufnahme. Es entsteht ein Wasser höchster Reinheit mit elektrischen Widerständen bis zu 20 Millionen Ohm/cm. Das grundsätzlich Neue an der Mischbettentsalzung besteht darin, daß die Mischung der beiden Austauschermaterialien nach ihrer Sättigung mit Ionen wieder in ihre beiden Komponenten getrennt werden kann.

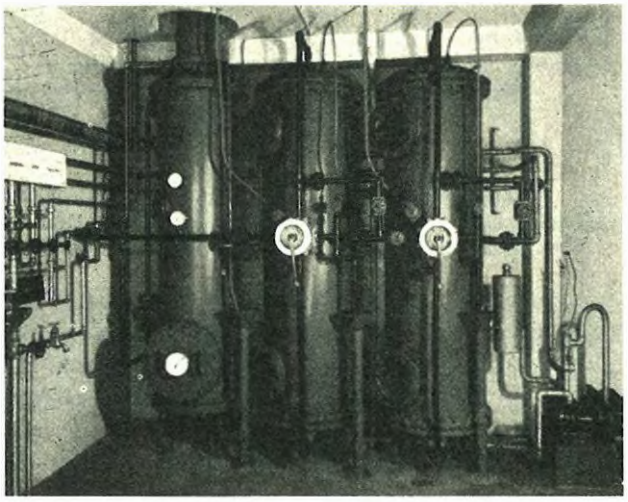


Abb. 9. Wasserentsalzung für Elektrokessel

Diese Trennung läßt sich mit Hilfe des verschiedenen spezifischen Gewichtes von Kationen- und Anionenaustauschern erreichen. Wenn in die mit der Austauschermischung gefüllte Anlage von unten Wasser einfließt, so steigt der spezifisch leichtere Anionenaustauscher nach oben und lagert sich auf dem schwereren Kationenaustauscher ab. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, den Kationenaustauscher mit Säure und den Anionenaustauscher mit Lauge getrennt voneinander zu regenerieren. Nach beendeter Regeneration mischt man die Austauscher wieder mit Druckluft. Die Abb. 9 und 10 zeigen Mehrsäulen- und Einsäulen-Entsalzungsanlagen.

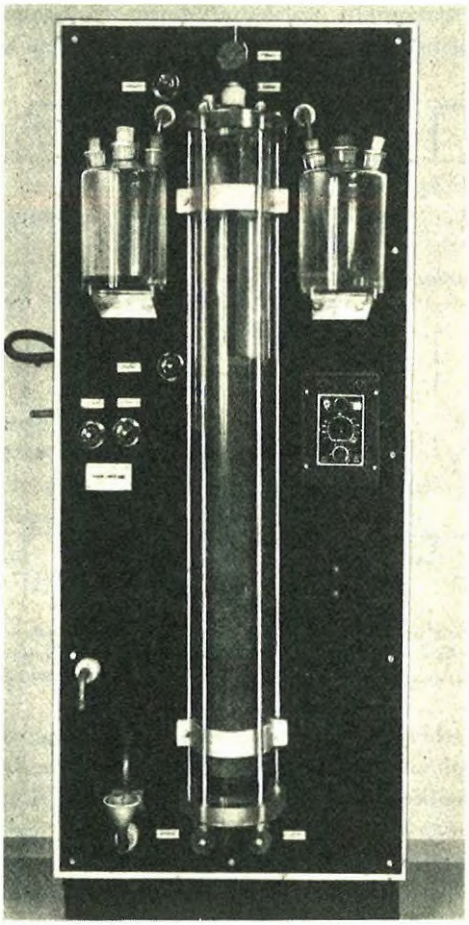


Abb. 10. Einsäulenentsalzung 100 l/h

Als Maßstab für die Reinheit des entsalzten Wassers hinsichtlich ionisierter Substanzen verwendet man die Bestimmung des elektrischen Widerstandes mit einer WHEATSTONEschen Brücke. Abb. 11 zeigt eine solche

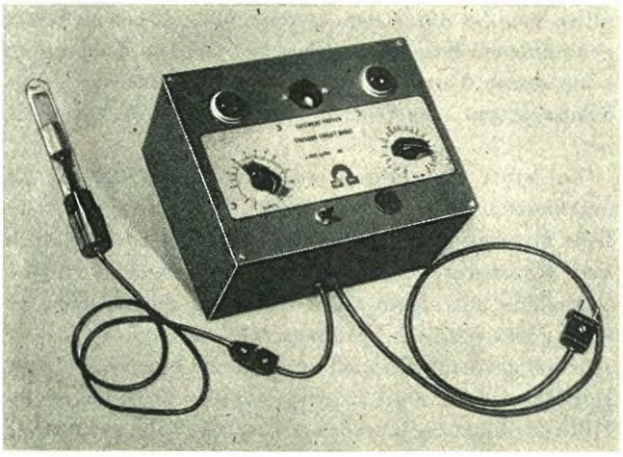


Abb. 11. Leitwertprüfer

Apparatur, welche mit einem optischen Signalgerät ausgerüstet ist. Solange der verlangte, auf der Meßbrücke eingestellte elektrische Widerstand nicht unterschritten wird, brennt ein grünes Licht. Wenn die Signalapparatur auf rotes Licht umschaltet, muß die Entsalzungsanlage außer Betrieb genommen und regeneriert werden.

Welches Entsalzungsverfahren man wählt, hängt einerseits von der verlangten Reinheit des Wassers, andererseits von den Installations- und Betriebskosten ab. Zur Erzeugung kleinerer Wassermengen (bis zu etwa 20 m³/Tag) werden heute fast ausschließlich Mischbettanlagen eingesetzt, weil sich diese durch folgende Eigenschaften auszeichnen: sehr große Wasserreinheit, Neutralisation der Regenerationswässer innerhalb der Entsalzungsanlage, geringer Raumbedarf, kurze Regenerationszeit

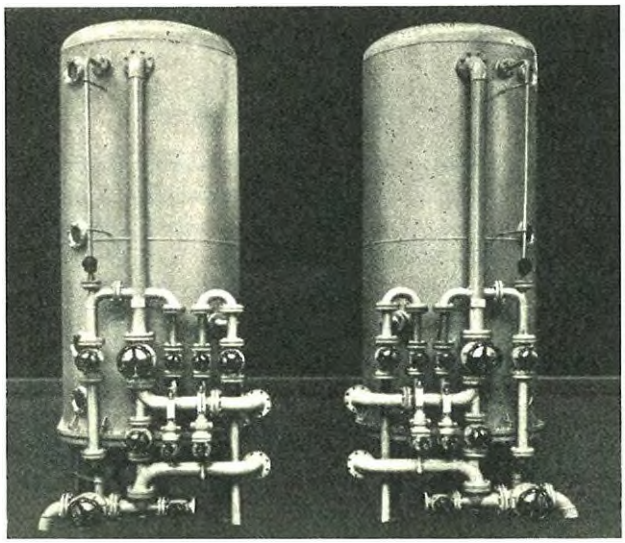


Abb. 12. Zwillingsmischbettentsalzung, Leistung je 35 t/h

(etwa 1 bis 1½ Stunden), Unempfindlichkeit gegen Belastungsschwankungen.

Das durch Mischbettentsalzungsanlagen erzeugte Wasser ist pro m³ etwas teurer als das durch Mehrbettanlagen aufbereitete. Die Preisdifferenz spielt aber, wenn es sich nicht um sehr große Anlagen handelt, keine bedeutende Rolle.

Wasserentsalzungsanlagen werden heute für chemische und pharmazeutische Fabriken, Forschungsinstitute und andere Betriebe gebaut, welche größere Mengen an reinem Wasser benötigen. Sie ersetzen die bisher gebauten Destillationsanlagen sehr weitgehend. Für die Aufbereitung des Speisewassers von Hochdruckdampferzeugern sind in den letzten Jahren ebenfalls zum Teil sehr große Anlagen gebaut worden. Abb. 12 zeigt eine Zwillingsmischbettentsalzungsanlage für eine Produktion von 70 t Speisewasser pro Stunde für einen 100-atü-Hochdruckkessel[20–22] (Tab. 1).

[20] J. Büchi und M. Soliva, *Pharm. Acta Helv. 29* (1954) 221–30.
[21] R. Kunin und F.X. McGarvey, *Ind. Eng. Chem. 43* (1951) 734–40.
[22] S.B. Applebaum, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 985–8.

Tab. 1. Betriebskosten für die Entsalzung (mittlere Werte)

Austauscher	Regeneriermittel und Preis pro 1 °fr. und m³	Kosten für Entfernung von 1 °fr. und 1 m³ Wasser
1. stark saurer Kationenaustauscher	30–35 g H_2SO_4 93 % Preis etwa 20 Rp./kg	0,6 bis 0,7 Rp.
	od.: 40–50 g HCl 30 % Preis etwa 18 Rp./kg	0,72 bis 0,8 Rp.
2. schwach basischer Anionenaustauscher Entfernung von SO_4, Cl	18–20 g Soda wasserfrei Preis etwa 30 Rp./kg	0,54 bis 0,60 Rp.
3. stark basischer Anionenaustauscher Entfernung von SO_4, Cl, SiO_2, HCO_3	20–30 g NaOH fest (als 30prozentige technische Lauge) Preis etwa 40 Rp./kg	0,8 bis 1,2 Rp.

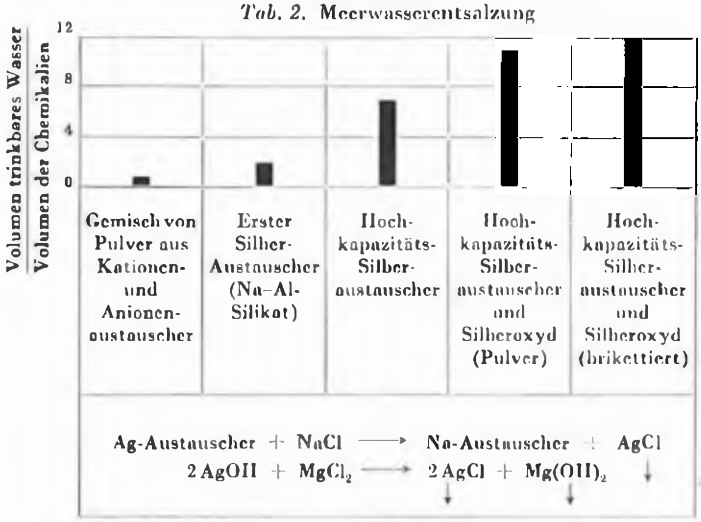
Beispiel	Kosten Kationenaustauscher	Kosten schwach basischer Anionenaustauscher	Kosten stark basischer Anionenaustauscher
Wasser 20°fr. Kationen 5°fr. SO_4 + Cl 15°fr. HCO_3	20 × 0,7 = 14 Rp.	5 × 0,6 = 3 Rp.	20 × 1 = 20 Rp.

2.3. *Meerwasseraufbereitung*

Die ersten hierfür brauchbaren Vorrichtungen wurden im letzten Kriege für in Seenot geratene Flieger entwickelt. Regenerierbare Entsalzungsanlagen sind für die Meerwasserentsalzung nicht verwendbar. Im Gegensatz zu den meisten anderen Ionenaustauschprozessen, bei denen verhältnismäßig kleine Konzentrationen an Ionen zu entfernen sind, handelt es sich bei Meerwasser um die Entfernung von Salzmengen, die in der Größenordnung von 30 g/l liegen. Regenerierbare Austauscherapparaturen werden durch den Salzgehalt des für die Spülung erforderlichen Wassers bereits erschöpft. Sie können deswegen keine nutzbare Ausbeute an entsalztem Wasser liefern. Eine Lösung des Problems war nur mit einmal verwendbaren und dann zu verwerfenden Austauscherpatronen möglich. Die zuerst ausprobierten Mischungen aus Kationenaustauscher- und Anionenaustauscherharz gaben verhältnismäßig schlechte Ausbeuten an entsalztem Wasser. Durch die Verwendung von Silberaustauschern ist die Gewinnung von 12 Volumenteilen Reinwasser pro Volumenteil Austauscherharz möglich geworden (Tab. 2). Dem mit Silberionen regenerierten Austauscherharz wird Ag_2O beigemischt. Bei der Entsalzung von Meerwasser spielen sich dann folgende Reaktionen ab:

$$Ag\text{-}R + NaCl \longrightarrow Na\text{-}R + AgCl$$
$$2\,AgOH + MgCl_2 \longrightarrow 2\,AgCl + Mg(OH)_2$$

Tab. 2. Meerwasserentsalzung



2.4. Entsalzung von Zuckersäften

Der Trockenrückstand des Zuckerdicksaftes besteht zu etwa 91% aus Zucker, der Rest aus anorganischen Salzen und organischen Verunreinigungen. Diese erschweren die Kristallisation des Zuckers und erhöhen den in der Melasse enthaltenen unkristallisierbaren Zuckeranteil. Nach dem gleichen Prinzip, wie es bereits für die Wasserentsalzung beschrieben worden ist, lassen sich die Zuckersäfte so entsalzen, daß nicht nur ein außerordentlich reines Produkt erhalten werden kann, sondern daß auch die Ausbeute verbessert wird. Der Zuckergehalt des Verdampfungsrückstandes der Dünnsäfte läßt sich durch das Ionenaustauschverfahren von etwa 91% auf 98,5% steigern. In verschiedenen Ländern sind heute Zuckerentsalzungsanlagen in Betrieb. Soweit Erfahrungen bekannt sind, gestatten diese Anlagen eine Erhöhung der Ausbeute an kristallisierbarem Zucker um etwa 10%. Neben der Verhinderung von Inversionserscheinungen innerhalb der Kationenaustauschersäule spielt die Entfernung der aus der Zuckerlösung adsorbierten, organischen Substanzen bei der Regeneration der Anionenaustauschersäulen die wichtigste Rolle. Eine ausgedehnte Patentliteratur neuesten Datums zeigt, daß auf diesem Gebiet noch sehr viele Probleme zu lösen sind.

In der pharmazeutischen Industrie wurden für die Reinigung spezieller Zucker mit außerordentlich gutem Erfolg Gemischtbettentsalzungsanlagen verwendet. Für pharmazeutische Produkte ist das Verfahren des Ionenaustausches in fast allen Fällen lohnend. Bei der Entsalzung von Rohr- und Rübenzucker spielen die Preisverhältnisse für die Roh- und Reinprodukte wie auch für die Regenerationsmittel eine wesentlich größere Rolle[23–35].

[23] M. von Lillienskiold, *Zucker* 6 (1953) 483–6.
[24] H. Rentschler und H. Tanner, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 44 (1953) 507–13.
[25] A. M. Neubert, D. W. Graham, J. L. Henry, J. E. Brekka und C. L. Beardsley, *J. Agric. Food Chem.* 2 (1954) 30–6.
[26] A. Antonioli, *Ann. Chim.* 43 (1953) 448–52.

25. Glycerin

Das nach dem Twitchell- und dem Autoklavenverfahren anfallende, etwa 10–12prozentige Glycerinwasser enthält eine große Zahl von organischen und anorganischen Verunreinigungen. Da die Destillation von Glycerin, verbunden mit der Vorreinigung, ein sehr teurer Prozeß ist, lohnt sich die Entsalzung durch Ionenaustauscheranlagen. Durch Kombination von Mehr- und Gemischtbettentsalzungsanlagen läßt sich ein Glycerin nach den Vorschriften der Pharmakopoe herstellen. Besondere Beachtung ist der Vorreinigung des Glycerins zu schenken, um eine zu schnelle Verschmutzung der Ionenaustauscher zu vermeiden. Die seit einigen Jahren in Betrieb befindlichen Ionenaustauscheranlagen liefern in der Mehrzahl gute Betriebsergebnisse. Das durch sie erzeugte Glycerin ist reiner und billiger als das durch Destillation gewonnene[36, 37].

2.6. Wein- und Fruchtsäfte

Durch Entsäuerung von zu stark säurehaltigen Weinen und Fruchtsäften durch Anionenaustauscher lassen sich angenehmer schmeckende und besser verträgliche Produkte herstellen. Man kann einen Teil des Weines mit einem schwach basischen Anionenaustauscher behandeln und mit der genügenden Menge des unbehandelten Produktes verschneiden. Zu weit gehende Entfernung von Säure ist jedoch zu vermeiden, da zuviel entsäuerte Weine und Säfte schal schmecken und weil ihre Haltbarkeit ungünstig beeinflußt wird. Zur Herstellung von Konzentraten wird die teilweise Entsalzung und Entsäuerung im Ionenaustausch ebenfalls industriell angewendet. Eine ganze Reihe betrieblicher Anlagen liefern gute Ergebnisse (unveröffentlichte Betriebsergebnisse der Firma Theodor Christ, Basel, und [38, 39]).

2.7. Branntweine

Über die Aufbereitung fehlerhafter Branntweine durch Ionenaustauscher ist eine ausführliche Arbeit von H. Rentschler und H. Tanner[40] erschienen. Sie zeigt, daß fehlerhafte Branntweine durch Behandlung mit Ionen-

[27] J. Carson und H. Olcott, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2257–9.
[28] K. T. Williams *et al.*, *J. Assoc. Off. Agric. Chemists* 32 (1949) 698–705.
[29] A. Hulme, *Nature* 171 (1953) 610–1.
[30] M. Borghi, *Ind. Saccarif. Ital.* 44 (1951) 21–8.
[31] *Ion Exchange Purification of Sugar*, U.S. Pat. 2635061 (April 14, 1953).
[32] J. H. Payne, H. P. Kortschak und R. F. Gill, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1411–21.
[33] R. J. Brown, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 610–4.
[34] J. P. Bartz, U.S. Pat. 2526111 (Oct. 17, 1950).
[35] C. A. Fort und B. A. Smith, *Sugar J.* 1953, 16–25.
[36] D. M. Stromquist und A. C. Reents, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 1065–70.
[37] S. E. Zager und T. C. Doody, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 1070–3.
[38] R. H. Gause, U.S. Pat. 2500171 (March 14, 1950).
[39] D. Ongaro, *Riv. Viticolt. Enol.* 3 (1950) 277–83.
[40] H. Rentschler und H. Tanner, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 44 (1953) 507.

austauschern in vielen Fällen zu vollwertigen Erzeugnissen aufgearbeitet werden können. Flüchtige Säuren, wie Essigsäure, schweflige Säure, Mercaptane, können mit Hilfe von Anionenaustauschern beseitigt werden. Fe^{+++}, Cu^{++}, Zn^{++} entfernt man durch Kationenaustauscher, zu hohen Extraktgehalt durch Entsalzung mit Kationen- und Anionenaustauschern.

2.8. Streptomycin

Der Schimmelpilz *Streptomyces griseus* erzeugt in einer geeigneten Nährlösung das Streptomycin. Die Gewinnung und Reinigung des Streptomycins erfolgte früher durch Adsorption über Aktivkohle und andere Adsorptionsmittel. Dabei war die Ausbeute ziemlich schlecht (etwa 30%). Das Streptomycin läßt sich mit sehr gutem Erfolg direkt aus der Nährlösung an einen schwach sauren Kationenaustauscher adsorbieren. Man verwendet mit Vorteil einen Carboxylgruppenaustauscher, z. B. Amberlite IRC-50. Durch Regeneration des mit Streptomycin gesättigten Austauscherharzes durch verdünnte Mineralsäuren kann das Streptomycin quantitativ gewonnen werden. Außer Streptomycin werden heute auch verschiedene andere Antibiotika mit Hilfe von Ionenaustauschern gereinigt[41–46].

2.9. Metallrückgewinnung

Auf dem Gebiete der Reinigung, Konzentration, Trennung und Rückgewinnung von Schwermetallionen gewinnen Ionenaustauschverfahren immer mehr an Bedeutung.

In der galvanischen Industrie werden bedeutende Mengen an Chrom verarbeitet. Die Chromsäurebäder müssen nach einiger Zeit infolge der sich darin anreichernden Verunreinigungen an Metallionen, insbesondere Al^{+++}, Fe^{+++}, Cu^{++}, Mn^{++}, erneuert werden. Eine Wiedergewinnung der Chromsäure auf chemischem Wege ist nicht rentabel. Wenn man gebrauchte Chromsäurebäder verdünnt und die Lösung durch eine Säule leitet, welche mit einem stark sauren Kationenaustauscher in der H^+-Form gefüllt ist, so werden die metallischen Verunreinigungen praktisch vollständig vom Austauscherharz festgehalten. Das Chromsäure-Anion hingegen passiert die Säule ungehindert. Die gereinigte Chromsäurelösung kann in das Verchromungsbad zurückgeführt werden. Dieses Verfahren ist erst seit der Einführung von Kationenaustauschern auf Polystyrolbasis möglich geworden, welche gegen eine 10prozentige Chromsäurelösung beständig sind.

In größeren galvanischen Betrieben können die Chromsäureverluste im Spülwasser ganz beträchtlich sein. Die gesammelten Spülwässer lassen sich durch einen stark basischen Anionenaustauscher, wie z. B. Amberlite IRA-410 oder noch besser den großporigen Anionenaustauscher Amberlite IRA-401, behandeln. Sie durchlaufen die Austauschersäule, welche entweder mit Natriumhydroxyd oder Natriumsulfat regeneriert wird. Aus dem Spülwasser werden nur die Chromationen, nicht aber die anderen metallischen Verunreinigungen entfernt. Wenn man die freie Chromsäure zurückgewinnen will, muß man die das Na_2CrO_4 enthaltende Regenerierlösung durch einen stark sauren Kationenaustauscher fließen lassen.

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hängt von den jeweiligen Preisen für Natriumhydroxyd und Natriumsulfat ab. Die Regeneriermittelkosten sind beim Natriumsulfatverfahren kleiner. Andererseits kann man entsalztes Wasser erzeugen, wenn man mit Natriumhydroxyd arbeitet. Solches entsalztes Wasser läßt sich im galvanischen Betrieb mit großem Vorteil anwenden. Ein entscheidender Faktor bei der Projektierung einer Ionenaustauscheranlage für die Rückgewinnung von Schwermetallen ist sehr oft die Abwasserfrage. Das Problem der Schwermetallentfernung aus Abwasser kann in vielen Fällen mit einer Ionenaustauscheranlage elegant gelöst werden[47–50].

Besonders gefährlich sind kupferhaltige Abwässer, wie sie z. B. in der Kupferkunstseide-Industrie in großen Mengen anfallen. Die Wirtschaftlichkeit der Herstellung von Kupferkunstseide ist außerdem sehr stark abhängig von der Rückgewinnung des Kupfers. Durch einen schwach sauren Kationenaustauscher, wie Amberlite IRC-50, läßt sich das Kupfer aus dem alkalischen Wasser des ersten Waschprozesses beinahe quantitativ zurückhalten. Die Regeneration des Austauschers erfolgt mit fast 100prozentiger Ausbeute durch verdünnte Schwefelsäure. Pro Liter Amberlite IRC-50 können bis zu 70 g Kupfer adsorbiert werden. Die Wiedergewinnung des Kupfers aus der Regenerierlösung erfolgt elektrolytisch.

Die Rückgewinnung von Zink aus den Waschwässern der Kunstseidenindustrie wurde ebenfalls mit Erfolg ausgeführt.

Die Zink und Natrium enthaltenden Spülwässer werden durch einen mit Schwefelsäure regenerierten, stark sauren Kationenaustauscher geleitet. Die bei der Regeneration mit Schwefelsäure zurückerhaltene Zinksulfatlösung kann nach Konzentrierung in die Bäder zurückgeführt werden.

[41] H. W. Rhodehamel *et al.*, *Science* 3 (1950) 2879.

[42] *Improvements in or Relating to a Process for the Separation of Histamine from Streptomycin*, Brit. Pat. 625146.

[43] B. E. Leach und C. M. Teeters, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2794–7.

[44] G. A. Grant, U. S. Pat. 2479832.

[45] *Recovery of Antibiotic Substances*, Brit. Pat. 638664 (June 14, 1950).

[46] C. V. St. John, D. E. Flick und J. B. Tepe, *Anal. Chem.* 23 (1951) 1289–91.

[47] D. E. Bloodgood und A. Strickland, *Water Sewage Works* 97 (1950) 28–32.

[48] S. Watson, *Sewage Ind. Wastes* 25 (1953) 921–3.

[49] L. Gilbert, W. Morrison und F. Kahler, *Proc. Amer. Electroplaters' Soc.* 39 (1952) 31–54.

[50] C. Paulson, *Metal Progr.* 64 (1953) No. 2, p. 84–7.

2.10. *Katalyse mit Hilfe von Ionenaustauschern*

Erst kurz vor dem letzten Weltkrieg wurden Austauschermaterialien auf Kunstharzbasis zum erstenmal systematisch als Katalysatoren ausprobiert. Prinzipiell ist ein Austauscher dann für katalytische Reaktionen geeignet, wenn er das katalytisch wirksame Ion als Gegenion enthält. Es kommen vor allem H^+- und OH^--Ionen als Gegenionen in Frage. Die Katalysatoren auf Ionenaustauscherbasis lassen sich leicht vom Reaktionsprodukt trennen, weil die katalytisch wirksamen Ionen auf dem Austauscherharz fixiert sind. Die Ausbeuten sind vielfach besser als mit den herkömmlichen Methoden, weil oft störende Nebenreaktionen vermieden werden können. Folgende Prozesse sind bereits technisch in größerem Maßstab durchgeführt worden: Hydrolyse von Rohrzucker, Maltose, Essigsäure-Äthylester, Galacturonsäure-Äthylester, Polyvinylacetat usw. Kondensations- und Additionsreaktionen, z. B. Veresterungen von Essigsäure, Oxalsäure, Benzoesäure mit Methanol, Butanol und sogar mit höheren Alkoholen; Aldolkondensationen lassen sich ebenfalls mit sehr guten Ausbeuten durchführen. Ferner können Ionenaustauschermaterialien für Umesterungen, Wasseranlagerungen, Wasserabspaltungen und Verseifungen angewendet werden. Die Gründe, warum sich katalytische Ionenaustauscherreaktionen in der Technik nicht in größerem Maßstab eingeführt haben, liegen u. a. in der Verschmutzung der Austauscherharze, welche eintreten kann, wenn sie häufig eingesetzt werden. Die Reinigung oder der eventuell notwendige Neukauf der Harze ist in vielen Fällen unrentabel gegenüber anderen Verfahren. Die Temperaturbeständigkeit, speziell der Anionenaustauschermaterialien, ist bei vielen Reaktionen ungenügend. Es werden neue Ionenaustauscherharze entwickelt, welche bessere Temperaturbeständigkeit und geeignete Korngrößen haben. Zurzeit sind aber die Preise dieser Austauscherharze für die Anwendung außerhalb des Laboratoriums noch zu hoch[51-62].

2.11. *Anwendung von Ionenaustauschern in der Medizin*

Durch überschüssige Salzsäure wird die Bildung von Magen- und Zwölffingerdarmgeschwüren begünstigt. Es lag nahe, die Geschwürbildung durch Verabreichung magenlöslicher Kapseln von feingepulvertem Anionenaustauscherharz zu bekämpfen. Die Methode scheint wirksamer zu sein als die sonst übliche Behandlung mit Natrium-Bicarbonat oder Aluminiumhydroxyd. Die bessere Wirksamkeit der Ionenaustauscherharze beruht möglicherweise darauf, daß die Pepsinwirkung unterbunden wird. Die Harzbehandlung hat bereits ziemlich verbreitete Anwendung gefunden[63-66].

Mit Hilfe von Carboxylgruppenaustauschern ist es möglich, eine Bekämpfung von Ödemen durchzuführen. Wenn die Nieren nicht mehr in der Lage sind, Natriumsalze in genügender Menge auszuscheiden, ergeben sich unzulässige Salzanreicherungen in den Geweben der Patienten. Diese führen zu anormalen Schwellungen der Gewebe, verbunden mit hohem Blutdruck. Mit Hilfe eines Carboxylgruppenaustauschers, welcher teilweise in der Form der freien Säure und teilweise als Kaliumsalz in täglichen Mengen von etwa 30–50 g eingenommen werden muß, läßt sich verhindern, daß mehr Natrium vom Organismus aufgenommen wird, als zulässig ist[67-70].

Durch die Anwendung von Kationen- und Anionenaustauscherharzen im Gemischtbett kann man heute eine pasteurisierbare Plasmaproteinlösung herstellen. Diese Lösung ist frei von Hepatitis erzeugenden Viren und hat gegenüber dem Trockenplasma, besonders gegenüber Mischplasma, wesentliche Vorteile. Besonders interessant ist bei dem Verfahren, daß sich als Nebenprodukt γ-Globulin gewinnen läßt[71].

2.12. *Weitere Anwendungsgebiete*

Aus der rasch wachsenden Literatur sieht man, daß an der Erprobung neuer Verfahren intensiv gearbeitet wird, so z. B. an der Isolierung und Trennung von Aminosäuren, der Trennung von seltenen Erden mit automatisch arbeitenden Anlagen[72], der Konzentrierung von radioaktiven Ionen usw. Von Interesse in der Technik ist auch das «Ion-Exclusion»-Verfahren[73,74]. Da es kein Ionenaustauschverfahren ist, soll es in diesem Zusammenhang nicht behandelt werden.

Die vorstehenden Ausführungen geben nur einen Ausschnitt aus der Technik des Ionenaustausches. Zweifellos wird sich dieses Gebiet rasch entwickeln und in Zukunft weitere große Möglichkeiten eröffnen.

[51] H. Deuel, J. Solms, L. Anyas-Weisz und C. Huber, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 1849.
[52] IG Farbenindustrie, DBP 882091 (1942).
[53] IG Farbenindustrie, DBP 882 091 (1942).
[54] IG Farbenindustrie, Anmeldungen 1942 und 1943.
[55] M. J. Astle und R. W. Etherington, *Ind. Eng. Chem. 44* (1952) 2871.
[56] F. Helfferich, *Angew. Chem. 66* (1954) 241.
[57] D. Buhler, R. Thomas und C. Wang, *Anal. Chem. 26* (1954) 1248–9.
[58] B. Chase und J. Walker, *J. Chem. Soc. 1953*, 3518–25.
[59] D. Cottle, U.S. Pat. 2678332 (May 11, 1954).
[60] G. Durr, *C. R. 237* (1953) 1012–4.
[61] J. Paulson und F. Deatherage, *J. Biol. Chem. 205* (1953) 909–15.
[62] S. Bernhard, E. Garfield und L. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 991–2.
[63] H. L. Segal, H. A. Friedman, E. E. Ellis und J. S. Watson, *Amer. J. Digest. Diseases 17* (1950) 293–6.
[64] C. W. Wirts, M. E. Reifuss *et al.*, *J. Clin. Investigation 29* (1950) 37.45.
[65] J. Weiss, *Rev. Gastroenterology 15* (1948) 826.
[66] A. A. Hall und C. J. Hornisher, *Rev. Gastroenterology 16* (1950) 181–7.
[67] E. W. McChesney, W. Dock und M. L. Tainter, *Medicine 1951*, 183–95.
[68] E. W. McChesney, *J. Amer. Med. Ass. 146* (1951) 199–209.
[69] L. Irwin *et al.*, *J. Clin. Investigation 28* (1949) 1403–11.
[70] W. R. Penman, *Amer. J. Med. Sci. 222* (1951) 193–6.
[71] H. Witschmann und P. Kistler, *Helv. Chim. Acta 38* (1954) 1767.
[72] *Chemical Processing 17* (1954) No. 5, 14–5, 48–9.
[73] W. C. Bauman, U.S. Pat. 2684331 (July 20, 1954).
[74] Dow Chemical Co., Brit. Pat. 709550 (May 26, 1954).

Neuere Anwendungen der Dimensionsanalyse bei Problemen des Stoffübergangs*

Von PD Dr. N. Ibl

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

1. Einleitung

Es gibt zahlreiche physikalische Vorgänge, bei denen wir wohl die sie beschreibenden Differentialgleichungen angeben können, die Lösung dieser Gleichungen aber sehr verwickelt und unübersichtlich ist oder mit einem noch erträglichen mathematischen Aufwand nicht mehr gefunden werden kann. Derartige Schwierigkeiten treten mit Vorliebe gerade bei technisch wichtigen Problemen auf. Zur Aufstellung der gewünschten Gesetzmäßigkeiten wird dann das Experiment herangezogen. In solchen Fällen gestattet häufig die Dimensionsanalyse die Problemstellung sehr zu vereinfachen und die Zahl der nötigen Experimente stark herabzusetzen[1]. Man geht dabei von folgenden grundlegenden Gedanken aus: Die einzelnen Glieder einer Gleichung, welche ein Naturgesetz richtig wiederzugeben vermag, müssen die gleiche Dimension haben. Eine physikalische Gleichung muß homogen sein in bezug auf die Grundeinheiten. Die Wahl der letzteren ist dabei weitgehend willkürlich[1]. Bei mechanischen Problemen werden bekanntlich häufig die Länge, die Masse und die Zeit als Grundgrößen gewählt. Die Grundeinheiten können dann nicht auf andere Einheiten zurückgeführt werden, im Gegensatz zu den abgeleiteten Einheiten, wie z. B. die der Geschwindigkeit, welche sich auf die Einheiten der Länge und der Zeit zurückführen läßt. Eine homogene Gleichung hat die Eigenschaft, gültig zu bleiben, unabhängig davon, mit welchen Maßstäben die Grundgrößen gemessen werden.

Betrachten wir als einfaches Beispiel die Periode der Schwingung eines Pendels. Wir wollen davon ausgehen, daß die Periode t abhängt oder abhängen könnte von der Masse m des Pendels, von seiner Länge l sowie von der Erdbeschleunigung g, und wir versuchen eine Beziehung aufzustellen, welche die Periode mit diesen Größen verknüpft:

$$t = f(l, g, m).$$

Stellen wir die Forderung, daß die gesuchte Gleichung homogen sein soll, so muß die rechte Seite die Dimension einer Zeit haben. Man sieht leicht ein, daß dann die Masse in der Beziehung gar nicht vorkommen kann und daß letztere folgende Gestalt aufweisen muß

$$t = \text{konst} \sqrt{\frac{l}{g}}.$$

In der erhaltenen Gleichung ist allerdings der Wert der Konstante noch unbestimmt. Dieser kann aber durch einen einzigen Versuch ermittelt werden. Ein Experimentator, der ohne Überlegung an das Problem herangetreten wäre, hätte dagegen unvergleichlich mehr Experimente durchführen müssen, um die gesuchte Abhängigkeit zu finden. Selbstverständlich hätte beim obigen Beispiel das Ergebnis aus den allgemeinen Gesetzen der Mechanik ohne weiteres abgeleitet werden können. Das Prinzip der Dimensionsanalyse aber, das uns gestattet, über die allgemeine Form einer physikalischen Gleichung eine weitgehende Aussage zu machen, ohne irgendwie auf das Detail einer Ableitung eingehen zu müssen, wird auch bei beliebig verwickelten Aufgaben angewendet werden können.

Seit Reynolds wird von der Dimensionsanalyse (sowie von dem mit ihr eng verknüpften Ähnlichkeitsprinzip) in der Strömungslehre sehr häufig Gebrauch gemacht. Diese Methode kann aber auch auf verschiedenen Gebieten der Chemie angewendet werden, so namentlich bei Problemen des Stoffübergangs[2].

Bei heterogenen Reaktionen muß der Stoff, welcher an der Phasengrenze erzeugt oder verbraucht wird, ins Innere der Phase wegtransportiert oder aus dem Inneren der Phase nachgeliefert werden. Diesen Vorgang bezeichnen wir als Stoffübergang oder Stofftransport. Im angelsächsischen Schrifttum hat sich hiefür der Ausdruck *mass transfer* eingebürgert. Um den Stofftransport zu ermöglichen, muß die Konzentration an der Phasengrenze verschieden sein von derjenigen im Inneren der Phase; diese Konzentrationsdifferenz (oder exakter der Unterschied der chemischen Potentiale) ruft einen Diffusionsvorgang hervor, bei dem der Stoff von den konzentrierteren zu den verdünnteren Teilen der Lösung übergeht. Wenn die Phase flüssig oder gasförmig ist, wird die Diffusion meistens durch eine hydrodynamische Strömung unterstützt, die auch als Konvektion bezeichnet wird. Die Transportvorgänge, welche den Stoffübergang besorgen, sind somit im allgemeinen die Diffusion und die Konvektion. Bei der Elektrolyse kommt noch die Wanderung der Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes hinzu. Es ist der Stofftransport, welcher vielfach die Geschwindigkeit heterogener Vorgänge bestimmt, weil er häufig den langsamsten Teilprozeß darstellt. Löst man z. B. Kochsalz in Wasser auf, so entsteht meistens an der Oberfläche der sich auflösenden Kristalle eine gesättigte Lösung, und die Geschwindigkeit, mit der die Auflösung vor sich geht, hängt davon ab, wie schnell das Kochsalz von der Phasengrenze

* Nach der am 19. Februar 1955 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule gehaltenen Antrittsvorlesung.

[1] P. W. Bridgman, *Theorie der physikalischen Dimensionen*, Leipzig 1932.

[2] Vgl. z. B. W. Matz, *Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustauschs in der Verfahrenstechnik*, Frankfurt am Main 1949.

durch Diffusion und Konvektion ins Innere der Flüssigkeit übergeht.

Probleme des Stoffübergangs treten z. B. auf bei der Destillation, bei der Gegenstromextraktion, bei der Gasabsorption, beim heterogenen Isotopenaustausch, bei Auflösungsvorgängen, ganz allgemein bei chemischen heterogenen Reaktionen, zu denen auch die elektrochemischen Reaktionen zu zählen sind. Es ist vor allem der Stofftransport bei der Elektrolyse, der im folgenden behandelt werden soll.

2. Bedeutung der Transportvorgänge in der Elektrochemie

Die Transportvorgänge spielen eine wichtige Rolle bei Problemen der Elektrodenkinetik, bei technischen Elektrolysevorgängen sowie bei den elektrochemischen Meßmethoden, welche in den letzten Jahren einen starken Aufschwung erfahren haben.

Bei der Elektrolyse bedingt in der Regel[3] der Stofftransport bei einem gegebenen Strom die Konzentration der Lösung in unmittelbarer Nähe der Elektroden. Wird etwa bei der Cu-Raffination das Metall aus einer $CuSO_4$-Lösung abgeschieden, so ist die Konzentration der Cu^{++}-Ionen an der Kathodenoberfläche kleiner als im Innern der Lösung, und bei einem festgelegten Elektrolysestrom entscheidet die Nachlieferung der Cu^{++}-Ionen darüber, wie groß die Konzentrationsverminderung an der Kathode ist. Steigert man den Strom, ohne gleichzeitig die Rührverhältnisse zu verändern, so sinkt die Konzentration im Kathodenfilm. Die Zusammensetzung der letzten Flüssigkeitsschichten in unmittelbarer Nähe der Elektrode ist dabei in verschiedener Hinsicht wichtig. Einerseits beeinflußt sie vielfach in maßgebender Weise den Ablauf des Elektrodenvorgangs; z. B. in der Galvanotechnik ist sie von großer Wichtigkeit für die Eigenschaften des erhaltenen Metallniederschlags[4]. Andererseits kann etwa beim obigen Beispiel der Cu-Abscheidung die Konzentration der Cu^{++}-Ionen an der Kathodenoberfläche nicht beliebig herabgesetzt werden. Wenn die Konzentration praktisch auf Null gesunken ist, kann man den Strom nicht weiter erhöhen, ohne daß ein neuer Vorgang (z. B. H_2-Entwicklung) einsetzt. Der Stofftransport begrenzt die Geschwindigkeit, mit der die Cu-Abscheidung überhaupt vorgenommen werden kann. Der maximale Strom, mit dem ein elektrochemischer Prozeß durchgeführt werden kann, wird als Grenzstrom bezeichnet.

Die Berechnung des Stoffübergangs hängt wesentlich davon ab, ob Konvektion vorhanden ist oder nicht. Bei Anwesenheit der letzteren wird die Berechnung sehr schwierig. Nun ist es zwar im Prinzip möglich, eine Elektrolyse ohne jegliche Konvektion durchzuführen. Die Geschwindigkeit des Transports wird dann aber kurze Zeit nach Elektrolysebeginn außerordentlich gering, und so wird auch die Geschwindigkeit, mit der etwa eine Metallabscheidung durchgeführt werden kann, sehr klein. Elektrolysen ohne Flüssigkeitsbewegung werden daher nur in Sonderfällen vorgenommen. Namentlich bei technischen Elektrolysevorgängen ist die Konvektion fast immer vorhanden. Der Einfluß der hydrodynamischen Strömung muß stets berücksichtigt werden, wenn ein elektrochemischer Prozeß vom Laboratorium in die Technik übertragen werden soll. Vermutlich kommt es dabei häufig in erster Linie darauf an, daß die Zusammensetzung der Lösung an der Elektrodenoberfläche dieselbe bleibt. Die Stromdichte muß nach Möglichkeit den veränderten Verhältnissen so angepaßt werden, daß diese Bedingung erfüllt ist. Die Frage, wie sich ein elektrochemischer Vorgang verändert, wenn man vom Laboratoriumsversuch zur Großausführung übergeht, ist bis jetzt fast nicht behandelt worden. Dies dürfte zu einem guten Teil damit zusammenhängen, daß bis in die jüngere Zeit hinein unsere Kenntnisse über die Abhängigkeit des Stofftransports von der Rührung und den Elektrodendimensionen ziemlich gering und unübersichtlich waren. Obschon Brunner[5] bereits vor fünfzig Jahren den Grenzstrom in gerührten Lösungen näher untersuchte, waren bis etwa 1945 nur wenige quantitative Zusammenhänge bekannt.

In den letzten Jahren sind auf diesem Gebiet wesentliche Fortschritte erzielt worden. In enger Anlehnung an die Methoden der Hydrodynamik wurde einerseits die Prandtlsche Grenzschichttheorie herangezogen, andererseits von der Dimensionsanalyse Gebrauch gemacht[6, 7, 8, 9, 10]. Im ersten Fall werden die Differentialgleichungen des konvektiven Stofftransports unter der vereinfachenden Annahme, daß die Strömung Grenzschichtcharakter hat, integriert. Die Grenzschichttheorie gibt in einfachen Fällen eine sehr vollständige Antwort auf die Frage der Abhängigkeit des Stoffübergangs von den Versuchsbedingungen. Ihre Anwendung wird aber bei komplizierten Strömungsverhältnissen sehr schwierig und führt vielfach zu keinem Ergebnis mehr. Die Dimensionsanalyse gibt zwar nur teilweise eine Auskunft, ist aber sehr allgemein und verhältnismäßig leicht anwendbar. Die Dimensionsanalyse wurde 1947 zum erstenmal von Agar[7] in der Elektrochemie benützt, während Levich[10] und später Wagner[8] vor allem die Grenzschichttheorie angewendet haben.

[3] Kompliziertere Verhältnisse liegen vor, wenn eine langsame chemische Reaktion dem eigentlichen Elektrodenvorgang vor- oder nachgelagert ist, worauf hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

[4] Eine eingehende Besprechung des Einflusses der Zusammensetzung des Kathodenfilms auf die Elektrokristallisation der Metalle findet sich bei H. Fischer, *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Berlin 1954.

[5] E. Brunner, *Z. physik. Chem. 47* (1904) 56.

[6] W. Vielstich, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 646.

[7] J. N. Agar, *Disc. Faraday Soc. 1* (1947) 26.

[8] C. Wagner, *J. Electrochem. Soc. 95* (1949) 161.

[9] G. H. Keulegan, *J. Res. Nat. Bur. Standards 47* (1951) 156.

[10] B. Levich, *Acta Physicochim. URSS 17* (1942) 257, *19* (1944) 117, 133.

3. Anwendung der Dimensionsanalyse in der Elektrochemie

31. Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode sei an einem typischen Beispiel erläutert, bei dem eine ebene Elektrode der Länge nach von der elektrolysierten Lösung angeströmt wird. Die maßgeblichen physikalischen Größen des Problems sowie deren Dimensionen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Teilchenstromdichte ist die Anzahl Mole des betrachteten Stoffes, welche pro Zeiteinheit und Flächeneinheit aus dem Inneren der Lösung zur Elektrode nachgeliefert oder von dieser wegtransportiert werden (je nachdem, ob die betrachtete Lösungskomponente an der Elektrode verbraucht oder erzeugt wird). Im allgemeinen ist die Teilchenstromdichte nicht überall gleich längs der Elektrodenoberfläche und hängt von der Entfernung von der angeströmten Elektrodenkante ab. Die experimentell interessante Größe ist aber meistens nicht die örtliche, sondern die über die ganze Elektrodenfläche gemittelte Teilchenstromdichte j.

Wir betrachten nur den Stoffübergang durch Diffusion und Konvektion und sehen vom Transport durch Wanderung der Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes ab, auf den wir noch zurückkommen werden. Ferner soll nur der stationäre Zustand, der sich bei Vorhandensein von Konvektion im allgemeinen schnell einstellt, berücksichtigt werden.

j hängt offenbar ab von der treibenden Konzentrationsdifferenz Δc zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Inneren der Lösung sowie vom Diffusionskoeffizienten D des diffundierenden Stoffes. j wird ferner bestimmt von den für den Strömungsverlauf maßgeblichen physikalischen Größen. Es sind dies: die kinematische Zähigkeit der Lösung ν, eine charakteristische Länge des Systems, die Länge l der Elektrode in der Strömungsrichtung, und eine charakteristische Geschwindigkeit, die Anströmungsgeschwindigkeit v.

Es wird die Abhängigkeit der Teilchenstromdichte von den Versuchsbedingungen gesucht:

$$j = f(\Delta c, D, \nu, l, v).$$

Ähnlich wie wir es in der Einleitung im Fall des Pendels gesehen haben, gestattet auch hier die Dimensionsanalyse eine bestimmte Aussage über die allgemeine Form der gesuchten Abhängigkeit. Es muß möglich sein, die einzelnen Variablen zu Gruppen zusammenzulegen, welche in den Grundeinheiten dimensionslos sind. Diese Gruppen stellen neue Variablen (oder Kenngrößen) dar, deren Zahlenwert unabhängig von der Größe der Grundeinheiten ist. Die Zahl dieser dimensionslosen Kenngrößen ist in der Regel kleiner als diejenige der ursprünglichen Variablen. Gemäß dem π-Theorem der Dimensionsanalyse kann im allgemeinen die Zahl der charakteristischen Größen eines Problems um die Zahl der Grundeinheiten vermindert werden[1, 11]. Im vorliegenden Fall gibt es sechs dimensionsbehaftete Variablen und drei Grundeinheiten, so daß die Zahl der dimensionslosen Kenngrößen des Problems 3 beträgt. Letztere können auf verschiedene Weise gebildet werden. Eine zweckmäßige Wahl ist folgende:

$$Nu = \frac{j\,l}{D\Delta c} \quad \text{(Nusseltsche Zahl)}, \tag{1}$$

$$Re = \frac{v\,l}{\nu} \quad \text{(Reynoldssche Zahl)}, \tag{2}$$

$$Pr = \frac{\nu}{D} \quad \text{(Prandtlsche Zahl, im angelsächsischen Schrifttum häufig auch Schmidtsche Zahl genannt).} \tag{3}$$

Die gesuchte Gesetzmäßigkeit kann jetzt geschrieben werden

$$Nu = F(Pr, Re).$$

Das wesentliche Ergebnis besteht darin, daß die Zahl der Variablen von 6 auf 3 zurückgegangen ist. Das Problem enthält zwar immer noch die unbekannte Funktion F. Diese kann aber in viel einfacherer Weise experimentell bestimmt werden als der Zusammenhang zwischen den ursprünglichen Veränderlichen. Die Verwendung dimensionsloser Kenngrößen gestattet auch eine viel übersichtlichere Darstellung der Versuchsergebnisse.

Die experimentell zu ermittelnde Funktion F gilt nur für die untersuchte Elektrodenform und Strömungsart (also beim obigen Beispiel für eine ebene, der Länge nach angeströmte Elektrode). Bei veränderter Strömungsanordnung wird der Zusammenhang zwischen den dimensionslosen Kenngrößen nicht mehr derselbe sein. Meistens werden dann letztere auch zum Teil anders gebildet werden müssen, weil die Variablen des Problems zum Teil nicht mehr die gleichen sind. Eventuell kann die Zahl der dimensionslosen Kenngrößen auch größer als 3 werden.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Schwierigkeit hingewiesen, auf die man bei der Anwendung der Dimensionsanalyse allgemein stößt. Um von der Methode Gebrauch machen zu können, muß man eine Vorstellung davon haben, von welchen charakteristischen Größen das Problem abhängt. Die Dimensionsanalyse ist die Analyse einer Analyse[1]. Sie kann mit Erfolg nur dann angewendet werden, wenn man in der Lage ist, gewissermaßen eine Voranalyse der betrachteten Vorgänge durchzuführen. Im Falle des Stoffübergangs ist dies ohne wei-

Tab. 1

Formelzeichen	Bezeichnung	Dimension*
j	Mittlere Teilchenstromdichte	$ML^{-2}T^{-1}$
Δc	Konzentrationsdifferenz	ML^{-3}
D	Diffusionskoeffizient	L^2T^{-1}
ν	Kinematische Zähigkeit	L^2T^{-1}
l	Elektrodenlänge	L
v	Anströmungsgeschwindigkeit	LT^{-1}

* M = Masse, L = Länge, T = Zeit

[1] Bezüglich Ausnahmen von dieser Regel vgl. McAdams, *Heat Transmission*, 2. Auflage, S. 90, 93, New York/London 1951.

teres möglich, da die grundlegenden Differentialgleichungen des Stofftransports bekannt sind. Die Diskussion dieser Gleichungen gestattet die charakteristischen Größen des Problems festzustellen und auch die Frage eines eventuellen Auftretens von Dimensionskonstanten (die bei der Anwendung des π-Theorems zu berücksichtigen wären) zu beantworten. Auf eine Lösung der Differentialgleichungen muß dabei in keiner Weise eingegangen werden. Ob in einem gegebenen Fall gewisse Variablen vernachlässigt werden können oder nicht (z. B. bei der angeströmten Elektrode die Entfernung von der Gegenwand), ist allerdings *a priori* nicht immer leicht zu entscheiden.

32. Experimentelle Ergebnisse

321. Untersuchungsmethodik

Der durch Diffusion und Konvektion bedingte Teilchenstrom kann bei geeigneten Versuchsbedingungen in einfacher Weise durch Messung des Elektrolysestroms ermittelt werden. Bei der Berechnung von j aus dem Strom muß allerdings berücksichtigt werden, daß bei der Elektrolyse auch noch ein Transport durch Wanderung der Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes erfolgt. Die Berücksichtigung der Ionenwanderung ist sehr einfach, *a)* wenn nur zwei Ionensorten in der Lösung vorhanden sind (z. B. $CuSO_4$-Lösung ohne Zusatz von anderen Salzen), *b)* wenn ein großer Überschuß eines Fremdelektrolyts vorliegt, der am Elektrodenprozeß nicht teilnimmt. Im Fall *a)* ist bei einer kathodischen Abscheidung die elektrische Stromdichte i mit der Teilchenstromdichte j durch die Gleichung verknüpft:

$$i\,(1 - n_K) = zFj, \qquad (4)$$

worin n_K die Überführungszahl des Kations, z seine Wertigkeit und F die FARADAYsche Zahl bedeuten. Analoge Beziehungen gelten für anodische Auflösungen und Redoxvorgänge. Im Fall *b)* ist der Anteil der Wanderung am gesamten Transport der an der Elektrode reagierenden Ionen vernachlässigbar klein und muß nicht berücksichtigt werden. n_K in Gleichung (4) ist dann gleich Null zu setzen.

Um die NUSSELTsche Zahl berechnen zu können, muß die Konzentrationsdifferenz Δc zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Inneren der Lösung bekannt sein. Δc kann optisch gemessen werden[12]. Die einfachste Möglichkeit besteht aber darin, den Grenzstrom (der experimentell durch Aufnahme der Stromspannungskurve leicht erhalten wird) zu bestimmen. In diesem Fall ist die Konzentration an der Elektrodenoberfläche gleich Null und Δc ist durch die im allgemeinen bekannte Konzentration im Inneren der Lösung gegeben.

Experimentell ist in den letzten Jahren der Stofftransport bei der Elektrolyse sowohl bei natürlicher wie bei erzwungener Konvektion ziemlich eingehend untersucht worden.

322. Versuche bei natürlicher Konvektion

Die mit senkrechten ebenen Elektroden erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt. Die hydrodynamische Strömung wird hier durch die Dichteunterschiede der elektrolysierten Lösung hervorgerufen. Wird z. B. an einer senkrechten Kathode ein Metall abgeschieden, so ist die Konzentration und folglich das spezifische Gewicht der Lösung im Kathodenfilm kleiner als im Inneren des Elektrolyts. Die dadurch bedingte Auftriebskraft verursacht eine Strömung von unten nach oben, der Elektrode entlang. Diese Strömung ist analog der Luftströmung, welche längs eines senkrechten Heizkörpers beobachtet werden kann.

Wegen der Verschiedenheit der Strömungsverhältnisse müssen die dimensionslosen Kenngrößen des Problems zum Teil anders gebildet werden als beim bereits besprochenen Beispiel der angeströmten Elektrode. Die für den Auftrieb charakteristische Größe ist $g\frac{\Delta\varrho}{\varrho}\cdot g$ bedeutet die Erdbeschleunigung, $\Delta\varrho$ den Dichteunterschied zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Inneren des Elektrolyts, ϱ ist die mittlere Dichte der Lösung. Wegen der Proportionalität zwischen Dichte und Konzentration kann $\Delta\varrho$ in einfacher Weise mit Δc verknüpft werden. Eine charakteristische Länge des Systems ist die Elektrodenhöhe l. Die übrigen Variablen *(ν, D, Δc, j)* sind dieselben wie im Fall der angeströmten Elektrode. Im ganzen sind wiederum sechs Variablen vorhanden (Tab. 2), die zu drei dimensionslosen Kenngrößen zusammengelegt werden können. Zwei davon, die NUSSELTsche und die PRANDTLsche Zahl, können in derselben Weise wie im Fall der angeströmten Elektrode gebildet werden. An Stelle der REYNOLDSschen Zahl tritt die GRASHOFsche Zahl Gr

$$Gr = \frac{g\,\Delta\varrho\,l^3}{\varrho\,\nu^2}.$$

Die Diskussion der grundlegenden Differentialgleichungen des Stofftransports bei natürlicher Konvektion zeigt übrigens, daß in einem weiten Bereich die PRANDTLsche und die GRASHOFsche Zahl nicht getrennt berücksichtigt werden müssen, sondern daß deren Produkt als eine einzige Variable betrachtet werden kann[7]. In Abb. 1 ist deshalb auf der Abszisse das Produkt $Pr \cdot Gr$ aufgetragen.

Bei den in Abb. 1 wiedergegebenen Elektrolyseversuchen wurde die NUSSELTsche Zahl durch Messung des Grenzstroms bestimmt. Die von verschiedenen Autoren erhaltenen Ergebnisse stimmen gut miteinander überein. Bei den Versuchen wurden sämtliche Variablen des Problems innerhalb weiter Grenzen verändert. Der untersuchte Bereich geht aus Tab. 2 hervor. Es wurden auch verschiedene Lösungen elektrolysiert, wobei Cu, Ag, Cd, Tl abgeschieden wurde.

[12] N. IBL, Y. BARRADA und G. TRÜMPLER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 583.

Tab. 2
Untersuchter Bereich bei den Elektrolyseversuchen von Abb. 1

j	1,5	bis 1100	Mol/cm² sec × 10^6
Δc	0,005	bis 1	Mol/Liter
D	1,1	bis 20	cm²/sec × 10^6
ν	6,7	bis 88	cm²/sec × 10^3
l	0,1	bis 7,6	cm
$g\frac{\Delta\varrho}{\varrho}$	0,9	bis 135	cm/sec²
Gr	11	bis $2{,}3 \cdot 10^8$	
Pr	406	bis 83000	

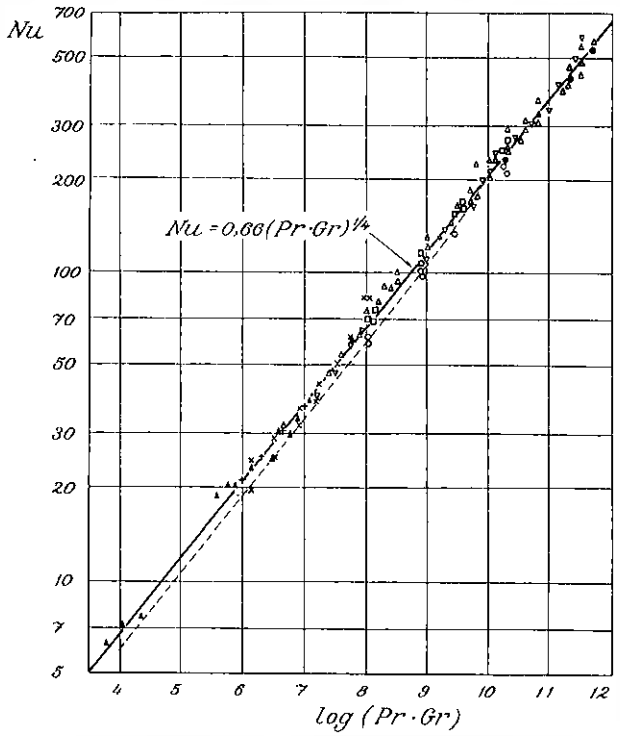


Abb. 1. Stoffübergang bei natürlicher Konvektion

——— Stoffübergang, – – – Wärmeübergang

Elektrolyseversuche: △ $CuSO_4 + H_2SO_4$ (WILKE und Mitarbeiter[13]); ▽ $AgClO_4 + HClO_4$ (WILKE und Mitarbeiter[14]); ▲ $Tl_2SO_4 + KNO_3$ (IBL, BUOB und TRÜMPLER[15]); + $Cd(NO_3)_2 + KNO_3$ (IBL, BUOB und TRÜMPLER[16]); × $CuSO_4$ (IBL[16]). Auflösungsversuche: □ Benzoesäure (WILKE und Mitarbeiter[14]); ○ Salicylsäure (WILKE und Mitarbeiter[14]); ● NaCl (WAGNER[17])

[13] C. R. WILKE, M. EISENBERG und C. W. TOBIAS, *J. Electrochem. Soc. 100* (1953) 513.

[14] C. R. WILKE, C. W. TOBIAS und M. EISENBERG, *Chem. Eng. Progr. 49* (1953) 663.

[15] N. IBL, K. BUOB und G. TRÜMPLER, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 2251.

[16] N. IBL, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1149. Der Grenzstrom wurde hier nicht durch Aufnahme der Stromspannungskurve gemessen, sondern aus dem Strom, bei dem Cu sich in Pulverform abzuscheiden beginnt, erhalten. Bei der Berechnung der dimensionslosen Kenngrößen wurden für D und ν die Werte eingesetzt, welche dem arithmetischen Mittel der Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche und im Inneren der Lösung entsprechen. In derselben Weise wurde bei der Auswertung der Meßwerte WAGNERS vorgegangen.

[17] C. WAGNER, *J. Physic. Chem. 53* (1949) 1030.

Man sieht, daß sich tatsächlich alle Versuchsergebnisse trotz dem Vorhandensein von sechs verschiedenen Variablen sehr gut auf eine einzige Linie einordnen lassen. Die Verwendung dimensionsloser Kenngrößen gestattet eine einfache Korrelation sämtlicher Größen, welche für den Stofftransport bei natürlicher Konvektion maßgebend sind. Die erreichte Vereinfachung ist analog derjenigen, welche in der Thermodynamik bei der Verwendung reduzierter Zustandsdiagramme erhalten wird.

Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den dimensionslosen Kenngrößen

$$Nu = 0{,}66\,(Pr \cdot Gr)^{1/4}. \qquad (5)$$

Der Exponent ¼ stimmt übrigens genau mit der von der Grenzschichttheorie vorausgesagten Potenz überein.

323. Versuche bei erzwungener Konvektion[18]

In Zusammenhang mit der Polarographie ist der Grenzstrom an rotierenden drahtförmigen Elektroden wiederholt untersucht worden[19]. EISENBERG, TOBIAS und WILKE[20] haben bei rotierenden Zylindern systematisch die Rotationsgeschwindigkeit, die Stromdichte, den Zylinderdurchmesser und den Abstand von der Gegenwand variiert. Aus ihren Versuchen ergibt sich die allgemeine Korrelation

$$Nu_d = 0{,}079\; Re_d^{0{,}7} \cdot Pr^{0{,}356}, \qquad (6)$$

worin die NUSSELTsche Zahl Nu_d und die REYNOLDSsche Zahl Re_d mit dem Zylinderdurchmesser und der Tangentialgeschwindigkeit gebildet worden sind. Der Abstand von der Gegenwand spielt in einem weiten Bereich keine Rolle und kann vernachlässigt werden. Untersuchungen des Stofftransports bei der Elektrolyse sind unter anderem auch an rotierenden Scheiben[21] sowie an angeströmten ebenen, ringförmigen[22, 23] Elektroden durchgeführt worden. Im allgemeinen wurden dabei einfache Potenzgesetze ähnlich wie in Gleichung (6) gefunden.

33. Analogie mit dem Wärme- und Impulsübergang

Die Verwendung dimensionsloser Kenngrößen in der Elektrochemie ist auch von Vorteil, wenn man von der Analogie mit dem Wärmeübergang Gebrauch machen will. Die grundlegenden Differentialgleichungen des konvektiven Stoff- und Wärmetransports sind formal dieselben, und die dimensionslosen Kenngrößen können in

[18] Eine eingehende Zusammenstellung der Literatur findet sich bei W. VIELSTICH[6] sowie L. L. BIRCUMSHAW und A. C. RIDDIFORD *Quart. Rev.* (London) *6* (1952) 157.

[19] Vgl. z. B. W. STOLL und H. BERBALK, *Mh. Chem. 84* (1953) 1179. H. A. LAITINEN und I. M. KOLTHOFF, *J. Physic. Chem. 45* (1941) 1079.

[20] M. EISENBERG, C. W. TOBIAS und C. R. WILKE, *J. Electrochem. Soc. 101* (1954) 306.

[21] G. SIVER, B. N. KABANOV, Журнал физической химии (Z. physik. Chem.) *22* (1948) 53, *23* (1949) 428.

[22] G. TRÜMPLER und H. ZELLER, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 952.

[23] C. S. LIN, E. B. DENTON, H. S. GASKILL und G. L. PUTNAM, *Ind. Eng. Chem. 43* (1951) 2136.

beiden Fällen in analoger Weise gebildet werden[24]. Es besteht daher die Möglichkeit, die für den Stoffübergang gültigen Beziehungen zwischen den dimensionslosen Kenngrößen aus den entsprechenden Gleichungen des Wärmeübergangs vorauszusagen. Dies ist insofern von Interesse, als Messungen des Wärmeübergangs in verhältnismäßig großer Zahl, auch bei komplizierten Strömungsverhältnissen, durchgeführt worden sind, während vielfach keine entsprechenden Versuchsergebnisse für den Stoffübergang vorliegen. Die PRANDTLschen Zahlen sind allerdings in beiden Fällen häufig stark verschieden. Die Übertragung einer für den Wärmeübergang gültigen Beziehung auf das entsprechende Stofftransportproblem ist daher oft mit einer Extrapolation verbunden. Welche Approximation dabei in einem konkreten Fall erreicht wird, ist aus Abb. 1 ersichtlich, wo für den Fall der natürlichen Konvektion neben dem Stoffübergang auch der experimentell bestimmte Wärmeübergang an geheizten senkrechten Platten in Luft[25] wiedergegeben ist. Die NUSSELTschen Zahlen sind in beiden Fällen im Mittel nur um etwa 10 % verschieden.

Eine ähnliche Analogie wie zwischen Stoff- und Wärmetransport besteht auch zwischen Stoff- und Impulsübergang. Die Messungen des Stoffübergangs können im Prinzip angeschlossen werden an diejenigen des Reibungswiderstandes eines in einer Flüssigkeit bewegten Körpers. Der Vergleich mit dem Reibungswiderstand ist im Falle der rotierenden Elektroden von EISENBERG, TOBIAS und WILKE[20] nach dem Prinzip der CHILTON-COLBURN-Analogie[2] durchgeführt worden, wobei eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt wurde.

34. Anwendungen

Die Hauptanwendungen der allgemeinen Beziehungen für den Stoffübergang, wie sie z. B. durch Gleichung (5) oder (6) gegeben sind, sind in der Elektrochemie die folgenden. Einerseits kann man diesen Beziehungen leicht den Grenzstrom entnehmen, dessen Kenntnis unter anderem für die Dimensionierung von technischen Elektrolysezellen oder bei analytischen Anwendungen der Elektrochemie von Bedeutung ist. Ferner können sie auch dazu dienen, die Konzentration der am Elektrodenprozeß beteiligten Ionen an der Elektrodenoberfläche zu berechnen, wenn der Elektrolysestrom kleiner als der Grenzstrom ist. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Konzentrationspolarisation vorauszusagen, die in verschiedener Hinsicht in der Elektrochemie eine wichtige Rolle spielt. Schließlich besteht die Hoffnung, aus den Beziehungen für den Stoffübergang Größen wie das *p*H im Kathodenfilm berechnen zu können. Elektrolysiert man z. B. ein Gemisch von $CuSO_4$ und H_2SO_4 unter solchen Bedingungen, daß nur Cu abgeschieden wird, so entsteht infolge der Wanderung durch das elektrische Feld eine Aufstauung der H^+-Ionen an der Kathodenoberfläche, wo dann das *p*H nicht dasselbe ist wie im Inneren der Lösung. Diese Verschiebung des *p*H-Wertes im Kathodenfilm ist bei der Elektrokristallisation von Metallen von wesentlicher Bedeutung.

Der Grenzstrom ergibt sich aus den Beziehungen für den Stoffübergang durch Auflösen nach j; aus Gleichungen (1), (4) und (5) folgt z. B.

$$i = \frac{zFj}{1-n_K} = \frac{zFD\Delta c}{(1-n_K)l}\left(Pr\cdot Gr\right)^{1/4}.$$

Die Konzentration an der Elektrodenoberfläche erhält man in analoger Weise durch Auflösen nach Δc.

Am einfachsten ist die Berechnung des Grenzstroms. Bei der Berechnung der Zusammensetzung der Lösung in der Nähe der Elektrode müssen vor allem die folgenden Schwierigkeiten berücksichtigt werden:

a) Bei der Anwendung der Dimensionsanalyse wurde angenommen, daß Δc in allen Teilen der Elektrode denselben Wert hat, d. h. daß die Konzentration längs der Elektrodenoberfläche überall die gleiche ist. Diese Bedingung ist beim Grenzstrom erfüllt, nicht aber bei beliebigen Versuchsbedingungen[26]. Bei gut leitenden Lösungen sind die Abweichungen wahrscheinlich gering. Es wäre indessen im Interesse der Weiterentwicklung der Theorie des Stofftransports bei der Elektrolyse, diese Frage experimentell näher zu untersuchen.

b) Voraussetzung für die Berechnung der Konzentration an der Elektrodenoberfläche ist die Kenntnis des Umsatzes der betrachteten Ionen (oder ungeladenen Teilchen) an der Elektrode. Wenn nur ein Elektrodenprozeß stattfindet, ergibt sich die Geschwindigkeit des Umsatzes unmittelbar aus dem Elektrolysestrom. Bei Vorliegen mehrerer Elektrodenreaktionen (z. B. bei gleichzeitiger Abscheidung von Cu und H_2) treten jedoch Komplikationen auf.

c) Die Berücksichtigung der Ionenwanderung infolge des elektrischen Feldes wird sehr schwierig, wenn z. B. bei einem Gemisch von $CuSO_4$ und H_2SO_4 die Aufstauung der H^+-Ionen an der Kathodenoberfläche berechnet werden soll. Es sind hier zwar Näherungsverfahren entwickelt worden[6, 13], die aber bis jetzt experimentell nicht geprüft worden sind.

Die durch Elektrolyseversuche gewonnenen Beziehungen des Stoffübergangs können auch außerhalb der Elektrochemie zur Voraussage des Stofftransports benützt werden. In Abb. 1 sind für den Fall der natürlichen Konvektion die bei der Elektrolyse erhaltenen Ergebnisse verglichen mit Messungen des Stoffübergangs bei der nichtelektrochemischen Auflösung verschiedener Verbindungen. Es wurden Versuche mit Benzoesäure, Salicylsäure und NaCl in Wasser durchgeführt. Die Teilchen-

[24] Vgl. z. B. E. ECKERT, *Einführung in den Wärme- und Stoffaustausch*, Berlin 1949; J. M. COULSON und J. F. RICHARDSON, *Chemical Engineering*, Bd. I (London 1954).

[25] Nach MCADAMS, *Heat Transmission*, 2. Auflage, S. 248, New York/London 1951.

[26] Vgl. N. IBL, W. RÜEGG und G. TRÜMPLER, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 1624.

stromdichte ergab sich dabei aus der Auflösungsgeschwindigkeit; die Konzentrationsdifferenz Δc wurde berechnet unter der Annahme, daß an der Phasengrenze eine gesättigte Lösung vorhanden ist. Bildet man wiederum die NUSSELTschen Zahlen, so zeigt sich, daß sich die Ergebnisse der Auflösungsversuche und diejenigen der Elektrolyseversuche sehr gut auf eine einzige Linie einordnen lassen (Abb. 1). Eine ebensogute Übereinstimmung wurde im Falle rotierender Elektroden von EISENBERG, TOBIAS und WILKE[20] festgestellt. Es ergibt sich daher die Möglichkeit, das elektrochemische System als Modell bei Untersuchungen des Stoffübergangs im allgemeinen zu verwenden. Der wesentliche Vorteil der elektrochemischen Methode besteht darin, daß die Teilchenstromdichte bequem und genau durch Messung des Elektrolysestroms ermittelt werden kann.

Bei der Verwendung des elektrochemischen Systems als Modell muß man sich allerdings die Eigenart des Stoffübergangs bei der Elektrolyse vergegenwärtigen. Die Anwesenheit eines elektrischen Feldes ist hier immer eine Komplikation. Abgesehen von der üblichen Wanderung der Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes stellt sich z. B. die Frage einer eventuellen Beeinflussung des Stoffübergangs durch einen elektrokinetischen oder elektroosmotischen Effekt. In der Polarographie mit der Hg-Tropfelektrode wird unter bestimmten Bedingungen eine stärkere hydrodynamische Strömung beobachtet, die als eine elektrokinetische Erscheinung gedeutet wird[27]. In einem solchen Fall kommen neue Variablen zu denjenigen hinzu, die wir bei der Bildung der dimensionslosen Kenngrößen berücksichtigt haben, und letztere werden eventuell durch keinen eindeutigen Zusammenhang mehr miteinander verknüpft sein. Stärkere Abweichungen dieser Art (die allerdings auch auf andere Weise als durch einen elektrokinetischen Effekt gedeutet werden können) sind bei natürlicher Konvektion unter extremen Bedingungen (sehr kleine Konzentrationen) tatsächlich festgestellt worden[15]. Wie das gegenwärtig vorliegende Versuchsmaterial zeigt, besteht indessen auch bei der Elektrolyse in einem weiten Bereich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den in üblicher Weise gebildeten dimensionslosen Kenngrößen.

[27] H. J. ANTWEILER, *Z. Elektrochem. 44* (1938) 831, 888.

Chronique Chronik Cronaca

NIELS BOHR, Ordinarius für theoretische Physik an der Universität Kopenhagen und Nobelpreisträger für Physik 1922, wurde von der Universität Basel, für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Kernphysik und die Theorie der Spektren, der Ehrendoktor verliehen.

Prof. Dr. CHARLES GRÄNACHER, Mitglied des Direktionskomitees der Ciba, feierte am 14. April seinen 60. Geburtstag. Der Jubilar gehört auch dem Verwaltungsrat der im Zusammenhang mit dem geplanten Bau eines schweizerischen Atomreaktors gegründeten «Reaktor AG» an.

Prof. Dr. ALBERT EINSTEIN, der Schöpfer der Relativitätstheorie, ist am 18. April in Princeton (New Jersey) gestorben. Aus Ulm kommend, wo er am 14. März 1879 geboren wurde, besuchte EINSTEIN in Aarau die Kantonsschule. Die Gelehrtenlaufbahn EINSTEINS nahm in der Schweiz ihren Anfang. Nach Erwerb des Schweizer Bürgerrechtes war er von 1902 bis 1909 am Patentamt in Bern, dann als Privatdozent für theoretische Physik an der Universität Zürich. Nach vorübergehender Tätigkeit in Prag (1911 bis 1912) kehrte EINSTEIN, einem Ruf als Professor an die Eidgenössische Technische Hochschule folgend, nach Zürich zurück. In den Jahren 1914 bis 1933 wirkte EINSTEIN als Mitglied der Preußischen Akademie der Wissenschaften und als Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Physik in Berlin. Unter dem Druck der politischen Verhältnisse wanderte der damals 54jährige Gelehrte nach den Vereinigten Staaten aus, wo er in Princeton ein neues Tätigkeitsfeld vorfand. – ALBERT EINSTEIN wurde 1921 für seine Verdienste um die Quantentheorie mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. Diese hielt vom 19. bis 22. Mai ihre 54. Hauptversammlung in Goslar ab. Die Vorträge befaßten sich mit den elektrochemischen Vorgängen an metallischen Elektroden.

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

Neue Mitglieder

Bieler Anton Dr., PD, Gotthardstraße 17, Zug

Feldmann Jacques Dr., Wettsteinallee 95, Basel

Müller Jürgen R. O., dipl. Chem., Mellingerstraße 95, Baden AG

Silbermann Henri C. Dr., Reichsgasse 7, Chur

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, gestützt auf Artikel 17 der Statuten, folgende Mitglieder wegen Nichtbezahlung der Mitgliederbeiträge aus dem Verbande ausgeschlossen:

Dr. Max Schenk, Basel
Dr. E. Schweikert, Ober-Uzwil
Eugen Fischer, Chemiker, Bülach
Dr. Emil Frei, Nußbaumen bei Baden
Dr. A. Muheim, Bern
Henry Nydegger, dipl. Chem., La Chaux-de-Fonds

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Société suisse de Chimie
Schweizerische Chemische Gesellschaft

Procès-verbal de l'assemblée d'hiver du 27 février 1955 à l'Institut de chimie de l'Université de Berne

La séance est ouverte par le président, M. BOISSONNAS, à 9 h. 50.

A. *Partie administrative*

1. Le procès-verbal de l'assemblée des 25 et 26 septembre 1954 à Altdorf est adopté.

2. Rapport du Comité pour 1954: Le président donne lecture de ce rapport, adopté sans observation: «Le 31 décembre 1954, notre Société comptait 13 membres honoraires (14 l'année précédente), 1612 (1656) membres ordinaires et 392 (370) membres extraordinaires, soit un total de 2017 membres, en diminution de 23 par rapport à l'année précédente.

En 1954, nous avons eu le regret d'enregistrer le décès de l'un de nos membres honoraires, le Professeur P. JOLIBOIS (Paris), ainsi que celui de neuf membres ordinaires, Dr V. BECKER (Zurich), Dr H. BRÜTSCH (Bâle), Dr E. GUTZWILLER (Bâle), Dr V. KARTASCHOFF (Binningen), Dr H. KUBLI (Bâle), Dr R. MATTHEY (Lausanne), Dr G. DU BOIS (St-Louis, U. S. A.), Dr W. KAUFMANN (Great Neck, U. S. A.), Dr F. SONNEBORN (New-York, U. S. A.).

Deux assemblées ordinaires ont eu lieu. Lors de l'assemblée d'hiver, à Zurich, le 28 février 1954, le Professeur W. HIEBER, de Munich, a développé le sujet suivant: *Valenzchemische Betrachtungen auf dem Gebiet der Metallcarbonyle.* 15 communications ont été présentées. Le prix MAX HARTMANN a été décerné au Dr C. H. EUGSTER, et le prix WERNER aux Dr E. HEILBRONNER, Dr P. BAERTSCHI et Dr G. BRUNISHOLZ. L'assemblée d'été a eu lieu à Altdorf les 25 et 26 septembre 1954 à l'occasion de la réunion annuelle de la Société helvétique des Sciences naturelles. 17 communications ont été présentées.

Le volume XXXVII des *Helvetica Chimica Acta* comprend 2453 pages, 318 p. de plus que celui de l'année précédente. Les frais de publication se sont élevés à 216.133 fr. (193.127 fr. 95), soit 23.005 fr. 05 de plus que l'année précédente. Sur cette somme, les frais d'impression et d'expédition s'élèvent à 204.159 fr. 55 (182.582 fr. 65). Les dons de l'industrie en faveur du Fonds du périodique se sont élevés à 34.652 fr. 50 (voir le rapport du trésorier). La Société exprime sa reconnaissance aux donateurs grâce auxquels notre périodique peut continuer de paraître malgré l'augmentation des frais. La fortune de notre Société a augmenté de 39.200 fr. 57.

Le nombre des abonnés en librairie aux *Helv. Chim. Acta* était, au 31 décembre 1954, de 1612, en augmentation de 49 par rapport à l'année précédente. Ainsi, en 1954, 3249 membres ou abonnés (3233) ont reçu notre périodique.

Notre Société a été représentée à la session de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft (du 27 au 30 mai 1954) par le Professeur K. CLUSIUS, au Congrès de l'Aluminium à Paris (du 14 au 19 juin 1954) par le Professeur A. VON ZEERLEDER, à l'assemblée de la Société suisse des Industries chimiques (2 septembre 1954) par le Professeur A. GUYER, et à l'assemblée de la Société suisse de Chimie analytique et appliquée (3 et 4 septembre 1954) par le Professeur H. DEUEL.»

3. Rapport du Trésorier: Le trésorier, M. WETTSTEIN, présente un extrait de son rapport, publié également en annexe aux *Helvetica Chimica Acta.*

Le résultat de l'exercice 1954 peut être considéré comme encourageant. Les frais d'impression et d'expédition des *Helv. Chim. Acta* sont à peu près équilibrés par les cotisations et les abonnements. Le bénéfice réalisé en 1954 est dû principalement aux subventions reçues de l'industrie chimique.

Le président remercie les généreux donateurs ainsi que M. WETTSTEIN et ses collaborateurs de la Société Ciba.

4. Rapport des vérificateurs de comptes: Ce rapport, signé par MM. WIZINGER et SCHENKEL, est lu par le président, en l'absence de M. WIZINGER, rapporteur habituel. Les vérificateurs ayant constaté la parfaite tenue des comptes, ceux-ci sont adoptés sans observation par l'assemblée qui en donne décharge au trésorier.

5. *Helvetica Chimica Acta*, rapport: La parole est donnée à M. CHERBULIEZ, président du Comité de rédaction des *Helv. Chim. Acta*, qui présente un résumé de son rapport pour 1954.

Pour l'année 1954, le volume XXXVII des *Helv. Chim. Acta* renferme 275 mémoires répartis sur 2370 pages (en 1953: 256 mémoires sur 2057 pages). La répartition linguistique des mémoires est la suivante: allemand 82,9 %, français 16,7 %, anglais 0,4 %.

La bibliothèque des *Helv. Chim. Acta*, gérée par l'Institut de Chimie organique de l'Université de Bâle, a reçu en échange des *Helv. Chim. Acta* 91 périodiques (93 en 1953: suppression de trois échanges annoncés par les éditeurs respectifs et introduction d'un nouvel échange avec les *Chemické Listy* de Prague). Ces périodiques d'échange sont de plus en plus demandés: 1820 fascicules ont été prêtés en 1954 contre 1625 en 1953.

M. CHERBULIEZ fait ensuite l'éloge des deux plus anciens membres du Comité de rédaction qui nous quittent pour raison d'âge: MM. BRINER et TREADWELL. M. TREADWELL conservera cependant la vice-présidence du Comité de rédaction jusqu'à l'assemblée d'été.

6. Comité suisse de la Chimie. Communications: M. STOLL, président du Comité suisse de la Chimie, donne lecture de son rapport pour l'année 1954. Ce rapport sera publié en annexe aux *Helvetica Chimica Acta.*

7. Propositions de revision partielle des statuts: A l'occasion de la réimpression de l'édition 1949 des statuts, et sur la proposition du Comité, le président donne lecture de la nouvelle rédaction des articles 4, 6 et 11 des statuts.

Ces textes seront discutés en deuxième débat à l'assemblée d'été.

8. Divers: a) Le président annonce la mise au concours du prix WERNER en 1956. Les circulaires seront envoyées aux laboratoires respectifs en temps voulu.

b) L'assemblée d'été n'aura pas lieu cette année dans le cadre de la session annuelle de la S. H. S. N., du fait du Congrès international de chimie organique qui se tiendra à Zurich cet été. Une séance administrative aura lieu cependant le samedi 23 juillet à Zurich.

Fin de la partie administrative: 10 h. 30.

B. *Partie scientifique*

Les résumés des communications ont été publié dans *Chimia 9* (1955) 114.

Schweizerisches Komitee für Chemie
Comité suisse de la chimie

Auszug aus dem Tätigkeitsbericht des Schweizerischen Komitees für Chemie, zu Handen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Die Hauptaufgabe, die uns seit Ende 1953 beschäftigt, nämlich die Durchführung der XVIII. Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie und des XIV. In-

ternationalen Chemiekongresses, die in der zweiten Hälfte Juli 1955 in Zürich stattfinden werden, ist vom Schweizerischen Komitee für Chemie an das Organisationskomitee und an Spezialkommissionen übergegangen.

Dadurch, daß Mitglieder des Schweizerischen Komitees für Chemie bei den Vorarbeiten für den Kongreß mitwirken (Professor CHERBULIEZ als Präsident des Redaktionskomitees, Dr. VETTER als Präsident des Finanzkomitees und der Berichterstatter als Vizepräsident des Organisationskomitees), ist eine stete Verbindung der Organe, die den Kongreß vorbereiten, mit dem Schweizerischen Komitee für Chemie und über dieses einerseits mit den Donatoren, die den Kongreß finanzieren, und andererseits mit dem Exekutivkomitee der Internationalen Chemie-Union gewährleistet.

Herr Professor KARRER hat Ende September an der Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Altdorf über den Stand der Vorarbeiten berichtet. Ihm, als dem Präsidenten des Organisationskomitees, und dem Generalsekretär, Herrn Dr. RUDOLF MORF, welche die Hauptarbeitslast bei der Organisation der Zürcher Veranstaltungen tragen, sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt. Seither, im Oktober, wurde das zweite und letzte Einladungszirkular in drei Sprachen (deutsch, französisch, englisch) in alle Welt versandt, und es sind bis zum 23. Februar 1954 540 Anmeldungen für Originalmitteilungen und 1500 definitive Anmeldungen von Kongreßteilnehmern eingegangen.

Die Erhöhung des nationalen Beitrages an die Internationale Union für reine und angewandte Chemie ist von den Vorständen aller drei Verbandsgesellschaften, die das Schweizerische Komitee für Chemie bilden, nämlich der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, gutgeheißen worden, so daß der Kasse der Internationalen Chemie-Union bereits für 1954 der erhöhte Jahresbeitrag von 1300 USA-S überwiesen werden konnte.

Als offizielle schweizerische Delegierte zur XVIII. Konferenz der Internationalen Chemie-Union sind von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie die Herren Dir. Dr. M. BOMMER, Basel, und Dir. Dr. H. KOECHLIN, Basel, von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft die Herren Prof. Dr. L. RUZICKA, Zürich, und Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Zürich, und von der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie die Herren Prof. Dr. O. HÖGL, Bern, und Prof. Dr. P.-E. WENGER, Genf, ernannt worden. Eine entsprechende Mitteilung an das Generalsekretariat der Union in Paris ist erfolgt. Prof. Dr. P. KARRER und der Berichterstatter haben als Vizepräsidenten der Union Sitz und Stimme im Bureau und im Conseil, so daß die Schweiz mit im ganzen acht Delegierten an der Zürcher Konferenz vertreten sein wird.

Wie schon vor einem Jahre berichtet wurde, hat das Exekutivkomitee der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie an der XVII. Konferenz in Stockholm im Sommer 1953 den Auftrag erhalten, zur Vermehrung der finanziellen Mittel der Union das Projekt einer Werbeaktion bei den Großfirmen der chemischen Industrie auf internationalem Boden zu studieren. Dieser Plan wurde weiter verfolgt, und es wurde auch bereits eine Werbebroschüre ausgearbeitet, die in englischer Sprache gedruckt und in deutscher Sprache druckfertig vorliegt. Bei der letzten Zusammenkunft des Exekutivkomitees, die am 28. und 29. Januar dieses Jahres stattfand, wurde hingegen beschlossen, mit dem Beginn der Werbeaktion noch zuzuwarten, bis man die zukünftige Organisation der Internationalen Union besser überblickt. Es soll darüber an der nächsten Sitzung des Exekutivkomitees, die unter Zuzug sämtlicher Vizepräsidenten der Union Mitte April in London stattfinden wird, und an der XVIII. Konferenz der Union im Juli in Zürich verhandelt werden.

Die Hauptfrage über eine Änderung der Struktur der Union wird die eventuelle Gründung eines ständigen Generalsekretariates sein. Der bisherige, hochverdiente Generalsekretär der Union, Herr Professor DELABY in Paris, möchte bei Anlaß der XVIII. Konferenz sein Amt niederlegen, und es wird für einen Nachfolger nicht mehr zumutbar sein, das Amt eines Generalsekretärs, das an den Inhaber immer größere Anforderungen an Zeit und Kraft stellen wird, im Nebenamt zu führen, wenn er nicht wenigstens über ein ständiges Bureau mit Schreibkräften und über einen jüngeren, fach- und sprachenkundigen Sekretär, der ihm die Hauptarbeit abnimmt, verfügen kann.

Auf die Umfrage, wie sich die einzelnen nationalen Komitees zur Gründung einer unabhängigen Internationalen Union für Biochemie stellen, haben alle wichtigeren Länder geantwortet, und zwar meistens in zustimmendem Sinne; doch kam bei fast allen der bestimmte Wunsch zum Ausdruck, daß in der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie die Sektion für Biochemie beibehalten werden soll, damit der enge Kontakt der Biochemie mit anderen Fachrichtungen, vor allem mit der organischen Chemie, gewahrt bleibt. Es sei daran erinnert, daß vom 1. bis 6. August 1955, also kurz nach dem Zürcher Kongreß für organische Chemie, der dritte Internationale Kongreß für Biochemie in Brüssel stattfindet.

An Stelle des ursprünglich in der Schweiz vorgesehenen internationalen Symposiums für mikrochemische Technik, auf dessen Abhaltung wir verzichten mußten, hat es die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie, zusammen mit dem Verein Österreichischer Chemiker, übernommen, unmittelbar vor dem Zürcher Kongreß, d. h. vom 12. bis 16. Juli 1955, in Wien eine internationale Tagung für Mikrochemie durchzuführen, zu der auch die Schweizer Chemiker eingeladen sind. Das Einladungszirkular, das Einzelheiten über diese Tagung bringt, ist in den letzten Tagen verschickt worden.

Der Präsident des
Schweizerischen Komitees für Chemie
ARTHUR STOLL

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 20. Januar 1955

M. MIRNIK (Zagreb), *Über die Theorie der Stabilität von Kolloiden*

Die Fällungserscheinungen von Kolloiden, wie z. B. AgJ-Solen, können von Standpunkte der Kinetik, d. h. durch Messen der Vergrößerungsgeschwindigkeit bzw. der zahlenmäßigen Abnahme der Teilchen, untersucht werden. Ganz besonders eignen sich dafür die Lichtstreuungsmessungen, wie sie B. TEŽAK entwickelt hat, nach dessen Verfahren[1] laufend ungeführe Angaben über die Größe und folglich über die Anzahl der Teilchen im Fällungssystem erhalten werden können. Dank dieser Technik war es möglich, eine große Zahl von Systemen zu untersuchen. Die gewonnenen Resultate tragen viel zur Klärung der Phänomenologie der Fällungserscheinungen und zur Weiterentwicklung und Revision der vorhandenen Theorien der Doppelschicht bzw. der Stabilität der Kolloide bei.

Als einer der wichtigsten Faktoren, von welchen die Fällungsprozesse abhängen, muß die Aktivität der potentialbestimmenden Ionen angesehen werden, die man am einfachsten potentiometrisch mit einer entsprechenden Elektrode mißt[2].

Die Aktivitäten sind vom Vortragenden bei den Fällungsuntersuchungen und bei den elektrokinetischen Messungen durchwegs mit Elektroden gemessen worden, welche durch ihre besondere Bearbeitung und Paraffinierung den theoretischen Forderungen genügend entsprechen.

Die Fällungssysteme wurden im *statu nascendi* beobachtet, d. h. unter Bedingungen, bei welchen die Mischdauer der Fäl-

[1] B. TEŽAK und Mitarbeiter, *J. Physic. Chem. 55* (1951) 1557, 1567 und zitierte Literatur.

[2] M. MIRNIK und B. TEŽAK, *Trans. Faraday Soc. 50* (1954) 65 und zitierte Literatur.

lungskomponenten im Vergleich zur Dauer des Fällungsprozesses verhältnismäßig kurz ist. Das Mischen der Komponenten sollte somit ohne Einfluß auf den sich später zu entwickelnden Prozeß bleiben. Dies kann gewöhnlich durch genügend schnelles Mischen der Fällungskomponenten niederer Konzentrationen (10^{-3} bis 10^{-5} Mol) oder durch Zugießen einer Fällungskomponente zur anderen mit regulierter Geschwindigkeit erreicht werden. Im letzten Fall sollen sich die Werte der Aktivitäten praktisch kontinuierlich von stabilitätsverursachenden zu koagulationsverursachenden ändern, d. h. von solchen, bei denen die Prozesse langsam, zu solchen, bei welchen sie schnell verlaufen.

Als wichtigste Variabeln, von welchen die Art und Weise der Entwicklung des Fällungsprozesses in einem entsprechenden System, z. B. im AgJ-System ($AgNO_3 + NaJ \rightarrow AgJ + NaNO_3$) abhängt, werden aufgefaßt: 1. die Konzentration des gebildeten AgJ; 2. die Konzentration des durch die Reaktion entstandenen oder zugegebenen $NaNO_3$, welche richtiger als Aktivitäten des Na^+ bzw. NO_3-Ions gemessen werden sollten; 3. die pAg- und pJ-Werte.

Mit Hilfe von Zeitkurven für die Änderung der tyndallometrischen Werte können in erster Linie drei verschiedene Gruppen von Prozessen aufgefunden werden: 1. Ionen- und Komplexlöslichkeiten; 2. verschiedene Prozesse, welche das stabile Gebiet charakterisieren und welche offenbar als Rekristallisationen bzw. Kristallisationen aufzufassen sind; 3. Prozesse, welche die unstabilen Gebiete charakterisieren und als isoelektrische Koagulationen, Koagulationen mit neutralen und Koagulationen mit potentialbestimmenden (Konzentrationsmaximum) Elektrolyten bekannt sind.

Die experimentell ermittelten Grenzen der Variabeln in solchen Prozessen werden als: 1. Grenze der Komplexlöslichkeit, 2. positive, 3. negative Aktivitätsgrenze der Stabilität und 4. Koagulationswerte der neutralen oder potentialbestimmenden Elektrolyte bezeichnet.

Eine übersichtliche Darstellung der relativen Lage aller dieser Prozesse kann in einem Koordinatensystem erfolgen, in dem als Ordinate der Logarithmus der Konzentration des neutralen Elektrolyten und als Abszisse die pJ- bzw. die pAg-Werte aufgetragen sind, während die Konzentration des gebildeten AgJ konstant bleibt[3,4]. Solche Darstellungen könnten zur Deutung mancher Erscheinungen der analytischen und präparativen Chemie, der photographischen Emulsionstechnik und ähnlicher Gebiete, herangezogen werden. Besonderen Nutzen können wir bei der Aufstellung oder Verifizierung von Theorien der Stabilität der Kolloide erwarten.

In den letzten Jahren konnte man den Eindruck erhalten, daß die Theorie der Stabilität der Kolloide nach VERWEY und OVERBEEK[5] – die, wie sich während der Diskussion der Faraday-Gesellschaft[6] in Sheffield (15. bis 18. September 1954) herausstellte, eigentlich die Theorie nach DERJAGUIN-LANDAU-VERWEY-OVERBEEK genannt werden sollte – die wichtigsten Erscheinungen der Kolloide quantitativ erklären kann. An der Diskussion wurden aber durch DERJAGUIN, DERVICHIAN, TEŽAK und den Vortragenden Einwände gegen die Interpretation der Theorie erhoben. Aus diesen Einwänden sollte hervorgehen, daß der Teilchenradius nicht als eine fundamentale Größe zur Theorie der Stabilität herangezogen werden kann. Die VAN DER WAALSsche Konstante wurde wahrscheinlich 10^3 mal zu groß angenommen und deswegen können die Ergebnisse der Theorie nur noch prinzipiell und qualitativ mit experimentellen Resultaten verglichen werden. Das Postulat der Theorie $H_{om} = 1/K$ (H_{om} die Entfernung des Maximums der Interaktionsenergie von der Teilchenoberfläche) kann experimentell nicht direkt geprüft werden.

Eine graphische Darstellung[7] des Zusammenhanges der pAg(pJ)-Werte und der Koagulationswerte neutraler Elektrolyte kann mit den theoretischen Darstellungen VERWEYS und OVERBEEKS[5] verglichen werden, da die Potentiale ψ_δ (Ionenanteil des GALVANI-Potentials) der Theorie proportional den pAg(pJ)-Werten sein müssen. Dieser Vergleich zeigt uns aber, daß der Charakter der theoretischen und experimentellen Kurven im Grunde verschieden ist. Der Vortragende glaubt – da man den allgemeinen Charakter der theoretischen Kurven durch keine «Verbesserungen» oder «Verfeinerungen» der Theorie ändern kann –, daß damit bewiesen ist, daß die Interpretation der DEBYE-HÜCKEL-Dicke $1/K$ und des Ionenanteils des GALVANI-Potentials nicht als experimentell gerechtfertigt aufgefaßt werden kann.

Die Frage, ob überhaupt die STERN-GOUY-Struktur der Doppelschicht als genügend sicher aufgefaßt werden kann, um als Basis einer Stabilitätstheorie zu dienen, glaubt der Vortragende[6] durch einen Vergleich von Fällungserscheinungen (Stabilität-Unstabilität-Zusammenhänge) mit den Elektrodeneigenschaften, mit den elektrophoretischen und elektroosmotischen Eigenschaften des AgJ-Systems, verneinen zu können. Es wird wahrscheinlich nicht möglich sein, alle schon jetzt bekannten experimentellen Tatsachen nur mit einem potentialbestimmenden Vorgang zu deuten. Von den theoretisch bekannten, bis jetzt bei der Deutung nicht in Betracht gezogenen, aber möglichen Potentialen, werden außer des Ionenanteils noch der Dipolanteil des GALVANI-Potentials, die VOLTA-Potentialdifferenz (eigentlich das Kontaktpotential) und das dielektrische Phasengrenzpotential genannt. Der Vortragende glaubt mit Sicherheit behaupten zu können, daß die bis jetzt herangezogenen theoretischen Voraussetzungen und experimentellen Tatsachen zu unvollständig waren, um die Aufstellung einer allgemeinen Theorie der Stabilität oder der elektrischen Doppelschicht zu ermöglichen. Deshalb wird wahrscheinlich eine Revision der theoretischen Voraussetzungen und eine Vervollständigung des experimentellen Materials notwendig sein.

Abgesehen davon entwickelte TEŽAK[8] Anschauungen, um den elementaren Akt der Reaktion der koagulierenden Ionen mit der Doppelschicht, der die Koagulationen einleitet, deuten zu können. Im Gegensatz zu den homogenen «verschmierten» Ladungsverteilungen der üblichen Betrachtungsweise deutet TEZAK die Assoziations-Dissoziations-Wahrscheinlichkeit des einzelnen adsorbierten Ions mit dem Gegenion des koagulierenden neutralen Elektrolyten als den Vorgang, der die Stabilität der Teilchen oder die Koagulation verursacht. Diese Wahrscheinlichkeit kann mit den BJERRUM-Abständen charakterisiert werden. Seine Voraussetzungen konnten für das AgBr- und AgJ-System für rund zwanzig Gegenionen von vier verschiedenen Wertigkeiten hinsichtlich des Einflusses ihrer Wertigkeit (SCHULZE-HARDY-Regel), als auch in bezug auf ihren (krystallographischen) Durchmesser experimentell quantitativ bestätigt werden. Der Ionendurchmesser wird hier als eine fundamentale Größe betrachtet. Die Koagulation wird eingeleitet, wenn sich das Assoziations-Dissoziations-Verhältnis zwischen dem adsorbierten potentialbestimmenden Ion und dem Gegenion einerseits und zwischen dem Gegenion und dem Nebenion andererseits charakteristisch ändert. Die Änderung dieses Verhältnisses muß bei aber einer kritischen Konzentration erfolgen, die sich experimentell als der Koagulationswert widerspiegelt. Der Koagulationsvorgang, d. i. die Annäherung der Teilchen oder der Peptisationsvorgang, das Entfernen der Teilchen, werden als Folgen der Änderung dieses Verhältnisses angenommen und durch osmotische Effekte gedeutet.

[3] B. TEŽAK und Mitarbeiter, *Disc. Faraday Soc. 18* (1955).

[4] B. TEŽAK und Mitarbeiter, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 301.

[5] E. J. W. VERWEY und J. TH. G. OVERBEEK, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, New York 1948.

[6] *Disc. Faraday Soc. 18* (1955).

[7] M. MIRNIK, F. FLAJŠMAN, K. F. SCHULZ und B. TEŽAK, in Vorbereitung.

[8] E. MATIJEVIĆ, K. F. SCHULZ und B. TEŽAK, in Vorbereitung.

Zum Schluß betonte der Vortragende, daß die Koagulationsproblematik, die mit den klassischen Arbeiten von SELMI und FARADAY eröffnet wurde, noch immer größtenteils ungelöst ist und ein breites Gebiet experimenteller und theoretischer Forschung darstellt. Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 23. Februar 1955

R. KUHN (Heidelberg), *Über die Oligosaccharide der Frauenmilch.*

Seitdem der Referent 1952 anläßlich des Kongresses der Nobelpreisträger für Chemie in Lindau in einem Vortrag über die Vitamine der Milch auf die besondere Bedeutung von stickstoffhaltigen Sacchariden in der Frauenmilch hingewiesen hat, sind über diese Oligosaccharide am MAX-PLANCK-Institut für Medizinische Forschung in Heidelberg eingehende Untersuchungen durchgeführt worden. Ausgehend von der Tatsache, daß sich Kuhmilch und Frauenmilch in bezug auf Art und Menge ihrer Komponenten wesentlich unterscheiden, wurde festgestellt, daß die erstere weniger als 0,01 %, die letztere hingegen 0,4 % an Oligosacchariden enthält. Diesem Unterschied in der chemischen Zusammensetzung ist natürlich auch von medizinischer Seite hinsichtlich der Säuglingsernährung Beachtung geschenkt worden.

Das Ziel der chemischen Untersuchungen bestand in der Isolierung der Oligosaccharide und in der Ermittlung ihrer Konstitution durch Abbau und Synthese. Die Gewinnung der Oligosaccharide erfordert zahlreiche Operationen, bis schließlich durch Chromatographie an Kohle-Celit-Säulen die einzelnen Saccharide gewonnen werden können. Auf diese Weise fand man Di- bis Hexa-Saccharide, welche nun einzeln mittels partieller Hydrolyse durch verdünnte Mineralsäuren zerlegt wurden. Auch Enzyme fanden Anwendung zur Spaltung der Oligosaccharide. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Papierchromatographie und ihre Identifizierung durch verschiedene Reaktionen, wie z. B. die Farbreaktion nach MORGAN-ELSON.

Als Hydrolyseprodukte wurden *d*-Glucose, *d*-Galaktose und *l*-Fucose festgestellt, daneben aber auch stickstoffhaltige Verbindungen, welche allein für die Wirksamkeit der Oligosaccharide als Wuchsstoffe verantwortlich sind. Aus dem dargebotenen umfangreichen Versuchsmaterial sei hier als Beispiel nur der Abbau der Lacto-N-tetraose, des ersten in kristallisierter Form aus Frauenmilch gewonnenen Produktes erwähnt. Durch partielle Säurehydrolyse ließ sich daraus ein als Lacto-N-biose bezeichnetes Disaccharid gewinnen. Seine Konstitution konnte durch Überführung in das Osazon ermittelt werden, welches sich als identisch mit dem Osazon der durch Synthese erhaltenen 3-*β*-*d*-Galaktosido-*d*-fructose erwies. Damit war der Bau der Lacto-N-biose als 3-*β*-*d*-Galaktosido-N-acetyl-*d*-glucosamin bewiesen. Ein aus der Frauenmilch isoliertes Hexasaccharid von der Bruttoformel $C_{38}H_{65}O_{29}N$ ließ sich abbauen zu je zwei Molekülen *d*-Galaktose und *l*-Fucose und je einem Molekül *d*-Glucose und N-Acetyl-glucosamin. Sehr wesentlich für den Bau der Oligosaccharide ist die Art der gegenseitigen Bindung der Komponenten, welche ebenfalls weitgehend erforscht ist.

Man kann also auf Grund der bisherigen Untersuchungen den Bau der Oligosaccharide einigermaßen überblicken, wenn auch noch verschiedene Einzelheiten abzuklären sind. Als charakteristisch für diese Stoffe ist vor allem das Vorhandensein von Glucosamin als Baustein zu betrachten. Zum Schluß wurde die Frage der serologischen Eigenschaften der Oligosaccharide und eines eventuellen Zusammenhanges mit den hochmolekularen Blutgruppensubstanzen gestreift. Auf Grund der mit den Untersuchungen gewonnenen Abgrenzungen kann jedoch eine Mittelstellung der Oligosaccharide zwischen den Zuckerstoffen und den Blutgruppensubstanzen der Frauenmilch nicht angenommen werden. A. BIELER

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik. XXI. Band 1954. Herausgegeben von W. HUSMANN. 279 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Gebunden DM 21.60. – Der vorliegende Band enthält die Vorträge der am 3. und 4. Mai 1954 in Bad Dürkheim stattgefundenen Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie der Gesellschaft deutscher Chemiker sowie weitere Fachbeiträge, die mehrheitlich sehr aktuelle Themen der Wasserversorgung und der Abwasserbeseitigung enthalten. Im besonderen sei auf die Arbeiten über die Rolle des Sulfats im limnologischen Kreislauf (OHLE), die Keimtötung durch Chlordioxyd und Ozon (HOLLUTA und UNGER) sowie über den Einfluß von grenzaktiven Substanzen auf die Abwasserreinigung und auf die Selbstreinigung der Flüsse (SIERP und THIELE) hingewiesen. H. MOHLER

A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis. Von R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG. VIII + 484 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden $ 8.00. – Das Buch stellt eine Fortentwicklung des Werkes von BLOCK, LE STRANGE und ZWEIG (1952) dar, indem der von DURRUM bearbeitete Abschnitt über Papierelektrophorese hinzugekommen ist. Die Verfasser stehen bedeutenden biochemischen Laboratorien vor, und ihre große eigene Erfahrung mit den Papiermethoden hat die Darstellung unverkennbar beeinflußt. Die zahlreich mitverarbeiteten praktischen Anmerkungen zu bewährten Methoden stempeln das Buch zum wertvollen Wegweiser. Die vielfältigen Versuche zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen erfahren eine kritische Sichtung. Ein Vergleich mit dem Genauigkeitsanspruch bei Säulenchromatographie wäre erwünscht. Für solche Beurteilung der Leistungsfähigkeit verschiedener analytischer Techniken ist die umfassende Darstellung der chromatographischen Verfahren durch die beiden LEDERER (*Chromatography*, 1954) überlegen. Von den Faktoren, welche die Bewegung der Stoffe im Papier beeinflussen, wird die Adsorption hervorgehoben und darauf hingewiesen, daß mehrere Aminosäuren allein mit Wasser trennbar sind. – Es ist bekannt, daß DURRUM einer der ersten war, dem es gelang, der Papierelektrophorese eine gültige Form zu geben. So bietet er eine ausgezeichnete Schilderung der einzelnen Entwicklungsstufen. Die stürmische Entwicklung brachte es mit sich, daß man manche Einzelheiten erfährt, die entweder noch nie veröffentlicht wurden oder eben erst im Druck sind. Bemerkenswert sind die mitgeteilten Fortschritte mittels kontinuierlicher Elektrophorese. Wie im Abschnitt über Papierchromatographie werden theoretische Unterlagen nur insofern angeführt, als sie zum besseren Verständnis der Methode dienen. Die vielerlei Anwendungen im einzelnen zu nennen, wäre auf dem beschränkten Raum von 77 Seiten nicht möglich. Die Auswahl der zahlreichen Abbildungen ist ebenso vorzüglich wie die gesamte Ausstattung des Buches. Sach- und Autorenregister werden ergänzt durch eine lückenlose Bibliographie. CH. WUNDERLY

Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und Spektroskopie, dritter Band: *Ergebnisse in tabellarischer und graphischer Form*, 1. Hälfte: *Tabellen.* Von H. ZEISE. XL + 311 Seiten. S. Hirzel, Verlag, Leipzig 1954. Gebunden DM 20.–. – In den vorliegenden Tabellen sind kritisch gesichtete Werte der molaren spezifischen Wärme, der molaren thermischen Enthalpie, der molaren Entropie sowie der molaren freien Enthalpie für eine große Reihe von gasförmigen Substanzen und für einige Substanzen in kondensierter Phase tabelliert. Den Haupttabellen angeschlossene Nachträge berücksichtigen die Literatur bis und mit 1953. – Ein wesentlicher Mangel, der den Tabellen anhaftet, ist, daß sämtliche Literaturzitate fehlen, da diese in die zweite, noch ausstehende Hälfte des dritten Bandes verlegt wurden. Ein Zurückgreifen auf die Original-Literatur und ein Vergleich derselben mit den tabellierten Werten ist damit sehr erschwert und zum Teil völlig verunmöglicht. Dazu kommt, daß Dr. F. MATTHES, der nach dem Hinscheid von Prof. H. ZEISE den vorliegenden Band redigiert hat, im Vorwort darauf hinweist, daß er nicht in der Lage sei, die Bearbeitung des fehlenden zweiten Teils zu übernehmen, und daß er hoffe, «daß in Kürze ein Fachgenosse bereit sein wird, diese Aufgabe zu übernehmen und das Werk von Dr. HEINO ZEISE zu Ende zu führen». Bis zu diesem – vorläufig nicht absehbaren – Zeitpunkt ist aus offensichtlichen Gründen der vorliegende, an sich ganz vorzügliche, erste Teil wesentlich entwertet. E. HEILBRONNER

Biochemie der Spurenelemente. Von K. SCHARRER. 3. Auflage. VIII + 404 Seiten + 8 farbige Tafeln. Verlag Paul Parey, Berlin/Hamburg 1955. Gebunden Fr. 39.60. – Angesichts des starken Anwachsens der Literatur über Spurenelemente in den letzten zehn Jahren war die völlige Überarbeitung und beträchtliche Erweiterung dieser Monographie wünschbar und erforderlich. Die Vermehrung des Umfanges hat den Autor zur Unterteilung des Stoffes in zwei Hauptteile veranlaßt. Im ersten wird die Bedeutung der Spurenelemente für Boden und Pflanze, im zweiten die Bedeutung derselben für die menschliche und tierische Ernährung behandelt. Beiden Abschnitten ist ein separates, ausführliches Literaturverzeichnis angeschlossen, welches gesamthaft über 2600 Zitate umfaßt. In Ermangelung einer brauchbaren Systematik sind die 34 bzw. 24 Kapitel über die einzelnen Elemente in alphabetischer Reihenfolge angeordnet worden. Der erste Abschnitt über den Pflanzenstoffwechsel, welcher zum Arbeitsgebiet des Autors gehört, verrät eine gründliche und umfassende Bearbeitung und stellt mit seiner reichlichen Dokumentation ein willkommenes Nachschlagewerk dar. Demgegenüber ist der zweite, der Ernährung gewidmete Abschnitt mit 40 Textseiten etwas kurz ausgefallen. Obwohl auch er zur Orientierung für den Außenstehenden recht brauchbar ist, wäre besonders den Halogenen, Fluor und Jod angesichts ihrer Bedeutung in Biologie und Medizin etwas mehr Raum zu gönnen gewesen. Ob die Zugehörigkeit des Broms zu den lebensnotwendigen Elementen heute schon als erwiesen betrachtet werden darf, möge dahingestellt bleiben. Solche Meinungsunterschiede weisen eben darauf hin, daß unsere Kenntnisse über den Stoffwechsel der Oligoelemente bei Mensch und Tier trotz der Fülle von Zitaten noch recht lückenhaft sind. Daß nun einmal die Pflanze für die Spurenelementforschung das weitaus dankbarste Versuchsobjekt darstellt, wird auf den am Schluß des Werkes beigegebenen Kunstdrucktafeln mit aller Deutlichkeit dargetan. H. AEBI

The Harvey Lectures, Series XLIX (1953–1954). Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden $ 7.50. – Band 49 der *Harvey Lectures* enthält drei Beiträge, welche für den biologisch orientierten Chemiker von Interesse sind. Unter dem Titel «Oxydative Phosphorylierung» gibt LEHNINGER eine umfassende Übersicht der gegenwärtigen Anschauungen über den Energiestoffwechsel der Zelle. Die alte Lehre von den Zusammenhängen zwischen Dissimilation und Assimilation erfuhr durch die Aufklärung der oxydativen Phosphorylierung eine experimentelle Grundlage. Die sogenannten Mitochondrien verfügen über ein Fermentsystem, das in der Lage ist, einen Teil der bei der Oxydation freiwerdenden Energie aufzufangen und für verschiedene Zwecke dienstbar zu machen. Im Vordergrund dieser Reaktionen steht die Umwandlung der Adenosin-Diphosphorsäure (ADP) in Adenosin-Triphosphorsäure (ATP) nach der Gleichung ADP + anorganisches Phosphat ⟷ ATP, wobei jedesmal 12000 cal umgesetzt werden. Diese Grundform ist sowohl dem anaeroben (Glycolyse) wie besonders dem aeroben Stoffwechsel eigen. So entstehen bei der anaeroben Umwandlung von Glucose in Milchsäure 3, bei der Oxydation der Brenztraubensäure zu CO_2 und H_2O 15 ATP. Bei dieser letzten Reaktion werden 273000 cal frei und 180000 cal zurückgewonnen (15 × 12000), dieses ergibt einen Nutzeffekt von 66 %. In anderen Fällen findet man eine 40–50prozentige Ausnutzung. – Die Phosphorylierung der ADP stellt eine Begleitreaktion des Elektronentransportes beim Tricarbonsäurezyklus von *Krebs* dar. Dadurch ist ein rationelles Zusammenwirken zwischen Energiegewinn, Energieverbrauch und Energievorrat gewährleistet. – Durch gewisse chemische Substanzen, insbesondere durch Nitro- sowie Halogenphenole, kann dieses System so abgeändert werden, daß die Vorgänge ohne Energieeinsparung ablaufen und der Quotient P : O (Mikromol verestertes anorganisches Phosphat zu Mikroatom verbrauchten Sauerstoffs) von normal 3,0 auf Null herabsinkt. – Der Nobelpreisträger L. PAULING berichtet über seine jahrelangen Arbeiten zur Aufklärung der Ursache gewisser Blutkrankheiten. Spezielles Interesse wurde einer Blutkrankheit gewidmet, bei der die roten Blutkörperchen ihre Kugelgestalt verlieren und sichelförmig erscheinen. Die Hämkomponente solcher Blutkörperchen unterscheidet sich nicht von derjenigen normaler Erythrozyten. Auch der Globinanteil weist die gleichen physikalisch-chemischen Merkmale auf, nur ist die Verteilung von vier Aminosäuren (Leuzin, Serin, Valin und Threonin) eine etwas andere. Ausgehend von der Tatsache, daß die typische Sichelstruktur nur bei O_2-Mangel auftritt und durch O_2-Zufuhr rückgängig gemacht werden kann, entwickelt PAULING die Vorstellung, daß die Erkrankung auf einer vererbten unphysiologischen Faltung gewisser Polypeptidketten im Globinanteil beruht. Ähnlich wie bei der Antigen-Antikörper-Reaktion kommt es beim Zusammentreffen gewisser unphysiologischer Gene zu einer Annäherung komplementärer Stellen der Globinmoleküle, welche eine Änderung des äußeren Aussehens der roten Blutkörperchen bedingen. PAULING spricht von einer Erkrankung des Moleküls gewisser Gene und ist der Ansicht, daß mit der Zeit auch andere Zellschädigungen auf eine strukturelle Abweichung eines einzelnen Moleküls werden zurückgeführt werden können. – Der Vortrag von FROMAGEOT ist den neueren Ergebnissen auf dem Gebiete des Schwefelstoffwechsels gewidmet. In den Mittelpunkt wird die Cysteinsulfinsäure gestellt, $\left(\begin{matrix}O\\ HO\end{matrix}\!\!>\!S\!-\!CH_2CH(NH^2)\cdot COOH\right)$, welche durch Transaminierung in β-Sulfinbrenztraubensäure $\left(\begin{matrix}O\\ HO\end{matrix}\!\!>\!S\!-\!CH_2\cdot CO\cdot COOH\right)$ übergeht. Diese Umwandlung erfolgt unter Mitwirkung von zwei Gliedern des Tricarbonsäurezyklus, der α-Ketoglutarsäure und der Oxalessigsäure. Damit ist der Anschluß des Schwefelstoffwechsels an den allgemeinen Stoffumsatz gegeben. Weitere Veränderungen der Cysteinsulfinsäure führen entweder durch Oxydation zu Cysteinsäure ($HO_3S-CH_2CH[NH_2]COOH$) oder durch Decarboxylierung zu Hypotaurin ($HO_2S-CH_2-CH_2NH_2$), das dann in Taurin umgewandelt wird. Die Decarboxylierung der Cysteinsulfinsäure spielt sich unter Mitwirkung des Pyridoxals ab. – Außer den angeführten Beiträgen enthält der vorliegende Band eine Anzahl wichtiger Abhandlungen, welche moderne medizinische Fragen betreffen.

I. ABELIN

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. Von J. A. RIDDICK und E. E. TOOPS durchgesehene zweite Auflage des Werkes von A. WEISSBERGER und E. S. PROSKAUER. Vol. VII der Reihe «Technique of Organic Chemistry». VII + 552 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Gebunden $ 8.50.

Physical Chemistry. Von F. DANIELS und R. A. ALBERTY. VIII + 671 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 6.50.

Handbuch der technischen Elektrochemie. Herausgegeben von G. EGER. 4. Band: *Die Anwendung des elektrischen Ofens in der metallurgischen Industrie*, 2. Teil A. Von H. ALMQUIST, H. CHRISTIANSEN, F. C. COLLIN, K. SANDVOLD, F. SOMMER, E. SVENDSEN und F. WALTER. XII + 464 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1955. Gebunden DM 54.–.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Synthese von Vitaminen

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

HP 302152 (P 50). N'-[N-(3,3-Diäthoxy-2-keto-propyl)-N-(*p*-toluolsulfonyl)-*p*-amino-benzoyl]-1-glutaminsäure-diäthylester; Folsäurezwischenprodukt. Oxydation der entsprechenden 2-Oxy-Verbindung mit Chromsäure.

Glaxo Laboratories Ltd., London:

HP 302528 (P 50). 1-(1'-Oxy-2',6',6'-trimethyl-cyclohexyl)-3-methyl-octatrien-(1,3,5)-ol-(7) bzw. -3,7-dimethyl-nonatetraen-(1,3,5,7)-ol-(9); Vitamin-A-Zwischenprodukte. Partielle Reduktion der entsprechenden in 1-Stellung eine Dreifachbindung aufweisenden Verbindung mit $LiAlH_4$.

2. Synthese von Steroiden

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

HP 301428 (P 50). Pregnenolon. Ozonisierung eines Enolesters des 3-Oxy-bisnor-Δ^5-cholen-22-als.

HP 302147 (P 50). 5,8-Maleinsäure-Additionsprodukt von 3β-Acetoxy-12-brom-5,7,9(11)-pregnatrien-20-on. Bromierung mittels N-Brom-succinimid in einem Halogenkohlenwasserstoff.

Research Corporation, New York:

HP 302149 (P 51). 2-Keto-10-methyl-1,2,5,8,9,10-hexahydronaphtalin. Reduktion von entsprechenden 1-Acyloxy-Verbindungen.

HP 304035 (P 51). 1,14-Dimethyl-2-keto-2,3,4,5,9,12,13,14-octahydro-phenanthren. Man formyliert 2-Keto-10-methyl-1,2,5,8,9,10-hexahydro-naphtalin, kondensiert mit Äthylvinylketon und zyklisiert das erhaltene 1-Formyl-1-(β-propionyl-äthyl)-2-keto-hexahydronaphtalin.

Merck & Co., Rahway:

HP 302904 (P 50). 1-Oxy-4-methoxy-7-keto-13-methyl-5,6,7,9,10,13-hexahydro-phenanthren. Man setzt Hydrochinondimethyläther in Gegenwart von $AlCl_3$ mit Bernsteinsäureanhydrid um, wobei die eine Methoxygruppe verseift wird, reduziert die erhaltene β-(2-Oxy-5-methoxy-benzoyl)-propionsäure zur entsprechenden Phenylbuttersäure, führt diese durch Erhitzen mit Mineralsäure in 5-Oxy-8-methoxy-tetralon-1 über, behandelt mit Methylmagnesiumjodid, spaltet aus dem gebildeten 1,5-Dioxy-4-methoxy-5-methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtalin Wasser ab, läßt auf das erhaltene 1-Oxy-4-methoxy-5-methyl-7,8-dihydro-naphtalin Osmiumtetroxyd einwirken, hydrolysiert den Osmiumsäureester zu 1,5,6-Trioxy-4-methoxy-5-methyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphtalin, erhitzt mit verdünnter Mineralsäure und kondensiert das gebildete 5-Oxy-8-methoxy-1-methyl-tetralon-2 mit 1-Diäthylamino-butanon-2-methjodid.

HP 305109 (P 50). 3,20-Diketo-4-brom-11β,17α-dioxy-2-acetoxy-pregnan. Man bringt auf Δ^{17}-3-Keto-11β-oxy-20-cyano-21-acetoxy-pregnen Osmiumtetroxyd zur Einwirkung, hydrolysiert den erhaltenen Osmatester und bromiert das entstandene 3,20-Diketo-11β, 17α-dioxy-21-acetoxy-pregnan.

HP 305417 (P 51). 5-Methyl-6-keto-perhydronaphtalin-1,4-diol. Man hydriert ein 5-Methyl-6-alkoxy-1,4,4a,5,8,8a-hexahydronaphtalin-1,4-dion katalytisch zur entsprechenden 1,2,3,4,4a,5,8,8a-Octahydro-Verbindung, reduziert zum Diol und hydrolysiert.

American Cyanamid Company, New York:

304382 (P 51). $\Delta^{3,5,7,9(11),22}$-3-Acetoxyergostapentaen. Man behandelt das entsprechende $\Delta^{3,5,7,22}$-Tetraen mit Mercuriacetat in Gegenwart von Essigsäure.

N. V. Organon, Oss:

HP 304714 (P 47). 11β-Oxy-21-acetoxy-3,20-diketopregnan. Man sprengt die Doppelbindung im Ring E von Sarmentogenin, Sarmentocymarin, Sarnowid usw. durch Oxydation, behandelt das gebildete Glyoxylsäurederivat mit einem Verseifungsmittel und einem Wasser abspaltenden Mittel, wobei die Ketolgruppe am Kohlenstoff 17 freigelegt und die Hydroxylgruppe am Kohlenstoff 14 unter Bildung einer Doppelbindung abgespalten wird, acetyliert die 21-Oxygruppe, hydriert, wobei die Doppelbindung beseitigt und bei einem Teil des Reaktionsproduktes die 20-Ketogruppe in eine sekundäre Alkoholgruppe umgewandelt wird, dehydriert das Gemisch mit Chromsäure, hydriert das erhaltene 21-Acetoxy-3,11,20-triketo-pregnan und erhitzt mit einem Aluminiumalkoholat.

Ciba AG, Basel:

HP 305416 (52). $\Delta^{22,23}$-3β-Acetoxy-7-keto-9,11-dioxyergosten. Isomerisierung von $\Delta^{22,23}$-3β-Acetoxy-7,11-dioxy-8,9-oxido-ergosten.

3. *Synthese von Chloramphenicol und verwandten Verbindungen*

Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 301435 (51). threo-β-(*p*-Nitro-phenyl)-serin-äthylester. Man kondensiert Glykokolläthylester mit der doppeltmolaren Menge *p*-Nitro-benzaldehyd, trennt das gebildete threo-2,5-Di-nitrophenyl-4-carbäthoxy-oxazolidin von der erythro-Form ab und hydrolysiert.

HP 301438 (51). threo-N-Acetyl-β-(*p*-nitro-phenyl)-serin. Man kondensiert einen erythro-β-Nitrophenyl-serin-alkylester mit einem Acetimidoäther, verseift das erhaltene erythro-2-Methyl-4-carbalkoxy-5-nitrophenyl-oxazolin zur Oxazolincarbonsäure, öffnet den Oxazolinring hydrolytisch und behandelt mit Alkali (Acetylwanderung).

HP 303275 (P 50). erythro-2-Dichlormethyl-4-(*p*-nitro-α-oxy-benzyl)-oxazolin. Kondensation von erythro-1-Nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol mit einem Dichloracetimidoäther oder -thioäther.

HP 303278 (51). threo-1-(*p*-Nitro-phenyl)-1-oxy-2-amino-3-dichloracetoxy-propan. Behandlung von threo-(2-Dichlormethyl-oxazolinyl-4)-nitrophenyl-carbinol mit Salzsäure.

HP 303662 (P 52) und **305423** (P 50). erythro-1-(*p*-Nitro-phenyl)-2-dichloracetamido-1,3-propandiol. Einwirkung von Dichloracetonitril bzw. von Chloralcyanhydrin auf erythro-1-Nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol.

Carlo Erba S.p.A., Mailand:

HP 302908 (P 51). Spaltung von DL-threo-1-(*p*-nitro-phenyl)-2-amino-1,3-propandiol in die Antipoden durch fraktionierte Kristallisation der Verbindungen mit D-Oxymethylencampher.

Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára R. T., Ujpest (Ungarn):

HP 304717 (P 50). threo-1-(*p*-Nitro-phenyl)-1,3-propandiol. Man kondensiert einen Aldehyd oder ein Keton mit threo-1-Phenyl-2-amino-1,3-propandiol, acyliert und nitriert das Kondensationsprodukt und spaltet den Rest des Aldehyds oder Ketons sowie den Acylrest ab.

HP 305418 (P 50). threo-2-Phenyl-2-methoxy-1-phtalimino-propionsäurechlorid. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf threo-2-Phenyl-2-methoxy-1-amino-propionsäure und Chlorierung.

HP 305421 (P 50). threo-1-Phenyl-2-amino-1,3-propandiol. Man reduziert die Carbäthoxygruppe von threo-2-Phenyl-2-methoxy-1-amino-propionsäureäthylester mittels Lithiumaluminium- oder -borhydrid zu einer Alkoholgruppe und verseift die Methoxygruppe.

4. *Farbstoffzwischenprodukte*

J. R. Geigy AG, Basel:

HP 301437 (51). 4-Oxy-3-amino-benzol-1-chlormethylsulfon. Aus der entsprechenden 4-Halogen-3-nitro-Verbindung.

HP 305110 (52). Basische Phtalonitrilderivate, die beim Erwärmen mit Metallsalzen in die bekannten Phtalocyaninfarbstoffe übergehen. Man lagert an Phtalonitril oder seine Kernsubstitutionsprodukte Halogenwasserstoff an und behandelt mit Ammoniak.

HP 305118 (52). α-(*o*-Amino-aryloxy)-fettsäuren. Man bringt auf *o*-Alkoxy-arylamide von α-Halogen-fettsäuren FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren zur Einwirkung und verseift die unter Abspaltung von Alkylhalogenid gebildeten Reaktionsprodukte mit starken Alkalien.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

HP 302534-6, 302906/7 (P 49). 1-Amino-3-imino-indolenine; Zwischenprodukte für die Phtalocyaninsynthese. Anlagerung von Ammoniak oder Aminen an *o*-Arylendinitrile. / Behandlung der gelb bis rot gefärbten kupferhaltigen Komplexverbindungen, wie man sie erhält, wenn man *o*-Arylendicarbonsäuren mit Kupfersalzen und Ammoniak oder Aminen behandelt, mit Kupfer lösenden Agenzien. / Behandlung von *o*-Arylendinitrilen mit Alkoholaten und sodann der gebildeten 1-Alkoxy-3-imino-indolenine mit Ammoniak oder Aminen.

HP 303660 (P 49). Kupferhaltige Polyiminoindolenine. Einwirkung von Kupfersalzen auf *o*-Arylendinitrile.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

HP 302537 (P 50). *p*-Amino-benzolantidiazotat und Kernsubstitutionsprodukte. Man diazotiert ein entsprechendes 1-Acylamino-4-amino-benzol, bildet ein Syndiazotat und lagert um.

Ciba AG, Basel:

HP 303276 (51). 3,3'-Diamino-2,4,2',4'-tetramethyldiphenylmethan. Man kondensiert 2,6-Dimethyl-1-nitro-benzol mit Formaldehyd und reduziert die erhaltene Dinitroverbindung.

Compagnie française des matières colorantes S. à r. l., Paris:

HP 304385 (P 51). Diazoamine der Formel

$$\left[(o)\,HOOC{-}C_6H_4{-}N(X){-}N{=}N{-}\right]_n R$$

worin R den Rest eines aromatischen Amins oder Diamins mit stärker basischem Charakter als 2,5-Dichlor-anilin, X einen Alkyl- oder Cycloalkylrest und *n* 1 oder 2 bedeutet. Umsetzung entsprechender Diazo- oder Tetrazoverbindungen mit durch X substituierter Anthranilsäure.

5. *Kunststoffzwischenprodukte*

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein:

HP 301801 (P 51). Acrylnitril. Man leitet Acrylsäure und Ammoniak in der Gasphase über wasserabspaltende Katalysatoren.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

HP 301802 (P 51). Methylen-bis-chlorpropionsäureamid. Aus Acrylsäurenitril, Formaldehyd, Chlorwasserstoff und Wasserdampf in der Gasphase.

Mathieson Chemical Corporation, Baltimore (USA):

HP 303273 (P 51). Cyclohexanonoxim. Einwirkung eines Nitrosylhalogenids auf Cyclohexan unter Belichtung.

Casella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main-Fechenheim:

HP 305115 (P 51). Oxalylharnstoff-N,N'-diessigsäurediäthylester. Aus Ureidodiessigsäurediäthylester und Oxalylchlorid.

6. N-Ring-Verbindungen

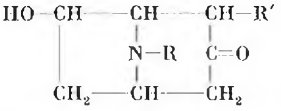
Knoll AG, Ludwigshafen am Rhein:

HP 302150 (P 50). 4-(N-Phenyl-benzylamino)-1-methyl-piperidin. Kondensation von Benzylanilin mit 4-Halogen-1-methyl-piperidin.

Sandoz AG, Basel:

HP 302151 (51). N-Acetyl-5-keto-1,2,2',3,4,5-hexahydrobenz(ed)-indol. Zyklisierung von β-(1-Acetyl-4-carboxy-2,3-dihydro-indolyl-3)-propionsäure.

HP 304716 (52). Tropinonderivate der Formel:



worin R = H, CH_3 oder C_2H_5 und R' = H, $COOCH_3$ oder $COOC_2H_6$. Einwirkung von Aminen der Formel $R{-}NH_2$ auf Äpfelsäuredialdehyd und Acetondicarbonsäure oder ihre Monoester.

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

HP 302905 (52). Isonicotinsäurealkylester. Hydrierung von 2,6-Dichlor-nicotinsäureestern in alkoholischer Lösung in Gegenwart eines chlorwasserstoffbindenden Mittels.

HP 305420 (52). 2,6-Dichlor-isonicotinsäure-methylester. Man behandelt bei erhöhtem Druck Citrazinsäure mit Phosphoroxychlorid und läßt auf das Reaktionsprodukt Methanol einwirken.

Dr. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen am Rhein:

HP 304383 (P 50). Pyridinaldehyde und Pyridoine. Man oxydiert Alkylpyridine katalytisch mit Hilfe von mit Wasserdampf verdünntem Sauerstoff.

7. Verschiedenes

Sterling Drug, Inc., New York:

HP 301430 (P 51). Tropasäure. Einwirkung von Formaldehyd auf ein Organometallderivat der Phenylessigsäure der Formel:

$$Hal{-}Mg{-}CH(C_6H_5){-}COOH.$$

N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag:

HP 301431 (P 51). Nortricyclin. Oxydation von Norcampherhydrazon.

HP 301800 (51). Octachlorcyclopenten. Chlorierung von niedriger chlorierten Cyclopentanderivaten, insbesondere Tetrachlorcyclopentan.

HP 304381 (P 51). Durch Anlagerung z. B. von Halogen an Bicyclo-(2,2,1)-heptadien-2,5 erhält man Derivate des Nortricyclins (z. B. 3,5-Dihalogen-).

S.A. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobin, Chauny et Cirey, Paris:

HP 301808 (P 51). N,N'-Methylen-diurethan des Äthylenglykols. Man bringt ein Mol Formaldehyd auf 2 Mol Äthylenglykolurethan zur Einwirkung und spaltet durch Erhitzen Wasser ab.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

HP 302539/40 (P 51). Aminoacetal. Man behandelt Äthylvinyläther mit Äthylnitrit bzw. mit Nitrosylchlorid und anschließend mit ammoniakalischem Alkohol und reduziert das gebildete Nitrosoacetal.

N.V. Amsterdamer Chininefabriek, Amsterdam:

HP 303277 (P 50). Dimethylaminoäthyl-benzhydryläther. Man gibt Benzhydrol einer Schmelze eines Hydrohalogenids von Dimethylaminoäthanol zu.

Sandoz AG, Basel:

HP 304036 (52). Äpfelsäure-dialdehyd. Man ersetzt in einem 2,3,5-Trioxy-4-halogen-tetrahydrofuran mit verätherten oder veresterten Hydroxylgruppen in 2- und 5-Stellung das Halogen durch Wasserstoff und hydrolysiert.

Spofa, Prag:

HP 304384 (P 50). 2-Oxy-ω,ω-dichlor-acetophenon. Man spaltet 3,3-Dichlor-2,4-diketo-chroman mittels Wasser und decarboxyliert.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein:

HP 304712 (P 51). β-Mercapto-N-acetyl-äthylamin. Einwirkung von Äthylenimin auf Thioessigsäure.

National Research Development Corporation, London:

HP 304718 (P 50). Pantothensäure-4'-phosphat. Man läßt auf Pantolacton ein Alkalimetall oder -alkoholat einwirken, setzt mit einem Aralkylhalogenid um, kondensiert den erhaltenen Pantolacton-2-aralkyläther mit Alanin, bringt ein Diarylhalogenophosphonat zur Einwirkung und spaltet aus dem so gebildeten Diarylphosphat des Pantothensäure-2-aralkyläthers die Aralkylgruppe und die Arylgruppen ab.

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf-Holthausen:

HP 305114 (P 51). Pentaerythrit-dichlorhydrin-monoschwefligsäureester. Aus Pentaerythrit-dichlorhydrin und Thionylchlorid.

W. Hemmeler

Informations Informationen Notizie

135. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Die diesjährige Zusammenkunft in Pruntrut wurde auf die Zeit vom 24. bis 26. September festgesetzt.

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Entgegen dem an der Wintertagung in Bern bekanntgegebenen Beschluß und auf Wunsch des Vorstandes der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft wird am 25. September in Pruntrut – im Rahmen der Tagung der SNG – eine *wissenschaftliche* Sommerversammlung stattfinden.

Internationale Tagung für Mikrochemie. Diese Veranstaltung wird von der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie und vom Verein Österreichischer Chemiker in Wien vom 12. bis 16. Juli, also unmittelbar vor Beginn des Zürcher Kongresses, durchgeführt.

Studienreise durch Westdeutschland. Eine solche wird von der Deutschen Studienreisen-Gesellschaft e. V. in Nürnberg vom 10. bis 20. Juli 1955 organisiert. Die Route führt von Hamburg über Hannover nach Frankfurt, Wiesbaden, Heidelberg, Tübingen, Freiburg im Breisgau nach Zürich, wo das Reiseprogramm mit Beginn des XIV. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie abschließt. Namhafte Wissenschaftler haben sich bereit erklärt, die Gruppe der ausländischen Besucher zu empfangen. So u. a. die Professoren R. Kuhn (Heidelberg), A. Butenandt (Tübingen) und H. Staudinger (Freiburg im Breisgau). Aus dem Programm hervorzuheben sind noch Besuche der Farbwerke Hoechst am Main, der Continental Gummiwerke in Hamburg und der Ölraffinerie der Deutschen Shell AG in Hamburg. Anmeldungen bis 20. Juni nimmt die Geschäftsstelle der DStG in Nürnberg, Veillodter Straße 1, entgegen.

Im Anschluß an den XIV. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie wird im Chemiegebäude der ETH am 28. und 29. Juli 1955 ein *Symposium für makromolekulare Chemie* veranstaltet. Einer Einführung durch Prof. Dr. H. Staudinger (Freiburg im Breisgau) werden Vorträge namhafter europäischer und amerikanischer Fachleute folgen, welche sich auf die Chemie und Physik der makromolekularen Verbindungen, die Fortschritte der Konstitutionsermittlung makromolekularer Naturstoffe und die Technologie der makromolekularen Verbindungen verteilen.

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

CHIMIA

Volumen 9 Fasc. 7 1955 Pag. 149–174

Fortschritte der Kautschukwissenschaft und Kautschuktechnologie (I)

Von Dr. R. Herzog

Dätwyler AG, Schweizerische Draht-, Kabel- und Gummiwerke, Altdorf (Uri)

A. LATEX

I. Latex- und kautschukproduzierende Pflanzen, Kultivierung, Ernte

Das Geheimnis der Entstehung des Kautschuks in der Pflanze erfuhr eine weitere Aufklärung[1]. Heute glaubt man, daß diese *Biosynthese* nicht auf einer Polymerisation von Isopren beruht. In Anbetracht der Ähnlichkeit zwischen Kautschuk- und Kohlenwasserstoffmetabolismus nimmt man vielmehr an, daß sich der Kautschuk aus β-Methylcrotonsäureeinheiten bildet, wobei nach der Kondensation eine Reduktion stattfindet. Die C_5-Einheiten entstehen sehr wahrscheinlich aus Essigsäure und Aceton:

$$CH_3COCH_3 + CH_3COOH \longrightarrow CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-COOH + H_2O$$

Aceton Essigsäure β-Methylcrotonsäure

Physiologisch gesehen ist der Kautschuk das endgültige Exkretionsprodukt einer Art anaerobischer Respiration. Solche biologische und chemische Untersuchungen haben unter anderem auch den Zweck, den Pflanzern die nötigen Unterlagen für Aufzucht, Pflege und Ernte der wichtigsten kautschukliefernden Pflanze, der *Hevea brasiliensis*, zu liefern. Verbesserung der *Zapfsysteme, Samen und Setzlingauswahl, richtiges Pfropfen* und *Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten* werden in einem durch das *Institut Français du Caoutchouc* herausgegebenen Handbuch beschrieben[2]. Die Neuanlage von Kautschukplantagen wird in der letzten Zeit hauptsächlich in Südamerika studiert[3], währenddem im Fernen Osten, wo der Zustand der Plantagen im allgemeinen nicht befriedigen kann, das Problem der Neubepflanzung äußerst dringend ist. Die Gummibäume sind überaltert und liefern deshalb einen schlechten Ertrag. Um trotzdem konkurrenzfähig zu bleiben, setzt man deshalb in zunehmendem Maße Maschinen ein, um Arbeitslöhne zu sparen, erhöht die Produktion durch die Einführung der vollständigen Spiralmethode beim Zapfen und steigert die Leistungsfähigkeit des Baumes durch Einspritzungen von «Oligo-Elementen»,[4] z. B. von Kupfersulfat[5]. Belgien besitzt im Kongo Plantagen, welche nach den modernsten Grundsätzen bewirtschaftet werden[6]. Die Jungpflanzen werden mit der größten Sorgfalt ausgewählt, wodurch sich die Erträgnisse der reifen Pflanzen um 20% vermehren lassen[7].

II. Naturlatex

Um die Produktion zu steigern, ist äußerste Sauberkeit unerläßlich. Dies gilt für das Zapfen und die nachfolgende Behandlung der Latices. Deshalb verwendet man heute in großem Maßstabe aufgerahmten Latex, weil er einen höhern Gummigehalt aufweist und von größerer Reinheit ist. Ein kürzlich entwickelter Latex von niedrigem Ammoniakgehalt weist einen geringern Geruch auf, ist stabil und enthält ein ungiftiges Konservierungsmittel[8].

1. Eigenschaften, Analyse und Prüfung

Von ausschlaggebender Bedeutung für die *Lagerung und Verarbeitbarkeit* eines Latex ist seine chemische und mechanische Stabilität, die schon vom Abbau und der Zersetzung der Nichtkautschukbestandteile des frischen Latex abhängt. Es ist deshalb wichtig, Prüfmethoden zur Verfügung zu haben, welche es gestatten, das Verhalten einer gegebenen Probe bei der Verarbeitung vorauszubestimmen[9, 10]. Die Schwankungen des Latex sind von seiner Zuchteinheit oder *Klone* abhängig. Dabei spielt das Verhältnis von Phosphor und Magnesium im Mineralgehalt des Serums eine ausschlaggebende Rolle. Der Einfluß der *Magnesiumionen* auf die Verarbeitbarkeit von konzentriertem Latex, speziell zur Herstellung von Schaumgummi wirkt sich katastrophal aus. Solche

[1] F. J. Ritter, *India Rubber J. 126* (1954) 55–9, 70–1.

[2] J. G. Bouychou, *Manuel du Planteur d'Hevea*, 1. Band, Institut Français du Caoutchouc et Institut des Recherches sur le Caoutchouc en Indochine, Paris 1954.

[3] B. F. Goodrich Co., *Rubber Age* (N.Y.) *76* (1954) 281, *Rubb. World 131* (1954) 257. U.S. Dept. of Agriculture, *Rubber Age* (N.Y.) *74* (1954) 951.

[4] J. Le Bras, *Journées du Caoutchouc*, Brüssel, März 1953, S. 33–40.

[5] A. Vogue, Soc. Belge d'Etudes et d'Expansion, Bull. No 152 (1952) 648–53. *Agron. Trop. 8* (1953) 542.

[6] E. Evers, *Bull. Information I.N.E.A.C. 3* (1954) 69–80. *Rev. Gén. Caout. 31* (1954) 712.

[7] E. Evers, *Journées du Caoutchouc*, Brüssel, März 1953, S. 23–32.

[8] C. E. Rhines, *Rubb. World 129* (1953) 367.

[9] G. M. Kraay, *Journées du Caoutchouc*, Brüssel, März 1953, S. 61–4.

[10] M. Van den Tempel und G. Sinn, *Kautschuk u. Gummi 6* (1953) WT 250–3.

Qualitäten kommen hauptsächlich in Westjava vor[11,12]. Die Veränderungen, welche die *Nichtkautschukbestandteile* von ammoniakkonserviertem Latex während der Lagerung erfahren, sind auf eine Zersetzung des Phospholipins zurückzuführen. Der wässerige Extrakt enthält ein komplexes Gemisch von Säureradikalen mit einem größern Anteil von Kohlehydraten. Vergleiche zwischen elektrodekantierten und zentrifugierten Latexkonzentraten zeigen, daß die höhern Anteile von Nichtkautschukbestandteilen im elektodekantierten Latex auch eine Folge seiner durchschnittlich kleineren Kautschukteilchen sind[13].

Der Kautschukkohlenwasserstoff selbst ist schon hoch polymerisiert, wenn er den Baum verläßt, obschon die Molekulargewichtsverteilung eine sehr breite ist. Sie reicht von weniger als 100000 zu mehreren Millionen. Kautschuk, welcher von ausgeruhten, frisch gezapften Bäumen stammt, ist sehr hart und von sehr hohem *Molekulargewicht*. Es scheint, daß er bis zu einem gewissen Grade vernetzt ist und einen hohen Gehalt an *Mikrogel* enthält. Im weitern Verlauf des Zapfens wird er weicher, und das Molekulargewicht sinkt[14]. Der Gehalt an Mikrogel ist abhängig von der Abstammung *(Klone)* und schwankt zwischen 5 und 30% des Kautschukgehaltes. Gewöhnlich beträgt er 15%. Er kann erhöht werden durch eine Behandlung des Latex mit einem *Redox*-System, ähnlich wie man es gebraucht, um Polymerisationen einzuleiten. Die Zunahme des Mikrogelgehaltes ist auch von einer Zunahme der MOONEY-Viskosität des Trockenkautschuks begleitet. Das Mikrogel wird durch die Koagulation und das Räuchern nicht beeinflußt. Nach der Lagerung kann man kein Mikrogel mehr feststellen, dafür erscheint eine *Makrogelkomponente*. Die Teilchengröße des Mikrogels wird auf 0,1 mμ geschätzt[15]. Leider geht immer noch eine große Latexmenge durch *Fäulnis* während des Transportes oder während der Lagerung zugrunde. Bis vor kurzem wurde allgemein geglaubt, daß das als Konservierungsmittel gebrauchte Ammoniak den Latex genügend steril mache. Es wurde aber die Existenz von ammoniakfesten Bakterien nachgewiesen. Diese sind die Hauptursache des Verderbens. Um den Schaden einzuschränken, sollten der Ammoniakgehalt über 2%, berechnet auf die wässerige Phase, eingestellt werden und sämtliche Latexapparaturen und Behälter peinlich sauber sein. Empfohlen wird auch eine Formaldehydbehandlung des Latex vor der Ammoniakzugabe[16]. Obwohl konservierter Hevealatex Aminosäuren enthält, ist deren Einfluß auf den *p*H-Wert äußerst gering. Dieser hängt ausschließlich vom Ammoniak und von den Ammoniumionen ab. Im übrigen enthält der Latex auch Säurebestandteile, welche aus höhern Fettsäuren, flüchtigen Fettsäuren, Phosphor- und Kohlensäure bestehen[17]. Die *Stabilität* von ammoniakhaltigem Latex wird durch die Zugabe von Zinkoxyd, welches für die Vulkanisation unerläßlich ist, ungünstig beeinflußt. Die Löslichkeit von Zinkoxyd in Ammoniak- und Ammoniumsalzlösung wurde bestimmt, wobei die Reaktion zwischen Ammoniumlaurat und Zinkamminsalzen sowohl in wässeriger Lösung als auch in Latex und in Ölemulsionen untersucht wurde. Es zeigte sich, daß die Destabilisierung von ammoniakstabilisiertem Latex oder seifenstabilisierten Emulsionen durch gelöstes Zinkoxyd auf die Gegenwart von Zinkdiamminionen zurückzuführen ist, welche unlösliche Dilaurate bilden. Wahrscheinlich steht die gesteigerte Entstabilisierung bei erhöhten Temperaturen im Zusammenhang mit einer Abnahme der Hydration des Zinkdiammindilaurates, welches sich an der Oberfläche der Kautschuk- oder Ölteilchen bildet[18].

Die *Viskosität* von frischem Latex wird unter anderem auch sehr stark durch Viskoide, welche man früher auch als Lutoide bezeichnete, beeinflußt. Ihre Teilchengröße schwankt von 5 bis 200 μ. Bei der Bestimmung der Viskosität eines solchen Latex mit einem Rotationsviskosimeter findet man auseinanderklaffende Werte mit keiner eindeutigen Beziehung zum anfänglichen Trockenkautschukgehalt. Immerhin kann man aber so die Strukturviskosität sehr schön demonstrieren. Behandelt man frischen Latex mit Ammoniak in steigenden Mengen, fällt die Viskosität bis zu einem Gehalt von 0,05% Ammoniak scharf ab; gleichzeitig beobachtet man eine steigende und schließlich vollständige Desintegration der Viskoide. Eine ähnliche Behandlung mit Natriumsulfit bis zu 0,30% gibt einen langsamern Viskositätsabfall mit Endwerten, welche ungefähr zweimal höher liegen als beim Ammoniak. Mikroskopische Kontrollen zeigen dementsprechend nur einen langsamen und teilweisen Abbau der Viskoide. Formaldehyd dagegen hat weder auf die Viskosität des Latex noch auf die Größe und Gestalt der Viskoide einen Einfluß. Durch Zugabe von destilliertem Wasser zu frischem Hevealatex steigert man die Viskosität sehr stark bis um 20%, gefolgt von einem scharfen Abfall. Die mikroskopische Kontrolle ergibt, daß mit 20% Wasser verdünnter Latex sich in einem Stadium der Vorkoagulation befindet, wobei die Kautschukteilchen durch Einbettung in die Viskoidkomplexe immobilisiert werden[19].

Die *Latexprüfmethoden* werden in vielen Industrieländern genormt; solche Normen sind in England[20] de-

[11] W. L. RESING, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 60.

[12] E. R. BEAUFILS, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 84.

[13] M. E. TUNNICLIFFE, *Trans. I. R. I. 30* (1954) 97–108.

[14] G. F. BLOOMFIELD, *Proc. I. R. I. 1* (1954) 85–92.

[15] R. FREEMANN, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 13.

[16] C. E. RHINES und J. MCGAVACK, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 852–4.

[17] M. VAN DEN TEMPEL, *Trans. I. R. I. 29* (1953) 312–20.

[18] T. S. MCROBERTS, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 48.

[19] G. VERHAAR, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 79.

[20] British Standards Institution, *Spec. B.S. 1672, Part 2: 1954*, London 1954.

finitiv und in der Schweiz[21] als Normentwürfe erschienen. Der Zinkoxyd-Stabilitätstest von Latex selbst ist noch so unzuverlässig, daß er noch nicht als normreif angesprochen werden kann. Seine Schwankungen gestatten es nicht, die Verarbeitbarkeit des Latex mit Zuverlässigkeit vorauszubestimmen[22]. Auch bei der Messung der mechanischen Stabilität von Latex durch intensives Rühren treten Schwierigkeiten auf[23].

2. *Verarbeitung und Behandlungsmaterialien*

Ähnlich wie man bei den synthetischen Kautschuken wässerige Rußdispersionen dem Latex zugibt und durch gemeinsame Koagulation Ruß-*Masterbatches* erhält, welche gegenüber dem Walzverfahren eine erhebliche Energieeinsparung gestatten, hat man nun angefangen, entsprechende Ruß-*Masterbatches* auf Naturkautschukbasis auf den Plantagen herzustellen[24]. Ein Teil dieses Rußes kann mit Vorteil durch das billigere Lignin ersetzt werden[25]. Auch Humussäure wird als verstärkender Füllstoff bereits dem Latex zugegeben[26, 27].

Als Beschleuniger finden Metallsalze einer Dithiocarbaminsäure Verwendung, wobei man Zinkdimethyldithiocarbamatdispersionen[28] oder Natriumdibutyldithiocarbamat in wässeriger Lösung einsetzt[29]. Auch nichtverfärbende Alterungsschutzmittel, wobei es sich um 2,2'-thiobis(4,6-dialkylphenol)-Derivate handelt, werden neuerdings empfohlen[30]. Unlösliche Pigmente, wie Ruße, gewisse Azofarbstoffe usw., werden als wässerige Dispersionen, indem als Benetzungsmittel ein Fettalkoholsulfonat mit einem Schutzkolloid wie Leim oder Casein gebraucht wird, zur Färbung von natürlichen und synthetischen Latices verwendet. Solche Latices werden vor allem in der Papierindustrie gebraucht[31]. Als wässerige Stabilisatordispersionen empfiehlt man auch 2,6-ditertiäres Butyl-4-methylphenol[32]. Auch tierische Milch[33] und Tetranatriumäthylendiamintetraacetat oder Diammoniumhydrogenorthophosphat finden Anwendung als Stabilisatoren, letztere zwei Substanzen für Latices mit abnorm hohen Magnesiumgehalten[34, 35].

[21] Schweizerische Normenvereinigung, *Schweiz. Arch. 20* (1954) 270-2, 312.

[22] E. W. Madge, H. M. Collier und J. L. M. Newnham, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 69.

[23] A. C. Meyer, *Anal. Chem. 25* (1953) 1348-51.

[24] J. L. P. Billiau, *Kautschuk u. Gummi 7* (1954) WT 199-202.

[25] I. Sagajllo, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 10.

[26] Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 702670 vom 20. Januar 1954.

[27] Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 713531 vom 11. August 1954.

[28] Monsanto Chemical Co., U.S. Pat. 2662841 vom 15. Dezember 1953.

[29] E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Rubber Chemicals Div. Rept. BL 259, Wilmington (Del.) 1954.

[30] Monsanto Chemical Co., Brit. Pat. 712317 vom 21. Juli 1954.

[31] L. Auer, U.S. Pat. 2637711 vom 5. Mai 1953.

[32] Standard Oil Development Co., U.S. Pat. 2662061 vom 8. Dezember 1953.

[33] C. H. Sommer, Franz. Pat. 1030083 vom 9. Juni 1953.

[34] *Ibid.*

[35] Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 708056 vom 28. April 1954.

Die Technik mit dem wärmesensibilisierten Naturlatex erfreut sich einer immer größern Anwendung. Die ersten *Kaysam*-Patente, in welchen der Gebrauch von Zinkammoniumsalzen geschützt wird, erschienen bereits 1931. Neuere Verfahren empfehlen die Verwendung von Trypsin oder Polyvinylmethyläther oder Polyglykolderivaten. Es sind organische, nichtionogene Polymere, welche in kaltem Wasser löslich und in Gegenwart von kleinen Mengen Zinkoxyd Wärmesensibilisatoren für Naturlatex sind[36]. Auch Alkylaminsalze der Naphtensäure sind geeignet[37].

Für die *Tauchtechnik* kommen Latexmischungen in Frage, welche mit einem organischen kationischen, oberflächenaktiven Mittel versehen sind, z. B. Cetyltrimethylammoniumhalogenid oder Alkylpyridiniumhalogenid. Als Koaguliermittel verwendet man ein essigsaures Aminsalz, wobei der vorvulkanisierte Latex mit einer kleinen Menge gewöhnlichem unvulkanisiertem Latex vermischt ist[38].

Ein großer Teil des Latex wird heute zu *Schaumgummi* für die verschiedensten Polsterzwecke aufgearbeitet. Es ist deshalb klar, daß hierfür immer wieder neue Schaummittel empfohlen werden, worunter unter anderem auch veresterte oder verätherte Kartoffelstärke[39].

3. *Latexanwendungen*

a) Latexmischungen

Die Verwendungen von Latex haben in den letzten Jahren einen großen Aufschwung genommen. Außer den klassischen Tauchartikeln, Anstrichstoffen usw. gebraucht man heute Latex hauptsächlich zur Herstellung von Schaumgummi für Polsterzwecke. Auch als Gleitschutzschicht für Teppiche oder als Bindemittel für die Fabrikation derselben erfreut sich der Latex eines steigenden Einsatzes[40, 41, 42].

Die verschiedensten *Fasermaterialien*, wie Haare[43] oder auch solche vegetabiler Herkunft, werden damit zu flexiblem Plattenmaterial gebunden[44]. Die Kautschuksubstanz kann dabei aus dem Latexfaserbrei, wobei der Fasergehalt maximal 2% betragen soll, mit Hilfe von geeigneten Gasen, wie z. B. Kohlensäure, welche zugleich als mechanisches Rührmittel wirkt, niedergeschlagen werden[45]. Latex dient bei der Papierfabrika-

[36] E. G. Cockbain, Oxirane, Ltd., *Rubb. Developm. 7* (1954) 66-71.

[37] Indonesisch Instituut voor Rubberonderzoek, Brit. Pat. 697769 vom 30. September 1953.

[38] Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 707140 vom 14. April 1954.

[39] Naamlooze Vennootschap W. A. Scholten's Chemische Fabricken, Brit. Pat. 699530 vom 11. November 1953.

[40] Roberts Co., U.S. Pat. 2638427 vom 12. Mai 1953.

[41] R. E. Dörr, E. Torke, C. C. Ahier, A. V. Champagnat und J. F. M. Tirmont, Franz. Pat. 1028797 vom 27. Mai 1953. *Rev. Gén. Caout. 30* (1953) 855.

[42] Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Brit. Pat. 703292 vom 3. Februar 1954.

[43] Blocksom & Co., *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) Nr. 7, 13A, 15A.

[44] S. C. Torrents, Span. Pat. 195071 vom 15. März 1952. *Chem. Abstr. 48* (1954) 2384.

[45] F. D. Farnam Co., U.S. Pat. 2676099 vom 20. April 1954.

tion sowohl als Binde- als auch als Imprägniermittel[46]. Im ersten Falle wird der Kautschuk dem Papierbrei zugegeben und mit Alaun auf die Fasern niedergeschlagen[47,48].

b) Latexablagerungen

Kautschuk- und Ebonitartikel können im *Kaltgußverfahren* aus Latex direkt hergestellt werden, indem man billige, poröse Gipsformen verwendet. Diese Methode eignet sich hauptsächlich für die Herstellung von dünnwandigen, hohlen Gegenständen von komplizierter Gestalt[49]. Da sie aber den Nachteil der Schrumpfung aufweist, verwendet man neuerdings die Technik des *Koagulationsgusses*. Man bedient sich hierbei einer festen Form, welche aus Zement oder Metall bestehen kann und welche mit einem Koagulliermittelfilm überzogen ist. Dieses Verfahren stimmt sonst mit demjenigen des Kaltgusses überein und gestattet die Herstellung von hohlen Artikeln, indem die Form vollständig mit der Latexmischung gefüllt wird, worauf – nach der nur an der Formwand erfolgten Koagulation – der überschüssige Latex wieder ausgegossen wird[50].

Die Technik der Herstellung von *Tauchartikeln* aus Latex erfuhr eine eingehende Beschreibung[51]. Man bedient sich hierbei heute häufig wärmesensibilisierter Latices und kann dabei gewärmte Formen verwenden[52]. Bisher gebrauchte man beim Latextauchverfahren als Koagulliermittel Calciumchlorid. Damit kann man aber nur dicke und sehr einfach gestaltete Artikel herstellen. Eine Verbesserung ist nun möglich durch Verwendung einer 20prozentigen Lösung von Calciumchlorid in Alkohol zusammen mit kleinen Mengen eines Harzes und eines Netzmittels[53].

Der Einfluß verschiedener verstärkender Füllstoffe auf die Eigenschaften von Latexfilmen zeigte, daß Kanalgasruß, bei 15 Teilen auf 100 Teile Trockenkautschuk gerechnet, ein ausgesprochenes Festigkeitsminimum aufweist, währenddem die Kurve bei 40 Teilen ein Maximum durchläuft, um bei 60 Teilen wieder abzufallen. Ähnlich verhält sich Bentonit, nur daß hier das Minimum bei 10 Teilen und das Maximum bei 30 Teilen Füllstoff auf 100 Teile Trockenkautschuk liegt. Es scheint auch, daß die Zugfestigkeit bei verschiedenen Filmen eine lineare Funktion der Dichte ist. Bei mastizierten Kautschuken, welche also nicht direkt aus Latex hergestellt wurden, fehlt das Minimum. Man erklärt sich das Auftreten des Minimums dadurch, daß beim Latexfilm eine lose Struktur auftritt, welche bei der Mastikation zerstört wird. Synthetische Latices zeigen solche Strukturen nicht[54]. Naturgemäß ist die Patentliteratur, welche die Verarbeitung von Kautschuklatices, die daraus hergestellten Artikel und die dazu benötigten Einrichtungen betrifft, eine außerordentlich mannigfaltige.

Elektrisch isolierte Leiter stellt man heute unter der Markenbezeichnung «*Laytex*» durch Tauchen des Drahtes und nachherige Vulkanisation her[55].

Aber auch in der *Schuhindustrie* wird Latex gebraucht zur Herstellung von wasserdichten, aber luftdurchlässigen Sohlen[56], wobei eine Neuentwicklung darin besteht, daß die Gummisohlen im Kaltgußverfahren direkt auf den Schaft aufgegossen werden[57].

In Verbindung mit Bitumenemulsionen, mit und ohne zugefügtem gemahlenem Altgummi, findet Latex als *Spachtelboden* für Schiffe[58] oder als Dichtungsmaterial für Dilatationsfugen von Betonstraßen[59] Anwendung. Speziellem Interesse begegnet in der jüngsten Zeit der Latex im *Bauwesen*[60]. Das *British Rubber Development Board* widmet deshalb diesen Anwendungen eine spezielle Broschüre, wobei besonders auf die Vorteile von aluminiumhaltigen Schmelzcementen gegenüber dem billigeren Portlandcement hingewiesen wird[61]. Eine andere Abhandlung desselben Herausgebers befaßt sich mit der Stabilisierung des Untergrundes im Straßenbau. Außer den mechanischen Mitteln, wie z. B. Mischen verschiedener Erden und Gesteine, kennt man heute auch die chemischen Mittel, welche dem betreffenden Boden in Form von Kalkmilch, Cement oder Pektin zugegeben werden. Für die Oberflächenversiegelung kommen hierbei Bitumenemulsionen in Frage, welche sich aber für feuchtes Klima nicht eignen. Man bedient sich deshalb einer Mischung von 7½% gewöhnlichem Portlandcement und 2½% Kaltasphalt, welcher 2½% Trockenkautschuk enthält. Obschon die erhaltenen Resultate bis heute noch nicht schlüssig sind, scheinen sie doch gute Aussichten für die Zukunft zu bieten[62,63]. Ein Ausführungsbeispiel, bei welchem Latex, gemischt mit einer Emulsion von Anthracenöl und Bitumen, gebraucht wird, ist Gegenstand eines französischen Patentes[64].

Recht zahlreich sind die Anwendungen von Latexprodukten in der *Medizin*. Aufblasbare Schläuche, um

[46] W. H. Stevens, *Rubb. Developm. 6* (1953) 102–11.
[47] Riegel Paper Corp., U.S. Pat. 2635045 vom 14. April 1953.
[48] R. P. Kast, U.S. Pat. 2653870 vom 29. September 1953.
[49] C. Van Gorkom, *Schweiz. Techn. Z. 48* (1953) 767.
[50] P. Brader und G. W. Van Raamsdonk, *India Rubber J. 126* (1954) 299–302.
[51] L. Landau, *Natural Rubber Latex and Its Applications*, Nr. 3: *The Manufacture of Dipped Rubber Articles from Latex*, British Rubber Development Board, London 1954.
[52] P. Brader und G. W. Van Raamsdonk, *Kautschuk u. Gummi 7* (1954) WT 112–3.
[53] P. Brader und G. W. Van Raamsdonk, *Kautschuk u. Gummi 7* (1954) WT 42–4.
[54] R. Uzina und M. Dostyan, *Rubb. Chem. Technol. 26* (1953) 624–31.
[55] C. J. Tappero, *Rubber Age* (N. Y.) *74* (1954) 768, Abstract.
[56] A. Perrin und G. Digout, Franz. Pat. 1032374 vom 1. Juli 1953. *Rev. Gén. Caout. 30* (1953) 936.
[57] United States Rubber Co., Brit. Pat. 712052 vom 14. Juli 1954.
[58] M. Haustein, Dtsch. Pat. 883181 vom 3. Juni 1953.
[59] Revertex, Ltd., Brit. Pat. 704116 vom 17. Februar 1954.
[60] A. Smith, Inc., U.S. Pat. 2678081 vom 11. Mai 1954.
[61] British Rubber Development Board, *Naturol Rubber Latex-Cement Compositions in Building*, London 1953.
[62] R. Bugeon, *Bitumen, Teere, Asphalte, Peche verwandte Stoffe 1* (1954) 3–8.
[63] H. E. Brooke-Bradley, *Rubb. Developm. 7* (1954) 34–40.
[64] Société d'Exploitation des Brevets d'Invention Leroux, Franz. Pat. 1031665 vom 25. Juni 1953. *Rev. Gén. Caout. 30* (1953) 855.

innere Blutungen zu stillen[65], Ohrenstöpsel *(ear plug)*[66], Instrumente für die Behandlung von Zirkulationsstörungen[67] und Katheder[68] sind durch Patente geschützt.

Auch die *Textilindustrie* bedient sich des Latex für die mannigfachsten Zwecke, sei es zur Imprägnierung von Wolle mit Positex (positiv geladenem Latex)[69], sei es zum Zwecke der Gummibeschichtung von Geweben für Faltboote und Fußbekleidung[70] oder für die Herstellung von *Gummifäden*, welche neuerdings aus wärmestabilisierten Latices hergestellt werden. Dabei gebraucht man eine mit Rillen versehene Trommel, die teilweise erwärmt wird, um den Latex aufzunehmen und zu koagulieren, und teilweise gekühlt wird, um die Latexfäden von den Rillen abziehen zu können[71]. Andere Verfahren lassen die Fäden in Fällungsbädern koagulieren[72], währenddem ein amerikanisches Patent die unvulkanisierten Fäden zu einem Band zusammenfügt, welches dann vulkanisiert wird, worauf die fertigen Einzelfäden leicht wieder abgetrennt werden können[73].

Außerordentlich reichhaltig ist die jüngste Patentliteratur, welche die Herstellung von *Schwamm- und Schaumgummi aus Latex* betrifft. Dieselbe umfaßt unter anderem die Verwendung von Kohlendioxydgas als Koaguliermittel[74], von Blähmitteln, wie Hämoglobin usw., mit verzögertem Einsatz, welche den Schaum erst in der Form entstehen lassen[75], den Einsatz von Zucker als Schaumstabilisator zugleich mit der Verwendung des Cyclohexyläthylaminsalzes der Cyclohexyldithiocarbaminsäure mit dem Zinksalz der Äthylphenyldithiocarbaminsäure als Beschleuniger. Dadurch umgeht man die Schwierigkeiten, welche von der ungleichmäßigen Verteilung des Zinkoxyds im Schaum herrühren können. Solche Schwämme sind nicht toxisch, müssen nicht gewaschen werden, haben bessere Alterungseigenschaften, und es ist nicht notwendig, das Ammoniak vor dem Schäumen aus dem Latex zu entfernen[76]. Mischungen von natürlichen und synthetischen Latices werden hauptsächlich zur Herstellung von billigeren Schwämmen empfohlen[77]. Ausschlaggebend für gleichmäßige und feine Porung ist eine richtige Sensibilisierung des Latex, welche mit quaternärem Amin, wie z. B. Cetylpyridiniumchlorid[78], oder auch mit langkettigem Alkyltrimethylammoniumhydroxyd und mit Alkylpyridiniumhydroxyd erreicht werden kann. Dabei ist wesentlich, daß das Alkyl sechs oder mehr Kohlenstoffatome aufweist. Auch Trypsin wird als Sensibilisator eingesetzt, welcher es gestattet, ohne Gefahr der vorzeitigen Gelierung den Schaum auf mechanische Weise zu erzeugen[79]. Flammwidrigkeit wird erhalten durch Zugabe von Borax zu Latex, welcher die üblichen Vulkanisationschemikalien und Schaummittel enthält. Nach der Vulkanisation taucht man ihn in eine heiße gesättigte Lösung von Ammoniumphosphat-, Nitrat oder Sulfat[80].

Eine zusammenfassende Darstellung des *British Rubber Development Board* gibt eine praktische Einführung in die Technik der Schaumgummifabrikation. Spezielle Kapitel behandeln das Gelieren, Mischen und die Herstellung von Schaumartikeln. Das Schlußkapitel gibt Abhandlungen über mehr als hundert einschlägige britische Patente[81]. Zwecks Verbilligung des Schaumgummis wird in einem französischen Patent eine Mischung von 60prozentigem Latex, Trypsin, einem Netzmittel und Vulkanisationschemikalien empfohlen, welche zu Schaum geschlagen werden, worauf man zu Pulver gemahlenen Altzellgummi beifügt, das Ganze formt, koaguliert und vulkanisiert[82]. Die Wichtigkeit und Verbreitung des Latexschaumes für Polsterzwecke geht aus der Tatsache hervor, daß die *Rubber Stichting* eine *Anleitung zur Verarbeitung von Latexschaum in der Möbelindustrie und im Karosseriebau* herausgab[83]. Es ist klar, daß heute auch bereits das Problem der Verwertung des Altmaterials von Latexschaumprodukten besteht. Ein geeignetes Regenerat erhält man, gemäß einem Verfahren der *Imperial Chemical Industries, Manchester*, durch eine Mischung von Vulcastab TM und einem Kautschukabbaumittel im Gewichtsverhältnis von 1 : 4. Diese Mischung wird auf einem Walzwerk dem Altgummi beigegeben[84].

Latex findet auch Anwendung zur Herstellung von *Kunstleder*, wobei man ihn mit fein zerkleinertem Leder als Füllstoff, mit konzentriertem wässerigem Ammoniak und einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln mischt. Hierzu findet vorzugsweise eine Mischung von Trichloräthylen und Petroleumäther Verwendung[85].

c) Derivate und Umwandlungsprodukte

Während früher chemische Umwandlungsprodukte des Kautschuks ausschließlich in organischen Lösungsmitteln hergestellt wurden, geht man heute immer mehr

[65] Professional Supply Inc., U.S. Pat. 2647515 vom 4. August 1953.
[66] C. Leicht, U.S. Pat. 2672863 vom 23. März 1954.
[67] A.P.S. Ferrier, Brit. Pat. 709170 vom 19. Mai 1954.
[68] Davol Rubber Co., U.S. Pat. 2677375 vom 4. Mai 1954.
[69] M. Van Overbeke, G. Mazingue und P. Outreman, *Rev. Gén. Caout. 30* (1953) 642–7.
[70] Flandé Frères S. à r. l., Franz. Pat. 1018707 vom 12. Januar 1953. *Rev. Gén. Caout. 30* (1953) 936.
[71] G. Börner Kautschukwerk, Dtsch. Pat. 876908 vom 2. April 1953.
[72] G. Börner Kautschukwerk, Dtsch. Pat. 895374 vom 24. September 1953.
[73] United States Rubber Co., Brit. Pat. 709502 vom 26. Mai 1954.
[74] United States Rubber Co., U.S. Pat. 2640036 vom 26. Mai 1953.
[75] Metallgesellschaft AG, Dtsch. Pat. 858773 vom 16. Oktober 1952.
[76] Continental Gummiwerke AG, Dtsch. Pat. 883342 vom 3. Juni 1953.
[77] United States Rubber Co., U.S. Pat. 2640087 vom 26. Mai 1953.
[78] Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 702908 vom 27. Januar 1954.
[79] Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 704542 vom 24. Februar 1954.
[80] Oriental Rubber Chemical Industries Co., Jap. Pat. 3839/53 vom 10. August 1953. *Chem. Abstr. 48* (1954) 9096.
[81] C.F. Flint, *Natural Rubber Latex and Its Applications*, Nr. 4: *The Preparation of Latex Foam Products*, British Rubber Development Board, London 1954.
[82] A. Van Alphen, Franz. Pat. 1044278 vom 16. November 1953.
[83] Rubber Stichting, *Anleitung zur Verarbeitung von Latexschaum in der Möbelindustrie und im Karosseriebau*, Med. 210a, Delft 1954.
[84] Imperial Chemical Industries, Dyestuffs Div., Rubber Service Dept., *Technical Information Rubber 9*, Blackley, Manchester 1954.
[85] Thames Industries, Ltd., Brit. Pat. 712812 vom 4. August 1954.

dazu über, diese Derivate in der Latexphase zu fabrizieren. *Zyklisierter Kautschuk, Chlorkautschuk* und *Kautschukhydrochlorid* fallen dabei natürlich auch als Latices an, aus denen sie dann auskoaguliert werden.

Ein englisches Patent zur Herstellung von *Cyclokautschuk* mit Hilfe von Schwefelsäure besteht darin, daß der Latex in der Gegenwart von nichtionischen oder kationischen oberflächenaktiven Substanzen als Stabilisator unter kontrollierten Temperaturbedingungen mit Schwefelsäure behandelt wird. Damit erhält man eine stabilisierte Dispersion von zyklischem Kautschuk und kann derselben je nach Wunsch Latex beimischen. Die gemischten Kautschuke werden dann koaguliert, gewaschen und neutralisiert, wodurch man eine intime Mischung von Kautschuk und Cyclokautschuk erhält. Als Stabilisatoren für die Cyclokautschukdispersionen werden Substanzen wie Cetyltrimethylammoniumbromid, Laurylpyridiniumchlorid oder das Kondensat von primären Aminen mit Äthylenoxyd empfohlen[86]. Es ist klar, daß die Herstellung dieses zyklisierten Kautschuks am besten bereits auf der Plantage im Fernen Osten vorgenommen wird, und es ist deshalb nicht erstaunlich, daß es in Malaya bereits eine Firma gibt, welche sich mit der Fabrikation dieses Kautschukderivates im technischen Maßstabe befaßt[87].

Chlorkautschuke, welche in der Latexphase hergestellt werden, sind weiße, geruchlose Pulver, welche mit den üblichen Lösungsmitteln praktisch farblose Lösungen ergeben, wobei ein Viskositätsbereich von 5 bis 1000 cp für die verschiedenen Qualitäten eingestellt werden kann. Die Hauptanwendungen sind *Anstrichstoffe*, deren rasches Trocknen und Chemikalienfestigkeit besonders gerühmt werden. Für die Herstellung von Emulsionsanstrichen ist dieser Chlorkautschuk besser geeignet als die normale Qualität[88]. Hierzu bewährt sich am besten ein Material mit 50 bis 60% Chlorgehalt, währenddem solche mit 56 bis 68% Chlor als Innenanstriche empfohlen werden.

Kautschukhydrochlorid, aus Latex hergestellt, ist von besonderem Interesse für die Herstellung von Kunststoffäden, welche außerordentliche mechanische Festigkeiten aufweisen und besser zu verarbeiten sind als die bekannten Fäden aus Vinylidencopolymeren[89]. Durch eine Behandlung mit 1% Hypochloritlösung in einer Mischung von Wasser und Tetrachlorkohlenstoff gelingt es, Chlorkautschuk, welcher aus Latex hergestellt wurde, nicht nur in chlorierten Kohlenwasserstoffen und Aromaten, sondern auch in Estern und Ketonen löslich zu machen. Gewöhnlicher Chlorkautschuk ist in letzteren bekanntlich unlöslich[90].

[86] Rubber Technical Developments, Ltd., Brit. Pat. 713481–2 vom 11. August 1954.

[87] H. J. Lanning und Durham Raw Materials, Ltd., *India Rubber J. 126* (1954) 826.

[88] H. A. W. Nijveld und J. L. Poldervaart, *Rubber 9* (1953) 93–4.

[89] H. C. J. De Decker, H. A. W. Nijveld und G. Schuur, *Rev. Gén. Caout. 31* (1954) 43–5.

[90] Rubber Stichting, Brit. Pat. 297442 vom 23. September 1953.

Bei der *Hydrochlorierung* des Latex gibt es zwei verschiedene Reaktionsstellen und Reaktionsmechanismen, nämlich eine Oberflächenreaktion auf der äußern Hülle und eine Blockreaktion im Innern des Latexteilchens. Bei niedrigen Drücken von Chlorwasserstoffen findet nur die Oberflächenreaktion statt. Bei gewöhnlichem Hevealatex werden dadurch aber nur 2% des Kautschuks erfaßt, bei synthetischem oder selektiv aufgerahmtem Hevealatex mit einer genügenden Menge von feinen Teilchen aber über 20%. Die Sättigung der Doppelbindungen geht von der Oberfläche des Kautschukpartikelchens nach innen und beschränkt sich auf die ersten vier Lagen der Molekülketten. Es ist dies auf die Unstabilität des in das Kautschukmedium hineindiffundierenden Reagens zurückzuführen. Die Kinetik der isolierten Oberflächenreaktion ist ein wichtiges Hilfsmittel beim Studium der Ungesättigtheit der Oberflächenschichten in vorvulkanisiertem Latex. Man hat damit bewiesen, daß die Oberflächenreaktion die Latexvulkanisation stark beeinflußt. Dies ist technisch deshalb wichtig, weil die mechanische Stärke des Latexfilmes mit steigender Vulkanisation der Teilchenoberfläche abnimmt[91].

Auch der *oxydative Abbau der Kautschuksubstanz*, um plastizierten Trockengummi ohne Mastikation herzustellen, findet steigendes Interesse. Dazu probierte man unter anderem Natriumchlorit aus. Behandelt man Trockengummi damit, erhält man klebrige, hochoxydierte Kautschuke. Die Latexmethode aber gestattet es, die ganze Reaktion zu kontrollieren, vorausgesetzt, daß das gesamte Chlorit im Latex umgesetzt wird, bevor man koaguliert und trocknet. Latices, welche aus dergestalt oxydiertem Kautschuk bestehen, zeigen sich als besonders reaktionsfreudig bei der Herstellung der Kautschukhalogenide[92].

Schon lange versuchte man den Naturkautschuk in chemischer *Reaktion mit andern synthetischen Hochpolymeren* zu verknüpfen. Dies gelingt u. a. durch Polykondensation von *Anilinformaldehyd- oder Melaminformaldehydharzen* im angesäuerten, stabilisierten Latex. Harz und Kautschuk werden zusammen koaguliert und das entstehende Kautschukprodukt wie gewöhnlicher Trockengummi aufgearbeitet. Die Eigenschaften ähneln denjenigen, welche man mit Rußzugaben erhält, nur daß diese Vulkanisate eine helle Farbe aufweisen. Mit steigendem Harzgehalt von 40 bis 50% gewinnt man steifere und mehr lederartige Produkte. Solche Harzkautschukprodukte wurden bereits als Besohlungs- und Bereifungsmaterial ausprobiert[93].

Eine äußerst interessante Entwicklung stellt der von der *British Rubber Producers' Research Association* entwickelte «*Heveaplus-Kautschuk*» dar. Er wird durch die Polymerisation von Monomeren, wie z. B. *Methylmetha-*

[91] M. Gordon und J. S. Taylor, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 9.

[92] J. Tournier, *Rev. Gén. Caout. 31* (1954) 46–8.

[93] J. Van Alphen, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 20.

crylat in Naturkautschuklatex hergestellt, wobei sich das entstehende Polymer dem Naturkautschuk aufpfropft. Die so erhaltenen Elastomere sind vom sogenannten selbstverstärkenden Typ und können auf normale Weise verarbeitet und vulkanisiert werden, um Produkte von hoher Zugfestigkeit und Alterungsbeständigkeit zu ergeben. Hervorzuheben ist der außerordentlich hohe Widerstand gegen Biegerisse, so daß diese modifizierten Kautschuke vor allem bei dynamischer Beanspruchung interessante Anwendungen finden dürften, also für Fahrzeugreifen und Schuhsohlen[94].

III. Synthetischer Latex

1. Polybutadienlatices

Bei der Herstellung der synthetischen Latices zeigt es sich, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit mit wachsender Teilchengröße abnimmt. Es ist dies eine Folge der Abnahme der Teilchenzahl. Umgekehrt ist die Viskosität des aufpolymerisierten Latex von der Teilchengröße praktisch unabhängig. Die Hauptschwierigkeiten entstehen während der Polymerisation, wenn die Teilchen mit dem Monomer gequollen sind, woraus ein größerer Anstieg der Latexviskosität resultiert. Es ist deshalb bei der Herstellung von Latices mit hohem Festkörpergehalt vorteilhaft, mit kleinen Teilchengrößen zu arbeiten, da der Gewinn betreffend Reaktionsgeschwindigkeit den kleinen Viskositätszuwachs mehr als ausgleicht. Immerhin verlangt die größere Oberfläche beim feinteiligen Latex eine bessere Stabilisierung[95].

Die Teilchengröße selbst ist in erster Linie von der Konzentration des Emulgators abhängig und nicht von der Natur des Aktivators[96]. Auch Polybutadienlatex und Butadienstyrolcopolymerlatex werden in letzter Zeit entweder für sich allein oder in Mischung mit Naturlatex zur Herstellung von Schäumen und Schwämmen herangezogen[97, 98]. Bei der Verwendung von Butadien-Acrylonitrillatices ist oft ein hoher Körpergehalt erwünscht. Um denselben zu erreichen, geht man gemäß einem amerikanischen Patent in zwei Stufen vor, indem zuerst 60 bis 30% der Monomeren mit 130 Teilen Wasser und 0,3 bis 1,5 Teilen Emulgator gemischt werden. Dazu gibt man 0,02 bis 0,75 Teile eines Alkalisalzes (Chlorid, Sulfat usw.) und 1 bis 3,5 Teile eines Dispergators, worauf man mit Hilfe eines Katalysators die Mischung unterhalb 50 °C polymerisiert, bis ein 30 bis 40prozentiger Umsatz erreicht ist. Die restlichen 40 bis 70% der Monomeren werden nun zugefügt, und man fährt mit der Polymerisation weiter, bis man einen Umsatz zwischen 70 und 100 % erreicht hat[99].

[94] British Rubber Development Board, British Rubber Producers Research Ass., *Techn. Bull. 1*, London 1954.

[95] M. Morton und W. E. Gibbs, *Rubber Age* (N.Y.) *74* (1954) 911.

[96] A. I. Yurzhenko und V. P. Gusyakov, *Rubb. Chem. Technol. 27* (1954) 468–71.

[97] Wingfoot Corp., Brit. Pat. 706962 vom 7. April 1954.

[98] General Motors Corp., Brit. Pat. 705970 vom 24. März 1954.

[99] Standard Oil Development Co., U.S. Pat. 2676951 vom 27. April 1954.

2. Neoprenelatex

Die wichtigste Ursache der Unbeständigkeit beim Altern von Neoprenelatex liegt in der langsamen Entwicklung von Salzsäure in der wäßrigen Phase. Diese Säure zerstört die alkalischen Reserven und greift endlich auch das Schutzkolloid an. Bei gewöhnlichen Temperaturen dauert diese Reaktion ungefähr achtzehn Monate, bevor eine irreversible Koagulation auftritt. Während dieser Zeit fällt der *p*H-Wert ab, und der Latex kann nicht mehr einwandfrei verarbeitet werden, wenn man den *p*H-Wert nicht mit Natriumhydroxyd korrigiert. Eine Untersuchung der Salzsäureentwicklung bei 90 °C gibt uns ein Mittel in die Hand, die Lagerdauer des Neoprenes mit oder ohne beigefügtes Alkali vorauszubestimmen[100]. Ein weiteres Kennzeichen von zu altem Latex ist der Abfall der mechanischen Eigenschaften der damit hergestellten Neoprenefilme. Die Veränderungen hängen aber nicht nur mit der Zugfestigkeit, sondern mit dem Vulkanisationsmechanismus zusammen. Es wurde gezeigt, daß sich das Neoprene durch die aktive Stelle des Chloratoms auf der Polymerkette vernetzt, und zwar sowohl während der Alterung des Latex als auch während der Vulkanisation. Es gibt Beziehungen zwischen der Anzahl der aktiven Stellen, der Anzahl der Querverbindungen, dem Alter des Latex, der Vulkanisationszeit und der Zugfestigkeit[101]. Neoprenelatex wird in der Technik angewandt zur Herstellung von Klebstoffen[102], für die Herstellung von Papier[103] und für Schaumgummi. Letztere können mit Stickstoffoxyd als Blähmittel geblasen werden[104]. Neoprenelatexschwämme, welche an und für sich schon flammfest sind, können in dieser Hinsicht noch durch Behandeln in Ammoniumsulfamat verbessert werden[105]. Auch für die Herstellung von Kunstleder wird Neoprenelatex empfohlen, wobei man Papier oder ein Gewebe imprägniert, trocknet und mit einer kombinierten Behandlung von mechanischem Druck und Wärme vulkanisiert und narbt[106]. Filme aus Neoprenelatex zeigen im Vergleich mit solchen aus Naturkautschuk Zug-Dehnungs-Kurven von ähnlicher Gestalt, obwohl der Neoprenefilm bei manueller Prüfung steifer erscheint. Untersuchungen an Apparaten, die bei niedrigen Deformationen genauer sind, zeigen nun, daß die Neigung der Neoprenekurven bei Dehnungen von 1 bis 2 % bis fünfmal größer ist als diejenige der Kautschukkurve[107].

[100] D. E. Andersen und R. G. Arnold, *Rubb. World 128* (1953) 217. *Rubber Age* (N.Y.) *73* (1953) 217.

[101] D. E. Andersen und P. Kovacic, *Rubber Age* (N.Y.) *74* (1954) 912. *Rubb. World 130* (1954) 73.

[102] R. W. Ward und F. W. Doherty, *Neoprene Latex Adhesives*, E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Rubber Chemicals Div., Rept. 54-3, Wilmington (Del.) 1954.

[103] E. I. Du Pont de Nemours & Co., U.S. Pat. 2657991 vom 3. November 1953.

[104] Commonwealth Engineering Co. of Ohio, U.S. Pat. 2659703 vom 17. November 1953.

[105] E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Organic Chemicals Dept., *Neoprene Overseas Newsl. 4* (1954) No. 4, 4.

[106] Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Dtsch. Pat. 884489 vom 11. Juni 1953.

[107] E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Organic Chemicals Dept., *Export News about Neoprene 3* (1953) No. 6, 5–6.

3. *Verarbeitung und Anwendungen*

Für die *Verstärkung* von Kautschuken, welche Butadienstyrolcopolymere sind, eignet sich eine Zugabe von hellen verstärkenden Füllstoffen, speziell in der Latexphase. Hierfür nimmt man gemäß einem britischen Patent eine wäßrige Dispersion von hydratisierter Kieselsäure, welche mit 0,5 Teilen Tetraäthylenpentamin stabilisert wurde, und koaguliert mit Essigsäure bei 50 °C. Butadien- und Styrollatices sind im allgemeinen kälteempfindlich. Zur Verbesserung dieses Fehlers wird neuerdings die Zugabe von nichtionischen, oberflächenaktiven Chemikalien empfohlen[108].

Eine wichtige Anwendung der synthetischen Latices ist diejenige für *Anstriche* und für *Spachtelböden*. Dabei ist eine Vulkanisation nicht notwendig, und das Polymer darf nur keinen schlechten Geruch aufweisen[109]. Bei den Malerfarben auf Latexbasis zeigte es sich, daß Proteinstabilisatoren eine so große Verdickung bewirken können, daß die Farbe unbrauchbar wird. Modifizierte Proteine, welche gegen polyvalente Kationen unempfindlich sind, können diesen Nachteil vermeiden. Dies geschieht durch enzymatischen Abbau oder durch chemische Änderung von Casein oder Alpha-Sojabohnenprotein, wodurch deren Calciumverträglichkeit zunimmt. Dadurch gelingt es nicht nur, Anstrichfarben mit stabiler Viskosität herzustellen, sondern man kann auch hartes Wasser oder sogar calciumhaltige Pigmente verwenden. Auch wird eine gute Kältestabilität erreicht[110].

Ebenso lassen sich *Dichtungen* mit Hilfe von synthetischen Latices herstellen, indem Cellulosefasern, oft auch gemahlener Kork mit Latex gebunden wird. Man erhält so Werkstoffe der verschiedensten Dicken und Dichten, welche beträchtlich größere mechanische Festigkeit als entsprechende Fibermaterialien aufweisen und zahlreiche Anwendungen als Dichtungsmaterialien und als Filter finden[111].

Wie beim Naturkautschuk, gelingt es auch bei den synthetischen Latices, dieselben bereits *in der wäßrigen Dispersion zu vulkanisieren*, wobei in beiden Fällen ähnlich vorgegangen wird[112].

B. TROCKENKAUTSCHUK

I. Natürlicher Rohkautschuk

1. *Technische Klassifikation*

Infolge der Konkurrenz des synthetischen Kautschuks sahen sich die Gummipflanzer im Fernen Osten gezwungen, eine technische Klassifizierung des Naturkautschuks ins Auge zu fassen. Obschon Methoden bekannt sind, wie man den Latex behandeln muß, um gleichmäßigen Trokkenkautschuk zu erhalten, können dieselben gegenwärtig noch nicht benützt werden, weil der damit hergestellte Kautschuk ein anderes Aussehen als der Standard RSS Nr. 1 (Ribbed Smoked Sheets) aufweist. Aus diesem Grunde wird leider im Handel die technische Klassifizierung vorläufig nur als fakultatives Zusatzkriterium bei der Qualitätsbestimmung des Rohkautschuks herangezogen. Grundlage dieser Bestimmung bleibt vorläufig die alte, unzuverlässige Klassifizierung nach dem Aussehen[113].

Bei der Konzentrierung von Latex nach dem Zentrifugenverfahren fällt aus dem an Kautschuk verarmten Serum der sogenannte *Skim*-Gummi an. Derselbe enthält außerordentlich viel Eiweißsubstanzen und einen abnorm hohen Kupfergehalt. Es gelingt nun mit Hilfe von pankreatischen Enzymen bei einem *p*H-Wert von 9 und einer Temperatur von 38 bis 45 °C den Protein- und Kupfergehalt des *Skim*-Latex auf ein erträgliches Maß zu reduzieren[114]. Der Abbau des Kautschuks zu niedrigeren MOONEY-Viskositätsgraden durch Zugabe von Peptisatoren zum Latex gestattet es bekanntlich, die Mastikationskosten auf Walzwerk und Kneter beträchtlich zu senken. Demgegenüber steht der höhere Kostenaufwand, den dieser peptisierte Rohkautschuk für seine spezielle Verpackung erfordert. Eine vom *Institut Français du Caoutchouc* angestellte Untersuchung ergibt, daß der peptisierte Kautschuk auch beim Einsatz von großen Innenmischern, wie z. B. *Banbury 11*, erhebliche Energieeinsparungen gestattet[115].

Die verschiedenen Rohkautschukqualitäten weisen auch eine ganz unterschiedliche Alterungs- und Lagerbeständigkeit auf. Mit Hilfe von Infrarotbestrahlung gelingt es nun, dieses Verhalten vorauszubestimmen, nachdem gezeigt werden konnte, daß mit Ameisensäure koagulierte *Sheets* durch diese Behandlung, welche 10 bis 20 Minuten dauert, nicht beeinflußt werden, währenddem mit Schwefelsäure koagulierter Kautschuk in derselben Zeit klebrig und dunkel wird. Mangan und Kupfer enthaltendes Material wird noch stärker abgebaut[116].

2. *Eigenschaften, Analyse und Prüfung*

Kautschukpolymere zeigen gegenüber andern festen Körpern charakteristische Eigenschaften, die durch die freie Drehbarkeit um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung innerhalb des Kettenmoleküls hervorgerufen werden. Mit Hilfe der *kernmagnetischen Resonanzabsorption* sowie durch *Kerninduktion* kann die freie Drehbarkeit nachgewiesen und meßtechnisch erfaßt werden.

[108] J. L. RAINEY und C. E. DENOON, *J. Chem. Eng. News 31* (1953) 4521–3.
[109] H. J. STERN, *Rubber Age* (London) *34* (1953) 203, 245, 295–6.
[110] K. S. RONAI und S. M. WEISBERG, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 774–7.
[111] E. C. FRAZIER, *Materials & Methods 38* (1953) 92–3.
[112] Metallgesellschaft AG, Dtsch. Pat. 898674 vom 22. Oktober 1953.
[113] J. LE BRAS, *Rubber Age* (N. Y.) *75* (1954) 100–1.
[114] J. E. MORRIS, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 14.
[115] G. GIGER, J. LEMEE und M. LIPONSKI, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 85.
[116] Anon., *Chem.-Ztg. 77* (1953) 219. *Kautschuk u. Gummi 6* (1953) WT 262.

Durch die Vulkanisation wird die freie Drehbarkeit verringert. Im Falle des Naturkautschuks ist der Abfall durch physikalische Bindungskräfte besser zu erklären als durch die Bildung von Vernetzungsstellen. Mit synthetischem Kautschuk wird die freie Drehbarkeit bei der Vulkanisation stärker verringert als bei Naturkautschuk. Bei der Zugabe von Ruß tritt der Abfall in einem geringeren Grade ein als durch Vulkanisation. Dieses Ergebnis ist vereinbar mit der Theorie, daß die Verstärkung durch physikalische Bindungskräfte zwischen Ruß und Kautschuk zustande kommt. Der Einfluß der Vulkanisation und die Verstärkung durch Füllstoffe auf die freie Drehbarkeit ist besonders groß bei tiefen Temperaturen.

Diese Methode ist auch geeignet, um die Änderung der freien Drehbarkeit zu studieren, die sich bei der Variation der chemischen Zusammensetzung und durch Mischpolymerisation einstellt. Bei einem Vergleich von Polypropylen und Polypropylenoxyd vom gleichen mittleren Molekulargewicht ergibt sich für Polypropylenoxyd eine größere Drehbarkeit um die C–O-Bindung als für Polypropylen um die C–C-Bindung.

Diese Methode kann bei der Aufklärung des Mechanismus der Vulkanisation wertvolle Dienste leisten[117, 118].

Unterwirft man gewisse Polymere einer *radioaktiven Bestrahlung*, so tritt eine *Vernetzung* ein, ein Prozeß, welcher der gewöhnlichen Schwefelvulkanisation ähnlich ist, aber ohne die Beimischung von speziellen Vulkanisationschemikalien auftritt. Zur Feststellung der Vernetzung von bestrahlten Polymeren stehen zwei Methoden zur Verfügung, welche auf der Löslichkeit und der Quellung beruhen. Es zeigt sich, daß der Grad der Vernetzung der Stärke der Bestrahlung proportional ist und durch die Gegenwart von Syrol oder Acrylonitril im Polymer verringert wird[119].

Das *rheologische Verhalten* von unmastiziertem und mastiziertem Kautschuk und von Kautschuk-Ruß-Mischungen war Gegenstand eingehender Studien. Es erwies sich, daß der mastizierte Kautschuk vorübergehend steifer wird, wenn er bei normalen oder erhöhten Temperaturen gehalten wird, indem bei 100 °C die Kurve der logarithmisch aufgetragenen Deformationsgeschwindigkeit konvex zur logarithmischen Spannungsachse verläuft. Die Kurven für kalt gewalzte Proben sind dabei steiler als die für heiß oder in Knetern behandelten Prüflinge. Die Mastikationsmethode hat einen größern Einfluß auf die Eigenschaften des gewalzten Gummis als die Eigenschaften des Ausgangsrohkautschuks. Unmastizierte *Smoked Sheets* versteifen sich während der Scherbeanspruchung, und zwar um so mehr, je größer die Deformationsgeschwindigkeit ist. Wahrscheinlich ist dies eine der Ursachen der unzuverlässigen Prüfergebnisse, welche der MOONEY-Test bei unmastizierten Kautschuken ergibt. Im Gegensatz dazu gibt diese Prüfung bei normal mastiziertem Kautschuk eindeutige Resultate[120]. Bei der Bestimmung der MOONEY-Viskosität von Rohkautschukmischungen spielen die Teilchengröße des Rußes, seine Oberfläche, sein Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt und seine Struktur die Hauptrolle. Das Verhalten des Rußes im unvulkanisierten Kautschuk ist ähnlich demjenigen in flüssigen Medien, wie z. B. Mineralöl. WELTMANN und GREEN haben gezeigt, daß die *«plastischen Viskositäten»* konzentrierter Suspensionen einer modifizierten «ARRHENIUS-Gleichung» gehorchen[121].

Für die *Untersuchung des Rohkautschuks* geben sowohl die *British Standards Institution*[122, 123] als auch die *Association Française de Normalisation* genormte Prüfmethoden heraus[124]. Dabei nehmen die Plastizitätsuntersuchungen einen wichtigen Raum ein. Die verschiedenen Apparate und Methoden sind denn auch Gegenstand einiger Untersuchungen, indem z. B. das WILLIAMS-Plastometer mit dem Defo-Apparat verglichen wird[125] oder Verbesserungen für das MOONEY-Viskosimeter vorgeschlagen werden, um dasselbe zur Messung für synthetische Kautschuke geeignet zu machen[126]. Die sogenannte Defo-Prüfung nach BAADER ist Gegenstand einer neuen deutschen Norm[127].

3. *Behandlung und Verarbeitung des Rohkautschuks*

a) Mastizieren, Mischen und Formgebung

Mit Hilfe von Trockeneis und einer Trommelmühle gelingt es, den Rohgummi zu einem feinen, *frei fließenden*, schuppigen *Pulver* zu vermahlen. Dieses Pulver kann in der Gummifabrik äußerst leicht gehandhabt werden.

Die *Mastikation* und das Walzen des Kautschuks sind, was die physikalischen Eigenschaften betrifft, von entgegengesetzten Wirkungen begleitet. Einerseits wird das Molekulargewicht heruntergesetzt, währenddem sich gleichzeitig eine verstärkende Ruß-Kautschuk-Struktur bilden kann. Die Richtung und die Größe der Resultierenden hängt von den Walzbedingungen ab. Diese Bedingungen umfassen Zeit und Temperatur, Rußkonzentration, Änderung in der Reihenfolge des Beimischens verschiedener Mischungsbestandteile und Reifezeit zwischen einzelnen Verarbeitungsstufen. Es zeigte sich, daß

[117] B. A. MROWCA und E. GUTH, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 77.

[118] B. A. MROWCA und E. GUTH, *Gummi u. Asbest 7* (1954) 484.

[119] A. CHARLESBY und D. GROVES, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 87.

[120] R. W. WHORLOW, *Rubb. Chem. Technol. 27* (1954) 20–35.

[121] M. L. STUDEBAKER, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 16.

[122] British Standards Institution, *Spec. B.S. 1673: Part 4: 1953*, London 1953.

[123] British Standards Institution, *Spec. B.S. 1673: Part 2: 1954*, London 1954.

[124] Association Française de Normalisation, *Norme Française NFT 43-011*, Paris 1953.

[125] T. BAADER, *Kautschuk u. Gummi 6* (1953) WT 210–3, WT 235–6, WT 258–60, *7* (1954) WT 15–7.

[126] G. F. DECKER und F. L. ROTH, *Rubber Age* (N. Y.) *74* (1954) 574–5.

[127] Deutscher Normenausschuß, *Kautschuk u. Gummi 7* (1954) 106–9. *DIN 53514*, Berlin 1954.

die Höhe der Weiterreißkraft von allen diesen Faktoren abhängig ist. Währenddem die Ermüdungsfestigkeit nur durch die Mastikationszeit allein beeinflußt wird, zeigt die beim Biegen auftretende Erwärmung eine Abhängigkeit von Mastikationszeit und -temperatur. Die elektrische Leitfähigkeit ist stark abhängig von Zeit, Temperatur und Rußkonzentration. Durch eine frühe Zugabe von Zinkoxyd steigt bei hohen Mischtemperaturen die vorzeitige Anvulkanisationstendenz der Mischung[128]. Beim Mastizieren zeigte es sich, daß es für ein Walzwerk mit gegebener Geschwindigkeit der Vorderwalze möglich ist, eine Formel abzuleiten, um die für einen gegebenen Grad der Plastizierung – bei einem gegebenen Kautschukgewicht von gegebener chemischer Zusammensetzung – nötige Zeit vorauszubestimmen[129], da eine lineare Beziehung zwischen der aufgenommenen Energie der Mischmaschine und der Plastizität des Kautschuks besteht[130]. Ein französisches Patent versucht den verhältnismäßig kostspieligen Mastikationsprozeß durch eine Behandlung in *überhitztem Wasserdampf* zu umgehen[131]. Bei der Herstellung der eigentlichen Mischung ist das Erhalten konstanter Eigenschaften im vulkanisierten Produkt der wichtigste Hinweis, ob die Mischtechnik richtig ist oder nicht. Nach französischen Erfahrungen ist dieses der Fall, wenn man stets denselben Kautschuk, von derselben Plastizität und derselben Anbrenntendenz, verwendet. Die Anbrenntendenz muß von Fall zu Fall durch Veränderung des Beschleuniger- und Verzögergehaltes bei konstanter Schwefeldosierung durchgeführt werden[132]. Umgekehrt erhöht ein ostdeutsches Patent Schwefel- und Beschleunigergehalt um 50 oder mehr Prozent. Dadurch steigert man in einer gewöhnlichen Reifenmischung mit 40% fein verteiltem Siliciumdioxyd die Zugfestigkeit von 200 kg/cm² auf 310 kg/cm²[133].

Für die Herstellung von *nahtlosen, hohlen Kautschukartikeln* erregte das Verfahren von OPAVSKY in jüngster Zeit die Aufmerksamkeit der Fachkreise[134]. Es besteht darin, daß quellbare, flache Gebilde, aus Kautschuk und ähnlichen Werkstoffen bestehend, mit Flüssigkeiten behandelt werden, welche bei Raum- oder erhöhten Temperaturen in das Innere des Artikels hineindiffundieren können, so daß eine Quellung um einen stabilen innern Kern entsteht. Durch eine plötzliche Hitzeeinwirkung verdampft das Quellmittel innerhalb der Oberflächenschichten, so daß sich der Kern im Innern spaltet und sich das Ganze zu einem nahtlosen, hohlen Artikel aufbläht[135, 136].

[128] B.J.A.MARTIN und D.PARKINSON, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 696. *Rubb. World 130* (1954) 661.
[129] E.STALINSKY, *Rev. Gén. Caout. 31* (1954) 216.
[130] E.STALINSKY, *Rev. Gén. Caout. 31* (1954) 500.
[131] E.STALINSKY, *Rev. Gén. Caout. 31* (1954) 95–7.
[132] E.STALINSKY, *Rev. Gén. Caout. 30* (1953) 792–7.
[133] A.BOETTCHER, Ostdtsch. Pat. *186* vom 13.Februar 1952. *Gummi u. Asbest 5* (1952) 414.
[134] W.OPAVSKY, Dtsch. Pat. 885310 vom 18.Juni 1953.
[135] W.OPAVSKY, Dtsch. Pat. 893122 vom 3.September 1953.
[136] W.OPAVSKY, Brit. Pat. 706632 vom 31.März 1954.

b) Vulkanisation

Im Gegensatz zu der landläufigen Auffassung, daß die Vulkanisationsgeschwindigkeit in Gegenwart von Feuchtigkeit abfalle, wurde neuerdings festgestellt, daß mit steigender Feuchtigkeit die *Scorch-Zeit* ab- und die *Vulkanisationsgeschwindigkeit* bedeutend zunimmt[137].

Während der Vulkanisation steigt die mechanische Festigkeit des Vulkanisates zuerst bis zu einem Maximum an und nimmt dann, infolge des mit der Vernetzung gleichzeitig auftretenden *thermischen und chemischen Abbaues*, ab. In Abwesenheit von Sauerstoff und bei tiefen Temperaturen findet infolgedessen keine Degradation statt, so daß kein Maximum der Festigkeit auftreten sollte. Dies wurde bestätigt durch eine Vulkanisation von Kautschuk mit H_2S und SO_2 bei Raumtemperatur. Dazu trocknete man Latex auf Glas und sättigte die so erhaltenen Filme zuerst mit SO_2 und darauf mit H_2S. Durch die Behandlung mit H_2S nahm das Gewicht des Filmes während 20 Minuten um 2,5% zu, um dann konstant zu bleiben. Gleichzeitig stiegen auch Bruchdehnung und Zugfestigkeit, um bei 1400% und 70 kg/cm² stationär zu werden. Bei mehrmaliger Behandlung war die Gewichtszunahme größer, je nach der Anzahl der Zyklen. Nach drei Behandlungen betrug sie 9,6%, wovon 8,6% Totalschwefel und 6,8% gebundener Schwefel waren. Der Modul nahm nahezu linear mit dem Gehalt an gebundenem Schwefel zu, während Dehnung und Zugfestigkeit ein Maximum bei 2 bis 3% gebundenem Schwefel aufweisen. Der Abfall der mechanischen Festigkeit bei höhern Schwefelkonzentrationen ist darauf zurückzuführen, daß die Ausrichtung der Molekülketten beeinträchtigt wird, wenn zu viele Querverbindungen vorhanden sind. Die maximale Volumenquellung der Vulkanisate nahm ab, wenn der Gehalt an gebundenem Schwefel zunahm. Aus dieser Quellungsabnahme wurde die Anzahl der Querverbindungen berechnet, welche linear mit dem Gehalt an gebundenem Schwefel anstieg und 6 bis 8% des gesamten gebundenen Schwefels beanspruchte[138].

Die Abhängigkeit der *mechanischen Eigenschaften* von der Vulkanisationsreaktion zeigt sich auch darin, daß es gelang, den T-50-Test infolge seiner Übereinstimmung mit dem Gesetz von ARRHENIUS in Beziehung mit der Aktivierungsenergie zu bringen. Es wurde gezeigt, daß die letztere praktisch konstant ist[139]. Außer dem T-50-Test wird neuerdings eine andere, schnelle und bequeme Methode zur Messung des Vulkanisationsgrades empfohlen. Sie besteht in einer Abart der ASTM-Vorschrift D 395, indem zylindrische Prüfkörper während zwei Stunden bei 100°C um 35% zusammengedrückt werden. Man mißt die bleibende Verformung nach Entlastung

[137] R.H.TAYLOR, F.E.CLARK und W.P.BALL, *Rubb. World 129* (1954) 751–5.
[138] B.A.DOGADKIN und F.KHEIFETS, *Rubb. Chem. Technol. 26* (1953) 559–66.
[139] A.CHIESA, *Nuovi Studi Sulla Vulcanizzazione: Il Saggio T. 50*, Pirelli Società per Azioni, Boll. 1, Milano 1953.

und einstündiger Lagerung bei 100 °C in Prozent. 100% entspricht einer unvulkanisierten und 0% einer völlig vulkanisierten Mischung[140].

Wie immer, war auch die eigentliche *Vulkanisationsreaktion* das Ziel einläßlicher Studien. Gemäß FISCHER haben wir es mit der Bildung von Schwefelwasserstoff zu tun; nach BARTON bildet ein Beschleuniger ein Mercaptan, welches mit Zink reagiert und Schwefelbrücken bildet; nach FARMER handelt es sich um die Reaktion von freien Radikalen, welche mit der Bildung von Schwefelwasserstoff aufhört[141]. Die Struktur der Schwefelbrücken von Naturkautschukvulkanisaten wurde unter Zuhilfenahme von Polyisoprenmodellen untersucht. Es bilden sich dabei in intra- und intermolekularer Reaktion mit Schwefel zyklische und vernetzte Sulfide. Gemäß der Untersuchung bei der Reaktion von 2,6-Dimethylocta-2,6-dien mit Schwefel bei 140 °C bestehen die zyklischen Sulfide aus zwei gesättigten und zwei ungesättigten Verbindungen, während die vernetzten Sulfide aus einer komplexen Mischung bestehen, in der man sowohl eine ungesättigte, offene Kette als auch gesättigte und ungesättigte Sulfidstrukturen identifizierte. Die Strukturen dieser Reaktionsprodukte lassen einen polaren Reaktionsmechanismus und eine Beteiligung von Schwefelwasserstoff vermuten[142].

Gemäß einer Mitteilung des *British Ministry of Supply* kann man Kautschuk mit *radioaktiven Strahlen* vulkanisieren. Dabei wird der Kautschuk selbst nicht radioaktiv. Falls es möglich sein sollte, verhältnismäßig billige radioaktive Strahlen zu erzeugen, würde diese Methode gegenüber der klassischen Methode große Vorteile bieten, da man weder Schwefel noch Beschleuniger benötigt und in der Kälte, d. h. ohne thermischen Abbau, arbeiten kann[143].

Zur Erzeugung der Vulkanisationswärme mit Hilfe von *Hochfrequenzheizung* benützt man nach einem deutschen Patent Formen, deren Kanten mit einem Material versehen sind, welches einen hohen dielektrischen Verlust aufweist[144]. Dieses Material kann in Form eines Aufstriches aufgetragen werden[145]. Beim Vulkanisieren von Kautschukmaterial von unregelmäßiger Gestalt benützt man mit Vorteil Wellenlängen von weniger als 100 m, wobei das zu vulkanisierende Material, ohne seinen Standort zu verändern, dem Einfluß des Hochfrequenzfeldes aus mindestens zwei Richtungen ausgesetzt wird[146]. Eine amerikanische Erfindung benützt neuerdings die *extrem hohe Vulkanisationstemperatur von 260 bis 500 °C*, wodurch die Heizzeit auf einen viertel bis fünf Minuten herabgedrückt wird. Die Vulkanisation erfolgt in einer inerten Atmosphäre, und die Abkühlung findet unter Schutz gegen die Umgebungsluft in kaltem Wasser statt. Diese Methode soll für die Herstellung von Kautschukdichtungsstreifen sehr geeignet sein[147].

4. *Anwendungen von Rohkautschuk*

a) Plastische Mischungen

Die hauptsächlichsten Anwendungen des Rohkautschuks betreffen die Herstellung von *Klebstoffen*. ROUND gibt einen allgemeinen Überblick darüber und behandelt dabei Latex, Gummilösungen, vulkanisierende Klebstoffe und diejenigen, welche auf synthetischen Kautschuken basieren[148]. Im Gegensatz zu den wasserhaltigen Leimen haben Kautschukklebstoffe eine permanente Klebrigkeit. Man stellt sie heute nicht nur aus Naturkautschuk, sondern auch aus synthetischen Elastomeren und andern Kunststoffen her. Dabei spielen die verschiedenen harzartigen Zuschläge, die Weichmacher, Pigmente und Lösungsmittel eine wichtige Rolle, besonders bei der Herstellung von Isolierbändern, wo das Problem des Abrollens und einseitigen Haftens der Klebeschicht von großer Wichtigkeit ist[149]. Zum Schutze der Klebeschicht aus Naturkautschuk wird die Zugabe von kleinen Mengen eines aromatischen Amins oder Diamins als Antioxydans und von Benzoylresorcinol als Stabilisator gegen den Einfluß von ultravioletten Strahlen empfohlen[150].

Polyfunktionelle Aminoessigsäuren, wie z. B. Amino-di-essigsäure, Amino-tri-essigsäure usw., verbessern die Alterungseigenschaften von *Isolierbändern*, indem sie den katalytischen Einfluß gewisser Schwermetalle auf die Oxydation verhindern. Diese polyfunktionellen Säuren bilden nur sehr schwach ionisierte Verbindungen mit diesen metallischen Verunreinigungen[151]. Die Kautschukklebstoffe werden heute in großem Maße in der Schuhindustrie gebraucht, wobei ein amerikanisches Patent zum Vulkanisieren eine Bestrahlung mit Elektronen von hoher Geschwindigkeit beansprucht[152].

Auch im *Bauwesen* spielen die kautschukbasischen Klebstoffe eine gewisse Rolle. Es handelt sich dabei um sieben Typen, nämlich Latex-Klebstoffe, Latex-Bitumen, Latex-Cementverbindungen, Gummilösungen, Gummicemente, elektrisch leitende Klebstoffe und spezielle Klebstoffe für den Einsatz unter tropischen und arktischen Bedingungen[153].

[140] L. R. SPERBERG, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 73.

[141] D. BEAVER, *Rubber Age* (N. Y.) *75* (1954) 101. *Rubb. World 130* (1954) 75.

[142] L. BATEMAN, R. W. GLAZEBROOK, C. G. MOORE und R. W. SAVILLE, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 51.

[143] U. K., Ministry of Supply, *Rubber Age* (London) *34* (1953) 337.

[144] Continental Gummi-Werke AG, Dtsch. Pat. 841 793 vom 30. April 1952.

[145] Continental Gummi-Werke AG, Dtsch. Pat. 858 306 vom 9. Oktober 1952.

[146] Siemens-Schuckert-Werke AG, Dtsch. Pat. 881 848 vom 21. Mai 1953.

[147] General Motors Corp., U.S. Pat. 2635 293 vom 21. April 1953.

[148] A. A. ROUND, *Proc. I.R.I. 1* (1954) 72–80.

[149] H. SONNE, *Kunststoffe 44* (1954) 385–7.

[150] General Aniline & Film Corp., U.S. Pat. 2 645 674 vom 14. Juli 1953.

[151] Industrial Tape Corp., Brit. Pat. 711 562 vom 7. Juli 1954.

[152] United Shoe Machinery Corp., U.S. Pat. 2 668 133 vom 2. Februar 1954.

[153] British Rubber Development Board, *Rubber-Based Adhesives*, London 1953.

Das schwierige Problem des Bindens einer weichgemachten Polyvinylchloridverbindung mit einer *Ledersohle* soll gemäß einem französischen Patent lösbar sein, indem man eine Gummilösung mit ungefähr 2% kolloidalem Schwefel benützt. Kurz vor dem Binden fügt man kleine Mengen von Ultrabeschleunigern und Aktivatoren bei. Die vorgestrichenen Bindeflächen werden während einiger Stunden oder Tage in der Presse belassen[154].

Um das Abwandern des Weichmachers aus thermoplastischen Kunststoffen und synthetischen Kautschuken in die Klebefuge zu verhindern, kann man auch zuerst eine weichmacherundurchlässige Schicht vor dem eigentlichen Klebstoff aufbringen. Eine solche Schicht kann aus einer vulkanisierbaren Gummilösung bestehen, welche beim Trocknen vulkanisiert und deshalb weichmacherunempfindlich wird[155].

Mischungen mit synthetischen Harzen

Die Verwendung von polymerisierten Monomeren oder von wärmehärtenden Harzen in Kautschukmischungen ist Gegenstand zahlreicher Abhandlungen und Patente. Wie schon unter «Latex» ausgeführt, kann man Vinylmonomere im Kautschuklatex so aufpolymerisieren, daß einige der entstehenden Ketten sich mit dem Kautschukmolekül verbinden und man so ein aufgepfropftes Polymer erhält. Mit einer genügenden Menge von Monomeren wird der gesamte Kautschuk umgesetzt. Der Nachweis der gepfropften Kautschukmoleküle erfolgt durch Fraktionieren. Mit durch Polyamine aktivierten Peroxyden gelingt die Reaktion mit *Styrol* oder *Methylacrylsäureester* leicht, sowohl über die Lösung als auch über den Latex des Kautschuks. Weil Azodiisobuttersäurenitril nicht zu einer *Pfropfpolymerisation* führt, wird angenommen, daß Übertragungsreaktionen von Radikalen hierbei keine Rolle spielen. Die Reaktion setzt wahrscheinlich am Alpha-Methylen-C-Atom der Kautschukkette ein. Die Reaktionsprodukte mit Styrol und Methacrylaten können nach den üblichen Mischungsrezepten für Kautschuk verarbeitet werden. Sie führen zu hohen Festigkeiten, kleiner Dämpfung und zeigen gute Ermüdungseigenschaften. Mit Acrylaten führt die Polymerisation zu elastischen, unlöslichen Reaktionsprodukten. Vinylchlorid und Vinylacetat reagieren nicht. Mit Vinylidenchlorid entstanden Polymerisate, die am Licht sehr unbeständig sind. Mit einem durch Dioxyaceton initiierten System gelingt auch die Vereinigung mit Acrylnitril. Das entsprechende Produkt ist unlöslich, gibt im Vulkanisat gute Eigenschaften gegen Lösungsmittel und zeigt nur eine geringe Elastizität[156, 157].

[154] Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG, Franz. Pat. 1031940 vom 29. Juni 1953. *Rev. Gén. Caout. 30* (1953) 856.

[155] R. Staeger, Österr. Pat. 177931 vom 25. März 1954.

[156] G. F. Bloomfield, F. M. Merrett, F. J. Popham und P. McL. Swift, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 50.

[157] G. F. Bloomfield, F. M. Merrett, F. J. Popham und P. McL. Swift, *Gummi u. Asbest 7* (1954) 428.

Einer interessanten Technik bedient sich ein Patent einer amerikanischen Firma, welche Kautschuk in monomerem Styrol auflöst und diese Mischung unter beständigem Rühren bei erhöhter Temperatur polymerisiert[158, 159].

Um lederähnliches, steifes Material von großer Festigkeit und Härte zu erhalten, mischt man gemäß einem britischen Patent ein Kopräzipitat von Latexkautschuk und Polyvinylchlorid auf einem Walzwerk mit den üblichen Vulkanisationsmitteln und verstärkenden Füllstoffen sowie einem Phenol-formaldehydharz vom Novolak-Typ. Durch Vulkanisation erhält man den gewünschten Werkstoff[160].

c) Rohkautschukderivate und Umwandlungsprodukte

Mit Isocyanaten gelingt es, Kautschukumwandlungsprodukte herzustellen, wobei z. B. Hexamethylendiisocyanat oder auch Verbindungen mit mehr als zwei Isocyanatgruppen entweder dem Kautschuk auf der Walze oder einer Petrol- oder Benzolgummilösung zuzugeben sind[161, 162].

Zur Erleichterung der Herstellung von *Kautschukhydrochloriden* ist es vorteilhaft, den Kautschuk zuerst *oxydativ abzubauen*, was mit Chlordioxyd, in Lösung oder gasförmiger Form, vorzunehmen ist[163, 164].

Der nach der Schwefelsäuremethode hergestellte *Cyclokautschuk* hat gewöhnlich den Fehler, daß er lichtempfindlich ist. Eine Verbesserung ist möglich, wenn man den Kautschuk, welcher sich in benzolischer Lösung befindet, nach und nach mit einer wässerigen Lösung von Zinnchlorür behandelt, gefolgt von einer Zugabe von wässerigem Ätznatron[165].

Mit Hilfe eines kontrollierten thermochemischen Prozesses gelingt es, Naturkautschuk so weit abzubauen, daß man ein gießbares, *depolymerisiertes Produkt, DPR* (De-Polymerised Rubber), erhält. Es gibt im Handel davon zwei Grade, einen von niedriger Viskosität und mit einem Molekulargewicht von ungefähr 7000 und einen zweiten Grad von höherer Viskosität und mit einem Molekulargewicht von ungefähr 11000. Ein dritter Grad ist mit Asphalten, Gilsonit und Polyäthylen verträglich. Unvulkanisiert gebraucht man DPR als Weichmacher für Kautschuk, Kunststoffe und andere Werkstoffe. Im vulkanisierten Zustande findet er Anwendung als Ausgußmasse, z. B. für Kabelendverschlüsse und für Dich-

[158] Dow Chemical Co., Brit. Pat. 702606 vom 20. Januar 1954.

[159] Dow Chemical Co., U.S. Pat. 2646418 vom 21. Juli 1953.

[160] Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 715618 vom 15. September 1954.

[161] Farbenfabriken Bayer, Dtsch. Pat. 871831 vom 12. Februar 1953.

[162] Farbenfabriken Bayer, Dtsch. Pat. 879309 vom 25. April 1953.

[163] Farbwerke Hoechst AG, Dtsch. Pat. 898512 vom 22. Oktober 1953.

[164] Farbwerke Hoechst AG, Brit. Pat. 704119 vom 17. Februar 1954.

[165] Dainihon Cellophane Kabushikigaishya, Brit. Pat. 705712 vom 17. März 1954.

tungen[166]. Auch für Anstrichfarben kann DPR Verwendung finden[167].

Die Wichtigkeit der *kautschukbasischen Anstrichstoffe* wurde in einer Broschüre des *British Development Board* speziell unterstrichen. Man teilt die Gummifarben in drei Klassen ein: in oxydierte Kautschukfarben, Cyclokautschukfarben und chlorierte Kautschukfarben. Sie zeichnen sich aus durch Widerstand gegen Licht, Säuren, Alkalien und Wasser[168].

II. Regenerat

Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Kautschukregenerate betreffen hauptsächlich die Herstellung von Regenerat in *Pulverform* und diejenige von *nichtabfärbendem Regenerat*. Im ersten Falle wird der pulverförmige Zustand nach dem Mahlen aufrechterhalten, indem nicht nur Rußbeimengungen verwendet werden, sondern auch andere helle, absorbierbare Mineralien. Solches Pulverregenerat backt selbst nach verlängerter Lagerung unter Druck nicht zusammen und schwärzt die Apparaturen nicht. Der Kautschukgehalt beträgt 50 bis 60%. Hauptanwendungsgebiet sind Reifen, technische Artikel, Sohlen und Korkmischungen. Vielversprechend scheint die Verwendung als Zuschlag von Bitumen für die Oberflächenbehandlung von Straßen[169]. Bei der Herstellung von nichtverfärbendem Regenerat bedient man sich eines nichtverfärbenden Regenerieröles, wie z. B. eines hell gefärbten Kollophoniumöles, sowie von Aktivkohle, welche in Mengen von ungefähr 15% dem Regenerat zugemischt wird[170, 171].

Neuerdings verwendet man in Amerika zum Regenerieren auch *mechanische Einwirkung bei hohen Temperaturen*. Dies geschieht entweder in einem *Banbury* mit der sogenannten *Lancaster-Methode* oder in einer Spritzmaschine nach dem Verfahren der *United States Rubber Reclaiming Comp. Buffalo*[172]. Als Regenerieröl werden dabei Glykol, vorzugsweise ein Polyglykol, und Petroleumasphalt empfohlen. Beim *DIP-Prozeß* erzeugt man die zur Regenerierung nötige Hitze unter Druck in einer Spritzmaschine, wobei die Temperatur über 160 °C steigt. Das Altgummipulver wird mit einer Geschwindigkeit von mindestens 25 kg/Stunde in Gegenwart von ungesättigtem Kohlenwasserstoff fortbewegt[173]. Das aus der Spritzmaschine austretende Regenerat wird – während es immer noch in Bewegung ist – gekühlt[174].

Eine gute Zusammenstellung der verschiedenen Regeneriermethoden und der mannigfaltigsten Einsatzmöglichkeiten der Regenerate geben STAFFORD und WRIGHT[175], währenddem SCHLITT einen umfassenden Überblick der entsprechenden Patentliteratur gibt[176].

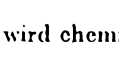
[166] H. PANDE, *Rubb. World 130* (1954) 211–3.
[167] India, Council of Scientific and Industrial Research, Ind. Pat. 47815 vom 21. Januar 1954.
[168] British Rubber Development Board, *Paints Incorporating Natural Rubber*, London 1953.
[169] P. ROHRER und C. PARIENTE, *Rev. Gén. Caout. 31* (1954) 357–60.
[170] Wingfoot Corp., U.S. Pat. 2640035 vom 26. Mai 1953.
[171] Wingfoot Corp., Brit. Pat. 700475 vom 2. Dezember 1953.
[172] United States Rubber Reclaiming Co., Inc., Brit. Pat. 700528 vom 2. Dezember 1953.
[173] United States Rubber Reclaiming Co., Inc., U.S. Pat. 2653914 vom 29. September 1953.
[174] United States Rubber Reclaiming Co., Inc., U.S. Pat. 2653915 vom 29. September 1953.
[175] W. E. STAFFORD und R. A. WRIGHT, *Proc. I. R. I. 1* (1954) 40–53.
[176] W. SCHLITT, *Gummi u. Asbest 6* (1953) 481–3, 516, 518, 520, 522–4.

Die Bezeichnung von Kunstharzen, die freie Äthylenoxydgruppen enthalten

Von Dr. J. Schrade
Micafil AG, Zürich

Eine Richtigstellung zum Artikel von K. THEILE und P. COLOMB, *Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Äthoxyharzen in Abhängigkeit von ihren Kombinationspartnern*, vgl. *Chimia 9* (1955) 104

In den letzten Jahren ist eine neue Kunstharzklasse, die Stoffe mit freien Äthylenoxydgruppen umfaßt, in größerer Menge auf den Markt gekommen. Für neue chemische Verbindungen ist die Namengebung am Anfang gelegentlich unsicher, und erst die Praxis zeigt oft, welche aus einer vorgeschlagenen Auswahl die zweckmäßigste Bezeichnung ist. Was aber von Anfang an strikte vermieden werden muß, ist das offensichtlich falsche Bezeichnen, das zu sehr unliebsamen Verwechslungen führen kann.

Der Äthylenoxydring  wird chemisch als innerer Äther bezeichnet. Der Kongreß der Kommission für Reform der Nomenklatur der organischen Chemie der internationalen Union für Chemie von Lüttich hat über die Bezeichnung von inneren Äthern folgendes ausgesagt:

Art. 24: Ein Sauerstoffatom, das an zwei verschiedene Kohlenstoffatome einer fortlaufenden Kohlenstoffkette gebunden ist, kann durch das Präfix «epoxy» bezeichnet werden, falls es nicht darauf ankommt, die Verbindung schon im Namen als zyklisch zu kennzeichnen.

Art. 52, Bezeichnung der Funktionen: Oxyd wie Äthylenoxyd: «Epoxy» *(Ber. dtsch. chem. Ges. 65* [1932] Abt. A, 15–20).

Siehe auch: GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, Bd. 18, S. 40.

In Anlehnung an diese Definition ist im englischen Sprachgebiet für die Kunstharze mit Äthylenoxydgruppen die Bezeichnung «Epoxy-Resin» *(epoxides, epoxies)*

geläufig. In Europa hat ein Hersteller von solchen Harzen die Benennung Äthoxylinharze eingeführt. Man mag diese Doppelbenennung bedauern; sie ist jedoch *a priori* nicht falsch, und es sind andere Beispiele bekannt, daß trotz einer vordefinierten Bezeichnung ein anderer Name sich durchgesetzt hat. Die Zukunft wird lehren, ob das einfachere «Epoxy» oder aber «Äthoxylin» größere Sympathien findet.

In *Chimia 9* (1955) 104 haben K. THEILE und P. COLOMB eine Arbeit, betitelt *Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Äthoxyharzen in Abhängigkeit von ihren Kombinationspartnern*, veröffentlicht. Unter Äthoxyharzen verstehen die Autoren Harze mit freien Äthylenoxydgruppen. Diese Bezeichnungsart ist aber falsch. Der Ausdruck «Äthoxy» (englisch *ethoxy)* ist für die Äthergruppe $-OC_2H_5$ reserviert (siehe *Ber. disch. chem. Ges. 65* [1932] Abt. A, 18; BEILSTEIN). Äthoxyharze müßten demnach Äthoxygruppen $-OC_2H_5$ enthalten, was jedoch nicht die Charakteristik der besprochenen Harze darstellt. Es ist unstatthaft, die Bezeichnungen «Epoxy» und «Äthoxy» gleichzusetzen. Die besprochenen Harze heißen Epoxyharze (eventuell Äthoxylinharze). Ebenso ist es unrichtig (S. 106 oben), die Epoxygruppe mit Äthoxygruppe und Epoxyäquivalent als Äthoxyäquivalent (S. 107 unten) zu bezeichnen.

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. M. VOLMER, früherer Ordinarius für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg, wurde am 3. Mai 1955, anläßlich seines 70. Geburtstages der Titel Dr.-Ing. E. h. der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg (West) verliehen. Die Auszeichnung erfolgte auf Grund der bahnbrechenden Arbeiten VOLMERS auf dem Gebiet der Entstehung neuer Phasen und der Reaktionen an Metallelektroden.

Achema XI 1955 in Frankfurt. Die vom 14. bis 22. Mai durchgeführte internationale Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen hatte einen vollen Erfolg zu verzeichnen. 12150 namentliche Anmeldungen für die Veranstaltung (davon 49% Ausländer) und eine Gesamtteilnehmerzahl von über 70000 legen ein beredtes Zeugnis davon ab, welches Interesse der diesjährigen Achema von der Fachwelt entgegengebracht wurde.

Europäische Föderation Korrosion. Anläßlich des Europäischen Treffens für chemische Technik in Frankfurt wurde am 19. Mai 1955 die «Europäische Föderation Korrosion» ins Leben gerufen. Diese hat sich zum Ziel gesetzt, die Zusammenarbeit auf den Gebieten der Erforschung und Bekämpfung der Korrosion sowie des Werkstoffschutzes in Europa auf gemeinnütziger Grundlage zu fördern.

Atomforschungs-Abkommen. Am 11. Juni 1955 erfolgte in Genf die feierliche Unterzeichnung des Abkommens zwischen dem Bundesrat und der Europäischen Organisation für Kernforschung (CERN) über das rechtliche Statut dieser Organisation in der Schweiz. Der Unterzeichnung ging am Vortage die Grundsteinlegung für das Europäische Kernforschungsinstitut voraus.

Pharmakopöekommission. Als Mitglieder der Eidgenössischen Kommission wählte der Bundesrat Prof. Dr. H. MÜHLEMANN, a. o. Professor am Pharmazeutischen Institut der Universität Bern, und Professor K. STEIGER, a. o. Professor für galenische Pharmazie am Pharmazeutischen Institut der ETH Zürich.

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

Protokoll der Generalversammlung

vom Samstag, den 4. Juni 1955, vormittags 10 Uhr

im Institut für anorganische Chemie der Universität Bern

Anwesend: 38 Mitglieder.
Entschuldigt: die Herren Dr. A. EBERT; Dr. F. KUTTER; W. EDINGER, dipl. Chem.; E. HAFNER, dipl. Chem., und E. HAEBERLI, dipl. Chem.
Vorsitz: Dr. E. ZIEGLER, Präsident des SChV.

Der Vorsitzende begrüßt die anwesenden Mitglieder und dankt im Namen des SChV Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT dafür, daß er das Auditorium für die Generalversammlung zur Verfügung gestellt hat, sowie Herrn PD Dr. W. BUSER für seine Mitarbeit bei der Organisation der Tagung.

Mit tiefem Bedauern nimmt die Versammlung Kenntnis vom kürzlichen Ableben zweier treuer Mitglieder, der Herren Dr. E. KELLER, Zürich, und Dr. P. LANZ, Basel, welcher während einiger Jahre auch dem Vorstand des SChV angehört hat. Ein Nachruf wird in der *Chimia* erscheinen. Die Versammlung ehrt die Verstorbenen in der üblichen Weise.

Als Stimmenzähler werden gewählt die Herren Dr. E. JAAG und Dr. P. URECH.

Der Vorsitzende stellt fest, daß die Einladung zur diesjährigen Generalversammlung am 21. Mai 1955 der Post übergeben wurde und damit rechtzeitig erfolgt ist; die Versammlung stimmt dieser Feststellung stillschweigend zu.

Damit wird zur Abwicklung der Traktandenliste geschritten.

1. Protokoll der Generalversammlung 1954

Das in Nr. 6/1954 der *Chimia* publizierte Protokoll der Generalversammlung vom 24. April 1954 wird diskussionslos genehmigt.

2. *Präsidialbericht 1954*

Der in Nr. 5/1955 der *Chimia* abgedruckte Präsidialbericht wird von der Versammlung einstimmig genehmigt.

Ergänzend legt Präsident Dr. E. Ziegler die Gründungsurkunde der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen zur Einsicht auf, welche den Delegierten der Gründerverbände, zu denen auch der SChV zählt, anläßlich der Achema XI überreicht wurde. Im weiteren kündigt er für den Herbst 1955 eine Tagung des SChV an, welche voraussichtlich die Chemie des Fluors und des Siliciums behandeln wird.

3. *Bericht des Präsidenten der Schweizerischen Chemiker-Kammer über das Jahr 1954*

Der vom Präsidenten der Kammer, Herrn Dr. A. Ferrero, verfaßte Bericht ist gleichfalls in Nr. 5/1955 der *Chimia* publiziert worden und wird von der Versammlung einstimmig genehmigt.

4. *Bericht der Geschäftsstelle für 1954*

Auch dieser in der gleichen Nummer der *Chimia* erschienene Bericht wird einstimmig genehmigt.

Herr Dr. E. Ziegler dankt den Herren Dr. A. Ferrero und Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg für ihre Mitarbeit.

5. *Bericht über die* Chimia *im Jahre 1954*

In Ergänzung seines in Nr. 5/1955 der *Chimia* erschienenen Berichtes teilt Herr Dr. H. Ammann, Redaktor der *Chimia*, mit, daß die Herren Prof. Dr. E. Brandenberger, Prof. Dr. G. Schwarzenbach und Prof. Dr. R. Signer als Mitglieder der Redaktionskommission gewonnen werden konnten.

Herr Dr. E. Ziegler spricht Herrn Dr. H. Ammann den Dank des SChV für seine Mitarbeit als Redaktor aus.

Hierauf wird der Bericht einstimmig genehmigt.

Weiter teilt Herr Dr. H. Ammann mit, daß die an der Tagung über Ionenaustauscher gehaltenen Vorträge als Sonderheft im Verlag der Firma H. R. Sauerländer & Co. in Aarau erscheinen werden.

Zum Angebot von Artikeln für die *Chimia* erklärt Herr Dr. H. Ammann, daß es an diesem nicht fehle, gelegentlich aber an geeignetem Material. Verschiedene Autoren glauben z. B., daß es Aufgabe des Redaktors sei, ihre Beiträge in die richtige stilistische Form zu bringen. Bei der Mitarbeit an der *Chimia* wurden vor allem in der Schweiz tätige Autoren sowie in die Schweiz eingeladene Referenten berücksichtigt.

Schließlich nimmt die Versammlung Kenntnis vom Probedruck einer Beilage zur *Chimia*, betitelt *Der Schweizer Chemiker*, welche als Mitteilungsblatt des SChV vorläufig nach Bedarf erscheint, erstmals der Juli-Nummer beigelegt wird und einstweilen nur an die Mitglieder des SChV gelangt.

6. *Bericht des Kassiers und der Rechnungsrevisoren*

Die Jahresrechnung 1954 ist den Mitgliedern mit der Einladung zur Generalversammlung zugestellt worden. Herr W. Burri, dipl. Chem., Kassier des SChV, gibt zu einigen Rechnungsposten noch Erläuterungen und unterstreicht die erfreuliche Tatsache, daß der Rechnungsüberschuß von Fr. 4677.59 es ermöglicht hat, den Zeitschriftenfonds im Berichtsjahr auf Fr. 27 000.– zu erhöhen.

Herr E. Stilli, dipl. Chem., verliest hierauf den von ihm und Herrn Dr. F. Kutter abgegebenen Revisorenbericht, welcher der Generalversammlung die Genehmigung der Jahresrechnung 1954, unter bester Verdankung an den Kassier, beantragt. Die Versammlung erhebt diesen Antrag einstimmig zum Beschluß. Der Vorsitzende spricht Herrn W. Burri, dipl. Chem., sowie den beiden Rechnungsrevisoren den Dank des SChV aus.

7. *Budget und Jahresbeitrag*

Herr W. Burri, dipl. Chem., teilt mit, daß beim Budget für das Jahr 1955 im wesentlichen von der Jahresrechnung 1954 auszugehen ist. Immerhin ist bei einzelnen Budgetposten mit gewissen Veränderungen zu rechnen und die von der Schweizerischen Chemiker-Kammer für den Fall der Liquidation des Schweizerischen Chemiker-Registers beantragte Rückzahlung der Gebühren zu berücksichtigen. Bei vorsichtiger Budgetierung kann daher für 1955 nicht mit einem gleich großen Rechnungsüberschuß gerechnet werden wie im Vorjahr. Hierauf wird das Budget von der Versammlung diskussionslos genehmigt.

Eine Anregung von Herrn Dr. J. Reichstein, das Budget den Mitgliedern zusammen mit der Jahresrechnung zuzustellen, wird zur Prüfung entgegengenommen.

Der Vorsitzende unterbreitet der Versammlung den Antrag des Vorstandes, die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1956 in gleicher Höhe festzusetzen wie bisher, 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. *Schweizerisches Chemiker-Register*

Der Vorsitzende verweist auf den in Nr. 4/1955 der *Chimia* publizierten Antrag der Schweizerischen Chemiker-Kammer, das Schweizerische Chemiker-Register zu liquidieren und die von den bisherigen Bewerbern geleisteten Gebühren zurückzubezahlen. Dieser Antrag wird vom Vorstand des SChV unterstützt.

Zur Begründung des vorerwähnten Antrages verweist der Präsident der Schweizerischen Chemiker-Kammer, Herr Dr. A. Ferrero, auf die Mitteilungen in seinem in der *Chimia* Nr. 5/1955 publizierten Bericht über die Erfahrungen mit dem Schweizerischen Chemiker-Register im Jahre 1954. Das überaus schwache Interesse der Schweizer Chemiker, welches in der kleinen Zahl von nur 31 Anmeldungen zum Ausdruck gekommen ist, sowie die unerwartete Reaktion verschiedener Hochschulen gegenüber bestimmten Modalitäten des Registers haben die Schweizerische Chemiker-Kammer zu dem vorerwähnten Antrage geführt. Es handelt sich heute darum, das Schweizerische Chemiker-Register in seiner jetzigen Form zu liquidieren.

Im weiteren wird eine gemeinsame Stellungnahme der an der Versammlung nicht teilnehmenden Herren Prof. Dr. H. Mohler und Dr. Ch. Schweizer verlesen, in welcher der Antrag der Schweizerischen Chemiker-Kammer begrüßt, zugleich aber von einer «Krise» in der Schweizerischen Chemiker-Kammer gesprochen wird. Herr Dr. E. Ziegler, Präsident des SChV und Mitglied der Kammer, gibt dazu die Erklärung ab, daß die Liquidation des Chemiker-Registers keineswegs eine Krise in der Schweizerischen Chemiker-Kammer bedeutet, und stellt die Frage, ob sich jemand zu der verlesenen Verlautbarung äußern will. Die Diskussion wird nicht benützt.

Sodann wird ein Schreiben des Herrn Dr. A. Ebert verlesen, welcher sich für die Erhaltung des Schweizerischen Chemiker-Registers ausspricht.

Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg gibt einen kurzen Rückblick auf die Entstehung des Schweizerischen Chemiker-Registers und unterstreicht, daß der SChV nicht zuletzt deshalb ein eigenes Register geschaffen hat, weil für die Chemiker, welche eine Universität absolviert haben, ein Zutritt zum RIAT-Register (Register der Ingenieure, Architekten und Techniker) nicht möglich ist. Hätte der SChV nach Schaffung des RIAT-Registers in der Sache nichts unternommen, so wäre ihm der Vorwurf sicher nicht erspart geblieben, untätig gewesen zu sein.

Herr Dr. H. Guyer schließt sich den Überlegungen und dem Antrage der Schweizerischen Chemiker-Kammer an. Er spricht

der Schweizerischen Chemiker-Kammer zugleich den Dank für ihre Bemühungen um die Schaffung eines Schweizerischen Chemiker-Registers aus. Ein solches Register kann für den Schweizer Chemiker eine wertvolle Hilfe sein, wenn für das Register die geeignete Form gefunden wird. Im übrigen darf bei der Beurteilung der Angelegenheit nicht übersehen werden, daß die gegenwärtige Konjunktur einer erfolgreichen Entwicklung des Schweizerischen Chemiker-Registers entgegenstand. Es besteht zurzeit keine Notwendigkeit, sich durch eine Eintragung im Schweizerischen Chemiker-Register besonders auszuweisen. Wenn jedoch auf dem Arbeitsmarkt jemals wieder Zustände wie in den dreißiger Jahren eintreten sollten, wird das Interesse für ein Chemiker-Register lawinenartig ansteigen. Die Angelegenheit kann daher mit der heutigen Liquidation des Registers nicht als endgültig erledigt betrachtet werden. Der SChV sollte sich deshalb alle Freiheit vorbehalten, mit einer neuen Lösung auf das Problem zurückzukommen.

Die Diskussion wird nicht weiter benützt.

Herr Dr. A. FERRERO modifiziert den Antrag der Schweizerischen Chemiker-Kammer dahin, daß das Schweizerische Chemiker-Register *in seiner heutigen Form* liquidiert wird und den bisherigen Bewerbern die geleisteten Gebühren zurückerstattet werden. Dieser Antrag wird mit allen gegen eine Stimme zum Beschluß erhoben.

9. *Verschiedenes*

Herr Dr. E. AMMANN erkundigt sich, warum die Ergebnisse der vor vier Jahren bei den Mitgliedern unternommenen Rundfrage nicht veröffentlicht worden sind.

Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG antwortet darauf, daß die Umfrage im Zusammenhang mit der Diplomarbeit eines Berufsberaters über das «Berufsbild des Chemikers» stand. Der Vorstand des SChV hat seinerzeit die Frage einer Publikation dieser Arbeit geprüft, hat sie aber in der vorliegenden Form dafür als zu wenig geeignet befunden. Ein an der Generalversammlung 1953 vorgesehenes Referat über das Berufsbild des Chemikers konnte nicht gehalten werden, weil die Zeit hierfür nicht mehr ausreichte. Wir werden versuchen, im *Schweizer Chemiker* auf die Ergebnisse der Umfrage zurückzukommen.

Damit ist der geschäftliche Teil der Generalversammlung abgeschlossen.

Nach dem Mittagessen im Studentenheim der Berner Universität versammelten sich rund siebzig Mitglieder zur Tagung über «*Angewandte Isotopenforschung*», in deren Rahmen Referate der Herren Prof. Dr. F. G. HOUTERMANS, PD Dr. W. BUSER und PD Dr. W. MINDER sowie eine Besichtigung von Laboratorien und Apparaturen im Physikalischen Institut, im Institut für anorganische Chemie und im Betatron- und Isotopeninstitut des Inselspitals ein eindrucksvolles Bild der Arbeit auf dem Gebiete der Kernchemie an der Universität Bern vermittelten. Autoreferate über die Vorträge sind für die nächste *Chimia* vorgesehen.

Der Protokollführer:
E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt

Neue Mitglieder

Anwander Livio, dipl. Chem., Kürbergstraße 10, Zürich 49
Burkhard Hanneli, stud. chem., Schubertstraße 14, Thun
Dahinden Paul, stud. chem., Grebi, Wattenwil bei Thun
Daepp Paul, stud. chem., Hilterfingen
Hauenstein Hans, stud. chem., Rütistraße 3, Langenthal
Mathys Roland, stud. chem., Sportplatzquartier, Kirchberg BE
Megert Heinrich, stud. chem., Chaletweg, Münibach bei Thun
Meyer Jürg, stud. chem., Pestalozzistraße 25, Burgdorf
Oswald Hermann, stud. chem., Wylerringstraße 17, Bern
Rutishauser Roger, stud. chem., Bollweilerstraße 1, Basel
Scherler Alfred, stud. chem., Blumenweg 447, Luterbach SO
Scheuber Georg, stud. chem., Bamatte, Naters VS

Berichtigung

Silberman Henri C. Dr., Reichsgasse 27, Chur

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

Vortragsreihe von Professor Dr. R. M. BARRER

(Imperial College, London)

im Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern
am 19., 25., 26. und 27. April 1955

(Autoreferate)

Erster Vortrag: *Surface Diffusion*

The properties of adsorbed films may be classified as equilibrium or kinetic ones. In the latter category come rates of condensation and evaporation, and surface migration of adsorbed molecules. Surface migration is not easy to measure, but nevertheless a variety of methods has been developed. These have been based on:

(a) Observations on rates of crystal growth (Hg) and consumption (benzophenone, etc.) (VOLMER, ESTERMANN, ADIKHARI, RICHTER, MOLL).

(b) The spread of mercury over surfaces of tin (ALTY and CLARK).

(c) Modification of thermionic and photoelectric emission by absorbed films of Na, K, Rb, Th on W, Mo (LANGMUIR, KINGDON, TAYLOR, BOSWORTH and others).

(d) Observations on the spread of radioactive deposits on surfaces (SEITH, SCHWARTZ, BEISCHER, RIDEAL and TADAYON).

(e) Study of the behaviour of Ba and other films on W points in the MULLER electron emission microscope (DRECHSLER).

Difficulties of interpretation arise in nearly all the methods, through the need to assume diffusion coefficients independent of the concentration of adsorbed films when they are often very strongly dependent upon this concentration.

Recently attention has been paid to methods of measuring surface migration through quantitative study of flow of vapours through microporous media (FLOOD, CARMAN, and BARRER and their co-workers). FLOOD, and to some extent CARMAN, measured surface flow in multilayer films and in systems where capillary condensation has occurred. FLOOD treated surface flow as a problem in hydrodynamic transport; CARMAN extended the measurements into the vicinity of monolayer films and then treated the problem as one of surface diffusion. Surface diffusion coefficients were measured and the properties of these coefficients investigated. BARRER developed a method of measuring surface diffusion coefficients, D_s, for very dilute films when adsorption follows HENRY's law. Here the concept of surface diffusion is at its best. D_s has now been evaluated in this region for permanent and inert gases on several kinds of surface. In these adsorbed films the adsorption forces are better understood and interpretation of the observed properties of D_s can usually be given. An account of these properties and of the present status of the field was given.

Zweiter Vortrag: *Separations of Mixtures Using Crystals as Molecular Sieves*

It has long been known that crystals may occlude gases. In the absorption of H, O or N by certain transition metals the process is chemical in nature. There are however other crystals which may form inclusion «compounds» with diverse molecular species without any chemical bond being formed. One component of the compound provides a «host lattice» with interstices which other molecules of the right dimensions may then occupy. There are three categories of such inclusion compounds:

(a) The host lattices are permanent and unchanged whether included molecules are present or absent (e.g. certain tectosilicates of the zeolite family).
(b) The host lattices undergo a more or less continuous but never more than partial rearrangement as the amount of the included component is altered (e. g. some layer lattice compounds such as montmorillonite).
(c) The host lattices become unstable if the amount of the included component falls below a certain value (quinol clathrates, urea and thio-urea adducts, potassium benzene sulphonate complexes).

Studies have been made in the lecturer's laboratory of examples of all three of these categories. However, the lecture was confined to an account of the molecular sieve properties of the zeolites of the first category. As judged by the water loss on outgassing these hydrated crystals, the interstitial volume in cm^3 per cm^3 of crystal ranges from 0.56 to 0.20 for various zeolites which give inclusion compounds. Accordingly for those species which they are able to sorb their capacity is very great. By using molecules of known dimensions to classify the crystals, four distinct kinds of sieve were first recognized. The most open of these sieve crystals is faujasite, rare in nature but not so difficult to synthesise. This crystal will occlude molecules as large as iso-octane quite readily. The next most open sieves are Ca-rich chabazite and several other natural and synthetic zeolites. These species will occlude *n*-paraffins and molecules of smaller cross section, but not *iso*-paraffins, aromatics or naphthenes. Still less open is Na-rich mordenite which will occlude CH_4, C_2H_6, and molecules of equal or smaller cross section, but not *n*- or *iso*-paraffins, aromatics or naphthenes. Finally come Ca and Ba-rich mordenites and levynite which sorb only N_2, O_2 and similar small molecules.

The molecular shape and size factors which determine whether inclusion occurs were described, and some of the very numerous quantitative separations were indicated which the zeolites, acting as sieve sorbents, can effect. Mixtures which are azeotropic, or in which the molecules have virtually the same boiling point can readily be separated if shape and size factors are suitable. The method is sufficiently sensitive to permit complete separations of species as little different in dimensions as O_2–A. Accordingly it is of potential value not only in the fine chemical industry but also in the air separation industry. Finally, the zeolites can act as extremely effective desiccants, e. g. in removal of water from ethanol or methanol.

Ways have been discovered for synthesising sieve crystals, and several methods have also been developed in the lecturer's laboratory for modifying a given sieve within limits set by its crystal framework so as to produce a variety of finely graded sieves from any one species.

Dritter Vortrag: *Contributions to Mineral Synthesis*

The study of mineral synthesis is important for two reasons. Firstly because, despite the growth of geochemistry with its links to nuclear science and cosmic chemistry, a great deal of obscurity still remains regarding conditions of growth of many species present in the lithosphere. Secondly because many mineral species are of potential or actual industrial value and supplies may be cut off in time of crisis. By synthesis such species may be provided, or alternative materials discovered.

Mineral synthesis is in part imitative of naturally occurring processes, such as pyrolytic crystallisations, sintering reactions, high pressure and pneumatolytic crystallisations and hydrothermal crystallisations. Examples of the successful use of these methods were given and discussed. The growth of synthetic minerals may be studied from several viewpoints. The first of these is the mechanism of crystal growth. Among aluminosilicates this has been little studied; the spiral growth process originating from dislocations (Frank, Verma, Cabrera) seems rare among such species, and other mechanisms of growth must be sought. A second viewpoint concerns the relative thermodynamic stabilities of species and their phase diagrams (Morey, Bowen, Tuttle and others). In multicomponent systems the complexity of the crystallising magmas limits this approach although considerable progress has been made. In hydrothermal systems however few phase rule studies exist.

A third viewpoint (or viewpoints) has been developed in the lecturer's laboratory. Here reproducible methods of synthesis from readily available starting materials have been sought, at as low temperatures as possible, and irrespective of the relative thermodynamic stability of the crystallising mineral sequences. Indeed metastable species were often reproducibly precipitated and isolated and may have the most interesting properties. We have also been concerned with variations in stoicheiometry and properties within the limits set by a given type of lattice, and in extending mineral chemistry to yield new species without natural counterparts. In all these directions very good progress has been made, emphasis being upon hydrothermal methods of synthesis. Gels of composition $RO\ (or\ R_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ have been crystallised with water and various added salts and alkalis. $1 < n < 12$ in the above formula, and R″ is Ca and Ba while R′ is Li, Na, K, Rb, Cs or Tl. Of some thirteen synthetic crystalline zeolites which were grown, seven were new species and a number both natural and synthetic were excellent molecular sieve sorbents. Crystallisation fields of these and of felspars, felspathoids, nosean-sodalite species, paragonite and a variety of other species have been delineated. The formation of about twenty tectosilicates capable of undergoing ion exchange has led to the study of this process in various crystals. Analcite appears as one member of a diverse mineral-type family, and nosean-sodalite and also cancrinitic phases have been made in which the unit cells change continuously in dimensions according to the intercalated species (NaCl, NaOH, H_2O, Na_2SO_4, Na_2CO_3, etc.). Finally the metamorphoses of certain of these species have been investigated, and have shown how various two way reaction paths may be followed converting one mineral to another, and then reconverting the resultant mineral back to the parent one. Such studies have much interest not only for chemistry but also for mineralogy and geology.

Vierter Vortrag: *Ion Exchange in Crystals*

Aluminosilicate crystals which may undergo exchange include phyllosilicates such as montmorillonite, vermiculite and certain zeolites; and also various tectosilicates, especially some zeolites, felspathoids and nosean-sodalite type minerals. The tectosilicates of high exchange capacity, in which the exchange sites are distributed throughout the crystal lattice and are all available for exchange, have been made a special object of quantitative and qualitative study. Species examined in decreasing order of open-ness of the anionic frameworks have been

Faujasite > Chabazite > Mordenite > Analcite,
Ultramarine, Sodalite.

In addition various purely synthetic crystalline zeolites have been investigated as exchangers.

The properties of the homoionic exchange salts have been studied. The more open frameworks such as faujasite and chabazite gave unit cells which were almost independent in

dimensions of the cations present. The less open frameworks of analcite and ultramarine showed greater variations in unit cell dimensions. The crystals in which the more variable unit cells appear sometimes show limited mutual solid solubility of the homoionic forms, and then exhibit nucleation phenomena (with associated hysteresis) in moving from one exchange form to the other, and back again. On the other hand, in the open structures continuous mutual solid solubility of the homoionic forms was observed. The crystals may also function as semi-permeable membranes, or ion sieves. As a consequence it is possible to bring about hydrolysis of some salts of which the cation is too large to enter the crystals. For this purpose the silver salt of the zeolite may be used:

$$N(C_2H_6)_4Cl + xAg\text{–}Z + H_2O \rightleftarrows N(CH_3)_4OH + AgCl\downarrow + H \cdot Ag_{1-x}Z_x$$

where Z is the anionic framework of the tectosilicate.

Exchange isotherms were of three kinds. The first consisted of curves without inflection points which could in favourable cases obey the simple mass action law (e. g. Na $\rightleftarrows$ Ag in chabazite). In other cases inflection points appeared and the isotherms were sigmoid in form. These obeyed the relation

$$\log K = \log \frac{B_z(1-B_z)}{B_s(1-B_z)} + C(1-2B_z)$$

where K and C are constants and B_z, B_s are the equivalent ion *fractions* of action B in zeolite and in solution respectively. An interpretation of this form of isotherm was given. The third type of isotherm is one showing invariant sections and hysteresis associated with limited mutual solid solubility of the homoionic forms.

Parallel with the work done upon equilibria, studies have been made of ion exchange diffusion, and exchange diffusion coefficients obtained. The energy barriers associated with exchange diffusion in ultramarine and analcite prove to be comparable with barriers observed for self-diffusion of radio-sodium in silicate glasses and for conductivity of cylindrical plugs of compressed and compacted analcite crystallites.

R. M. Barrer

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 20. April 1955

R. M. Barrer (London), *Separations Using Crystals as Molecular Sieves*

Ausgehend von der seit langem bekannten Tatsache der Sorption oder Okklusion von Gasen in gewissen Metallen, hat der Referent in seinen Laboratorien in Aberdeen und nunmehr am Imperial College in London entsprechende Untersuchungen an Mineralien durchgeführt. Als besonders geeignet hierfür haben sich die als Zeolithe bezeichneten wasserhaltigen Aluminiumsilikate erwiesen, die alle wohldefinierte Kristalle darstellen und die Fähigkeit des Kationenaustausches besitzen. Die auf Grund ihres kristallchemischen Charakters in fünf Gruppen eingeteilten Zeolithe sind im natürlichen Zustand wasserhaltig und können durch Erhitzen und Evakuieren das Wasser verlieren. Ihr Gitter besitzt ein zusammenhängendes Netz von Kanälen und Hohlräumen bekannter Dimensionen. Das Zwischengittervolumen, ausgedrückt in cm³ pro cm³ Gesamtvolumen, beträgt 0,2 bis 0,56, woraus sich eine sehr große Sorptionskapazität ergibt.

Für die Verwendung der Zeolithe als Molekülkristallsiebe war festzustellen, welche Gasmoleküle durch die engsten Stellen der Kanäle einzudringen vermögen. Zur Messung der engsten Querschnitte wurden Gasmoleküle von bekannten Dimensionen verwendet, so Stickstoff, Methan, Äthan und weitere Kohlenwasserstoffe. Auf Grund der an entgasten Zeolithen erhaltenen Resultate konnten vier Klassen (*A* bis *D*) ausgesondert werden, welche Kanäle mit einem engsten Durchmesser von 6 bis 3,8 Å besitzen. Eingehende Untersuchungen bezogen sich auf den Einfluß der Molekülform, z. B. kugeliger oder kettenförmiger Moleküle. In tabellarischen Zusammenstellungen wurden die typischen Moleküle nach dem Gesichtspunkt eingeteilt, ob sie in den Zeolithen der verschiedenen Klassen rasch, langsam oder nicht nennenswert okkludiert werden.

Das Aussieben von Molekülen aus Mischungen erfolgte entweder nach dem statischen Verfahren oder nach der Perkolationsmethode mit dem durch eine Zeolithsäule strömenden Gasgemisch. Als Beispiel sei die Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen mit Hilfe des der Klasse *B* angehörenden Chabasits erwähnt. Aus Gemischen von normalen und iso-Kohlenwasserstoffen konnte bei bestimmten Temperaturen jeweilen der normale Kohlenwasserstoff entfernt werden. Zahlreiche weitere Beispiele bewiesen besonders die Eignung von Chabasit und Mordenit für die Trennung von Gasgemischen. Die als Molekülsiebe wirkenden Kristalle konnten schließlich auch künstlich verändert werden, womit sie noch spezifischere Trenneigenschaften erhielten. Von den zwei in dieser Richtung entwickelten Verfahren beruht das eine auf der Einführung von sogenannten «*modifier*»-Molekülen in die Kanäle. Diese werden durch die eingeführten Moleküle, z. B. NH_3, H_2O oder CH_3NH_2, verengt, womit bei nachfolgenden Trennungen die Sorptionsgeschwindigkeit einer Gemischkomponente stark reduziert werden konnte. Das zweite Verfahren zur Veränderung der Eigenschaften der Kristallsiebe beruht auf dem Ionenaustausch. In Mordeniten wurden die Alkali- oder Erdalkalimetall-Ionen ausgetauscht, wobei infolge der verschiedenen Ionenradien derselben ebenfalls die Querschnitte der Kanäle verändert und damit die Diffusion der eintretenden Gasmoleküle beeinflußt werden konnte. Eine differenzierende Wirkung auf die Trennung von Gasgemischen zeigte auch die Temperatur, deren Einfluß bis auf −195° untersucht worden ist.

Den Kristallsieben kommt unter den Trennmethoden für Gasgemische eine erhebliche Bedeutung zu, und sie finden bereits Anwendung in der Technik. Die vielen sterischen Faktoren und Beeinflussungsmöglichkeiten erlauben die Durchführung einer großen Zahl scharfer Gastrennungen. Ähnliche Methoden sind auch mit Hilfe von Kunststoffaustauschern, besonders mit Harnstoff- und Thioharnstoffaddukten, entwickelt worden. Gegenüber diesen liegen aber bei den Zeolithkristallen mit ihrem starren Netzwerk und Poren definierter Größe in mancher Beziehung einfachere Verhältnisse vor. A. Bieler

Sitzung vom 4. Mai 1955

A. I. Virtanen (Helsinki), *Neue Amino- und Ketosäuren in Pflanzen und Biosynthese der Aminosäuren*

In dem von der Chemischen Gesellschaft Zürich in Verbindung mit der Schweizerischen Vereinigung der Freunde Finnlands veranstalteten Vortrag berichtete der Referent über seine neuesten Arbeiten auf dem Gebiet der biologischen Stickstoffbindung und über die Auffindung zahlreicher neuer Aminosäuren in Pflanzen. Im Mechanismus der Stickstoffbindung kommt eine wichtige Stellung dem gebundenen Hydroxylamin zu, welches als Zwischenprodukt der Reduktion von Nitratstickstoff zu Ammoniak angenommen wird, aber auch bei der aeroben Stickstoffbindung gebildet werden kann. Die Konzentration an NOH-Gruppen ist jedoch sehr gering, wie bei Verwendung von Torula-Hefe mit Nitrat als Stickstoffnahrung experimentell festgestellt worden ist. Das gebundene Hydroxylamin wird nach kurzer Zeit zur Aminogruppe reduziert. Es wurde die Bildung verschiedener Aminosäuren aus α-Ketosäuren untersucht und dabei die Geschwindigkeit der Reaktion von α-Ketosäuren mit Hydroxylamin gemessen.

Weitere Untersuchungen betreffen das Verhältnis zwischen den Aminosäuren in den Zellen. Dabei kommen den Transaminierungen und Desaminierungen große Bedeutung zu. Es können sich als Umwandlungsprodukte α-Ketosäuren bilden, welchen somit in der Synthese der Aminosäuren nicht immer primärer Charakter zukommt. Im Verlauf der Arbeiten ist in den Pflanzen eine große Zahl neuer α-Ketosäuren und Amino-

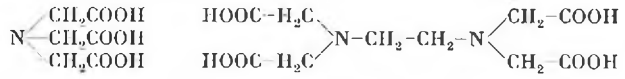
säuren entdeckt worden. Die nach speziellen Methoden des Referenten extrahierten Säuren konnten nur mit Hilfe der Papierchromatographie identifiziert werden, wie an Hand von zweidimensionalen Chromatogrammen gezeigt wurde. Nebst den Ketosäuren, wie α-Ketoadipinsäure, α-Ketopimelinsäure usw., wurden auch mehrere Oxy-α-ketosäuren gefunden. Von den nachgewiesenen Aminosäuren wurden mehrere rein isoliert. Es darf auf Grund der Befunde angenommen werden, daß in den Pflanzen eine sehr große Zahl von Aminosäuren vorhanden ist, darunter auch zyklische Verbindungen, wie Piperidin- und Pyrrolidincarbonsäuren und ihre Derivate. Ferner wurden schwefelhaltige Aminosäuren festgestellt. Die Molekülgröße der Aminosäuren in den Pflanzen scheint begrenzt zu sein, und es wurden bis jetzt keine mit Ketten von mehr als sieben C-Atomen gefunden. Die Identifizierung von Aminodicarbonsäuren mit neutralem Charakter, so von Diaminoadipin- und Diaminopimelinsäure, gehört zu den neuesten Entdeckungen auf dem in voller Entwicklung begriffenen Forschungsgebiet. A. Bieler

Sitzung vom 1. Juni 1955

G. Schwarzenbach (Zürich), *Die analytische Verwendung der Komplexone*

Nachdem die analytischen Methoden in neuerer Zeit vorwiegend in apparativer Hinsicht ausgebaut worden sind, finden die klassischen Methoden der Titrimetrie seit einigen Jahren mit der Anwendung der *Komplexone* eine wertvolle, noch in voller Entwicklung befindliche Erweiterung. Eine zufällig an der als Textilhilfsmittel verwendeten Nitrilotriessigsäure (Trilon A) gemachte Beobachtung veranlaßte seinerzeit den Referenten, diesen Stoff in bezug auf seine Eignung für die Komplexbildung mit Metallkationen näher zu untersuchen. In der Folge wurden noch zahlreiche weitere Komplexbildner gefunden. So konnte in der Uramildiessigsäure eine Verbindung erhalten werden, welche einen Natriumkomplex bildet.

Aus praktischen Gründen ist bis jetzt außer der Nitrilotriessigsäure nur noch die Äthylendiamintetraessigsäure in der Analyse zur Anwendung gelangt:



Nitrilotriessigsäure Äthylendiamintetraessigsäure

Diese im Rahmen der komplexbildenden Verbindungen zur Gruppe der Chelate gehörenden Komplexone vermögen mit Metallionen sogenannte Chelatkomplexe zu bilden. Ausschlaggebend für die Anwendbarkeit der Komplexone sind die folgenden Eigenschaften: 1. hohe Stabilität; 2. einfache Stöchiometrie der Komplexe; 3. universelle Möglichkeiten der Komplexbildung.

Die zahlreichen praktischen Anwendungen der Komplexone lassen sich ihrem Charakter nach in vier Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfaßt die auf der *Maskierung* bestimmter Kationen beruhenden Methoden. Die Komplexone spielen dabei die Rolle eines Tarnungsmittels und ermöglichen damit die Bestimmung anderer Kationen. So läßt sich Calcium auf diesem Wege in Gegenwart vieler anderer Kationen als Oxalat bestimmen. Ferner können durch Maskierung bestimmte, sonst schwierig durchzuführende Trennungen vollzogen werden, wie z. B. jene des Aluminiums von Beryllium, des Kobalts von Nickel und andere mehr.

Eine zweite Gruppe bilden die auf der Anwendung von Komplexonen beruhenden *Redox-Effekte*. Von den verschiedenwertigen Kationen eines Metalles können die einen stärker komplex gebunden werden als die andern. Ferrosulfat reduziert Silbernitrat an und für sich nicht; bei Zusatz von Komplexonen fällt jedoch elementares Silber aus. Außer an Fe^{II}/Fe^{III} sind solche Effekte auch an Mn^{II}/Mn^{III} und an Cu^{I}/Cu^{II} beobachtet worden.

Die *gefärbten Komplexe* führen zu einer dritten Gruppe von Anwendungen der Komplexone. Es können z. B. Mn^{III}-, Co^{III}- oder Cr^{III}-Komplexe erzeugt werden, die sich für die Bestimmung auf kolorimetrischem Wege eignen.

In die vierte und umfangreichste Gruppe fallen die Anwendungen der Komplexone als *Titrationsmittel*. Die komplexometrische Titration der Erdalkalimetalle findet praktische Anwendung bei Bestimmungen der Härte von Wasser. Außer den in der Titrimetrie gebräuchlichen Indikatoren finden eine Reihe von metallspezifischen Indikatoren Anwendung. Murexid, das Ammoniumsalz der Purpursäure, welches bei der Nickeltitration einen Farbumschlag von Gelb nach Violett gibt, bildet auch mit Calcium, Kobalt und Kupfer verschiedenartig gefärbte Komplexe. Vielfache Anwendung erfährt das Eriochromschwarz T, eine *o,o'*-Dioxy-azo-Verbindung, welche Farbänderungen mit Zink, Cadmium, Blei, Mangan usw. ergibt. Phtaleinkomplexon schließlich ist ein Indikator, dessen Farbeneffekte u. a. zur Endpunktsbestimmung bei der Titration von Erdalkalimetallen verwendet wird.

Die hier erwähnten Anwendungen der komplexometrischen Methoden, von denen der Referent eine Anzahl eindrücklich vordemonstrierte, bilden nur einen Teil der zahlreichen bereits in der Praxis üblichen Arbeitsmethoden. Die Feststellung, daß man jetzt schon mehr als die Hälfte aller bekannten Metalle komplexometrisch bestimmen und trennen kann, gibt einen Begriff von den noch unübersehbaren Möglichkeiten auf diesem neuen Gebiet der chemischen Analyse. A. Bieler

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 21. April 1955

H. H. Günthard (Zürich), *Anwendungen der Infrarotspektroskopie in der organischen Chemie*

Aus dem weiten Gebiet der modernen Infrarotspektroskopie behandelt der Vortrag nur einzelne aktuelle Probleme der empirischen Korrelation von Infrarotspektren und Struktur organischer Molekeln. Ein derartiges Problem ist die spektroskopische Konstellationsanalyse offener und ringförmiger Ketten. Für beide Molekeltypen wird anhand einfacher Beispiele gezeigt (Dihydro-lysergsäure und *n*-Butan), wie sich die klassischen Methoden durch die Infrarotspektroskopie ergänzen und erweitern lassen. Auch für die rasche Identifizierung einzelner Verbindungen, Reinheitsprüfung, Analyse, leistet sie vorzügliche Dienste. Demonstriert wird dies bei der Analyse eines komplizierten Naturstoffgemisches, der Bestimmung der Länge langer gerader Kohlenstoffketten und diagnostischer Aussagen über die Struktur von 3-, 5- und 6-Ringverbindungen. Eine weitere praktische Anwendung besteht in der Kontrolle vom Chemiker durchgeführter Reaktionen, wobei sich oft der Reaktionsverlauf direkt bestätigen oder korrigieren läßt. Schließlich wird noch die heute weit ausgebaute Korrelation von IR-Spektrum und Carbonylgruppe diskutiert.

Ein großer Teil der in den IR-Spektren enthaltenen Informationen dürfte heute noch unerkannt sein, und es liegt mit in den Händen der Chemiker, durch konsequente Anwendung der Infrarotspektroskopie die Anzahl der nützlichen Korrelationen zu vermehren. Autoreferat

Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender an der ETH

Semesterversammlung vom 19. Mai 1955 in Mailand

Die Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender an der ETH hielt ihre Semesterversammlung erstmals im Rahmen einer mehrtägigen Exkursion im Ausland ab. Die unter dem Vorsitz von PD Dr. H. Schütze in Mailand tagende Versammlung erledigte die statutarischen Traktanden. An den folgenden beiden Tagen fanden Besichtigungen verschiedener Industriebetriebe in Oberitalien statt. Dank der Vermittlung von Dr. A. Brunner (Como) konnte die ansehnliche Zahl von 58

Teilnehmern am 20. Mai den Färberei- und Ausrüstbetrieb der *Tintoria Comense* in Como, die *Flexa*, Fabrik für Kunststoffe in Gallarate, und die *Pharmitalia*, eine moderne Fabrik für pharmazeutische Produkte in Mailand, besuchen. Am 21. Mai erfolgte die Besichtigung verschiedener Anlagen der *S. A. Montecatini* in Novara, wo Dr. h.c. G. FAUSER die Teilnehmer empfing. A. BIELER

Tagung der Technikumschemiker in Baden

Am 11. Juni 1955 hielt die Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken (VCT) in Baden ihre 8. ordentliche Generalversammlung ab. Vorgängig der geschäftlichen Sitzung fand eine Führung durch einige Abteilungen der Firma Brown, Boveri & Cie. statt, verbunden mit einem Vortrag über ein Spezialgebiet. Dieser in jeder Beziehung interessant gestaltete Anlaß fand ein reges Interesse und sei auch an dieser Stelle bestens verdankt. – In seinem Jahresbericht wies der Präsident, Herr F. BARFUSS, Basel, darauf hin, daß sich die vor Jahresfrist eingeführte «Neuregelung der Geschäftsführung» bestens bewährt und die organisatorischen Voraussetzungen für eine erfolgreiche Weiterentwicklung der Vereinigung geschaffen hat. Die erfreuliche Entwicklung im Jahre 1954 fand u. a. ihren Niederschlag in der Gründung von zwei weiteren Sektionen. E. HAEBERLI

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Introduction to Theoretical Organic Chemistry. Von P. H. HERMANS. XII + 507 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1954. Gebunden hfl. 20.00. – Dieses Buch ist erstmals 1952 in Holland erschienen und liegt nun in englischer Übersetzung als erweiterte erste englische Ausgabe vor. Der Verfasser setzte sich zum Ziel, in leichtverständlicher Weise eine Einführung in die theoretische organische Chemie zu vermitteln. Von schwierigen mathematischen Formulierungen wurde, abgesehen von einem kurzen wellenmechanischen Teil, Abstand genommen. Es werden selten Beweisführungen oder Ableitungen von Gesetzen dargelegt. An Hand von experimentell ermittelten Ergebnissen sind Eigenschaften und Struktur organischer Verbindungen und der Mechanismus verschiedener Reaktionen dargestellt. Dieses Buch richtet sich in erster Linie an diejenigen Studierenden, die in kurz abgefaßter, leichtverständlicher Weise über den heutigen Stand der theoretischen Chemie orientiert sein wollen. Der Leser findet hier eine Fülle der verschiedensten Wissenszweige aus der organischen Chemie, wobei allerdings einige Abschnitte in etwas zu gedrängter Form dargestellt wurden. A. GEIGER

Organic Analysis, Vol. II. Herausgegeben von J. MITCHELL, I. M. KOLTHOFF, E. S. PROSKAUER und A. WEISSBERGER. VIII + 372 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 8.50. – Der zweite Band der *Organic Analysis* bringt, wie schon der erste, eine kritische Zusammenstellung von Methoden, die zur direkten Analyse organischer Verbindungen namentlich durch quantitative Bestimmung ihrer funktionellen Gruppen brauchbar sind und sich in der Praxis bewährt haben. Die ersten drei Kapitel des zweiten Bandes behandeln die Mikrobestimmung von Carboxylgruppen und die quantitative Analyse von Ester-, Nitroso-, Nitro- und Nitratgruppierungen mittels titrimetrischer, spektroskopischer und colorimetrischer Verfahren. Dann werden die Anwendungen des Lithiumaluminiumhydrid-Reagens zur Bestimmung von «aktiven H-Atomen» sowie von Carbonyl- und solchen funktionellen Gruppen, die mit dem Reagens in stöchiometrischer Weise reagieren, besprochen. Ferner wird auf für die organische Analyse wichtigen coulometrischen und polarographischen Methoden eingegangen. Kürzere Abschnitte sind der Anwendung von Reaktionsgeschwindigkeiten für analytische Zwecke und der Reinheitsbestimmung organischer Stoffe anhand von genauen Löslichkeitsbestimmungen gewidmet. Das gut ausgestattete Werk schließt mit einem Kapitel über die Gegenstromverteilung und einem ausführlichen, die Bände 1 und 2 umfassenden Sachregister. Dem analytisch interessierten Organiker wird auch der Band 2 zweifellos von Nutzen sein. H. SCHMID

Heterocyclic Compounds with Indole and Carbazole Systems. Von A. W. C. SUMPTER und F. M. MILLER. XII + 307 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 10.00. – Die Beschäftigung mit der Chemie des Indols und seiner Derivate hat ihren Ausgang bei der Farbstoffindustrie genommen (Indigo!). Mit der Erkenntnis, daß eine Reihe wichtiger Naturprodukte (Aminosäuren, biogene Amine und vor allem auch Alkaloide, wie Strychnin, Yohimbin, Reserpin, die Mutterkorn- und Calebassenalkaloide, um nur einige zu nennen), das Indolskelett enthalten, hat diese Stoffgruppe immer weitere Kreise von Chemikern, Biologen und Pharmazeuten in ihren Bann gezogen und zu vertiefter Beschäftigung angeregt. Die Indolchemie ist weiter in vollem Fluß, und ihre pharmazeutische Anwendung steht erst in den Anfängen. – Die beiden Autoren haben es verstanden, einen guten und tiefreichenden Einblick in Herstellung, Eigenschaften und die oft recht kompliziert und eigenartig verlaufenden Umsetzungen des Indols und Carbazols sowie ihrer sauerstoffhaltigen Abkömmlinge, des Isatins, Oxindols und Indoxyls zu geben. Der Text ist klar und flüssig geschrieben und durch den liberalen Gebrauch von sauber gedruckten Strukturformeln leicht verständlich. Die Literatur wurde bis 1952, zum Teil bis in das Jahr 1953 hinein berücksichtigt. Anschließend an die die erwähnten Grundskelette behandelnden Abschnitte werden die Chemie des Indigos und seiner Derivate sowie die zahlreichen Naturprodukte mit Indolkern besprochen. Es ist bei der zum Teil äußerst komplizierten Natur der Indolalkaloide und bei der sehr raschen Entwicklung, in der sich gerade dieses Gebiet befindet, nicht zu erwarten, daß dieser Abschnitt viel mehr als eine Einführung sein kann. Als solche ist er aber recht gut; ein vertieftes Eindringen in die Chemie von Strychnin usw. ist wohl nur anhand von Spezialmonographien möglich. – Das auch ausstattungsmäßig ansprechende Werk aus der bekannten von WEISSBERGER herausgegebenen Monographienserie über Heterozyklen darf eines regen Interesses gewiß sein und kann für alle, die mit der Chemie des Indols Berührung haben oder sich in diese einarbeiten wollen, zur Anschaffung empfohlen werden. H. SCHMID

Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. Von G. KORTÜM. 3. Auflage. VIII + 458 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 36.–. – Der Anwendungsbereich der optischen Meßmethoden in der chemischen Forschung und Praxis erweitert sich ständig. Die visuellen und photographischen Verfahren, die seit langem einen hohen Stand der Vollkommenheit erreicht haben, sind in ihrer Entwicklung gegenüber den licht- und thermoelektrischen zurückgeblieben. Die dadurch bedingte Verlagerung des Schwergewichtes kommt auch in der Neuauflage des ausgezeichneten Nachschlagebuches von KORTÜM zum Ausdruck. Es enthält eine auf Grund der Meßprinzipien streng logisch geordnete Darstellung der kolorimetrischen, photometrischen und spektrometrischen Meßmethoden, deren sich der Chemiker bedienen kann. Vor- und Nachteile, optimale Anwendbarkeit und Grenzen der Meßbereiche werden vom Verfasser kritisch beleuchtet. Der Leser wird dadurch in die Lage versetzt, die Eignung der verschiedenen Methoden für seine speziellen Aufgaben zu beurteilen. KORTÜM hat den Inhalt des Buches unter Berücksichtigung der Strahlungsempfänger wie folgt gegliedert: Allgemeine Grundlagen, Hilfsmittel für optische Untersuchungen, Visuelle Methoden, Lichtelektrische Methoden, Thermoelektrische Methoden, Photographische Methoden, Anwendungsbeispiele. Jedes dieser Kapitel ist wiederum sorgfältig unterteilt, so daß die Fülle der heute zur Verfügung stehenden Meßverfahren (Absorptions-, Emissions-, Fluoreszenz-, Streuungs-, Trübungs- und Reflexionsmessungen) in nicht zu übertreffender Übersichtlichkeit dargeboten wird. Die Literatur erfaßt auch die letzten Fortschritte. KORTÜMS *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie* wird den Beifall jedes Chemikers finden, der sich rasch und gründlich in das umfassende Gebiet der optischen Meßmethoden einarbeiten oder das Buch mit anderer Absicht zu Rate ziehen will. H. AMMANN

Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde. II. Teil: *Pflanzenernährung.* Von F. SCHEFFER und E. WELTE. XI + 240 Seiten. Ferdinand Enke, Stuttgart 1955. Gebunden DM 23.50, broschiert DM 21.–. – Die vorliegende *Pflanzenernährung* zeichnet sich durch Kürze und Klarheit, durch eine lebhafte Darstellung eines großen Tatsachenmaterials und durch kritische Bemerkungen aus. Sehr wertvoll sind die zahlreichen Hinweise auf die moderne Literatur. – Die Autoren stellen zunächst allgemeine Betrachtungen über die vielen äußeren Wachstumsfaktoren an, von denen Ertrag und Qualität der landwirtschaftlichen Produkte abhängen. Dann werden kurz die klimatischen Wachstumsfaktoren (Licht, Wärme, CO_2, O_2, N_2) behandelt. Da die meisten Wachstumsfaktoren über den Boden auf die Pflanze

wirken, ist ein großer Teil des Buches dem Boden als Träger und Vermittler des Wassers, der anorganischen Ionen (Haupt- und Spurenelemente) und der organischen Wirkstoffe (Aminosäuren, Antibiotika, Toxine usw.) gewidmet. – Anschließend wird die Nährstoffaufnahme durch die Pflanze besprochen. Die Wurzel sucht den Boden systematisch nach Wasser und Nährstoffen ab und versteht es, die erforderlichen Stoffe dem Boden teils selektiv zu entziehen. Für die Aufnahme der Kationen und der Anionen bedient sich die Pflanze verschiedener Mechanismen. Zwischen zwei Wachstumsfaktoren kann Antagonismus oder Synergismus herrschen; so wird z. B. die Ca-Aufnahme durch K gehemmt und durch B gefördert. Für einen optimalen Ertrag ist ein «harmonisches» Verhältnis der Nährstoffe untereinander nötig. – Ein abschließendes Kapitel zeigt, daß (trotz der Ertragsgesetze von MITSCHERLICH und anderen) keine brauchbaren mathematischen Beziehungen zwischen Wachstumsfaktoren und Ertrag bekannt sind. – Um geeignete Maßnahmen zur Erhöhung des Ertrages zu ergreifen, muß sich der Pflanzenbauer gründliche Kenntnisse der Wachstumsfaktoren verschaffen. Das vorzügliche Lehrbuch von SCHEFFER und WELTE kann dazu beitragen, daß der Pflanzenertrag weniger durch Unkenntnis begrenzt wird.

H. DEUEL

Cellular Metabolism and Infections. Herausgegeben von E. RACKER. XI + 196 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden S 4.80. – Bericht über ein Symposium, das im März 1954 in der New-Yorker Medizinischen Akademie stattfand. Es verdient Erwähnung, daß die Referenten nicht nur als hervorragende Vertreter ihres Fachs ausgewählt wurden, sondern auch in der Erwartung, daß sie vor spekulativen Äußerungen nicht zurückschrecken, vielmehr dem Beispiel der Schildkröte folgen würden, «who makes progress only when his neck is out». – Vergleichende Biochemie war das Thema des ersten Teils. Es kam den Veranstaltern darauf an, abweichend von der seit dem vorigen Jahrhundert herrschenden unitarischen These, die in letzter Zeit bekanntgewordenen *Unterschiede* der Zellarten in bezug auf enzymatische Vorgänge, submikroskopische Struktur und Stoffwechsel zusammenzustellen und hervorzuheben. STANIER, BUEDING, KREBS, KNOX, WELCH, DAVIS und COHEN lieferten Beiträge zu diesem Kapitel, das mit einer freien Diskussion schloß, die ebenfalls mitgeteilt wird. – Im zweiten Teil wurden Zusammenhänge zwischen Infektion und Stoffwechselvorgängen im Wirt und im Erreger behandelt (DUBOS, PAPPENHEIMER jun., ADAMS, LURIA, RACKER, WOOLEY, BLOCH, MANDEL, BEARD, PINCHOT, LWOFF). Es unterliegt keinem Zweifel mehr, daß solche Zusammenhänge und Wechselwirkungen existieren. Man darf hoffen, daß ihre Erforschung zu wichtigen Einblicken in das Wesen der Infektionskrankheiten und zur Entwicklung neuer chemotherapeutischer Waffen für den Arzt führen wird. In diesem Symposium wurden die Grenzen des bereits Erreichten abgesteckt und die nächsten Angriffsziele dieser Forschungsrichtung bezeichnet.

R. BORTH

Untersuchungen über die Einwirkung von feuchtigkeitsgesättigter Luft auf die Festigkeit von Leimverbindungen. Von W. KÜCH. Nr. 106 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. 45 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1954. Broschiert DM 11.40. – Mit Hilfe von vier Laboratoriumsprüfverfahren wurden vergleichsweise Bindefestigkeiten von Holzleimungen nach verschiedenen Lagerzeiten in feuchtigkeitsgesättigter Luft ermittelt. Zur Anwendung kamen fünf Typen härtender Kunstharzleime, eine Polyvinylacetatdispersion und ein Caseinleim, die meisten bei Kalt- und Warm- bzw. Heißabbindung. Die Ergebnisse zeigen auffällige Abhängigkeit vom Prüfverfahren und namhafte Unterschiede gegenüber den üblicheren Versuchen nach Wasserlagerung. Die Feuchtlagerungsdauer kann die Festigkeit erheblich beeinflussen, u. u. auch in aufsteigendem Sinne. Es ergaben sich wertvolle Hinweise bezüglich Prüftechnik, Herstellung und Bewährung von Leimverbindungen. Es bleibt offen, wieweit die Ergebnisse für die einzelnen Leimarten verallgemeinert werden dürfen.

H. KÜHNE

Vorlesungen über pharmazeutische Chemie und Arzneimittelsynthese für Studierende und Apotheker, 2. Band: *Organischer Teil.* Von W. HÜCKEL. XI + 717 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1954. Geheftet DM 75.–, gebunden DM 79.–. – Vor ungefähr einem Jahre wurde in dieser Zeitschrift (vgl. *Chimia 8* [1954] 76) der 1. Band: *Anorganischer Teil*, des Werkes von WALTER HÜCKEL besprochen. Der in Aussicht gestellte 2. Band: *Organischer Teil*, liegt heute vor, und damit das vollständige, moderne *Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie.* – Für die Gliederung des Stoffes wählt der Verfasser weder die übliche nach dem Kohlenstoffgerüst (vgl. die bekannten Lehrbücher der organischen Chemie von P. KARRER oder von HOLLEMAN-RICHTER) noch diejenige nach funktionellen Gruppen, wie sie in der von A. KNÖPFER soeben herausgegebenen Neuauflage der *Organischen Chemie* von J. VON BRAUN verwendet wird. Unter Berücksichtigung der speziellen pharmazeutischen Gesichtspunkte werden die Arzneistoffe zum großen Teil nach ihren pharmakologischen Eigenschaften zu Klassen geordnet, wie z. B. Lokalanästhetika, Antipyretika, Antihistaminika usw. Besonders eingehend berücksichtigt der Verfasser die Alkaloide, währenddem auf die ausführliche Behandlung der Antibiotika, Vitamine und Hormone in Anbetracht verfügbarer Spezialwerke bewußt verzichtet wurde. – Die beiden einleitenden Kapitel über Lösungsmittel und Löslichkeit seien besonders hervorgehoben. Im Unterabschnitt über «Ausschütteln und Extrahieren» wird die Bedeutung des NERNSTschen Verteilungsgesetzes vor allem im Hinblick auf die pharmazeutisch-chemische Analyse behandelt. Wie im ersten Band gewährt der Verfasser auch im zweiten dem Nachweis und der Werbestimmung der Arzneistoffe, mit anderen Worten der pharmazeutischen Analyse als wesentlichem Bestandteil der pharmazeutischen Chemie, den nötigen Raum. – WALTER HÜCKEL, den die organischen Chemiker vor allem durch sein in 7. Auflage erschienenes Werk *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie* kennen, hat es in ausgezeichneter Weise verstanden, in seinem Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie den Arzneistoff, seine Herstellung, Haltbarkeit, pharmakologischen Eigenschaften und analytische Prüfung in den Vordergrund zu stellen. Damit schenkt er vor allem den Pharmazeuten ein Werk, das sowohl dem Studierenden wie dem praktischen Apotheker viel Nutzen bringen kann. Aber auch Chemiker und Mediziner, welche sich mit Problemen der pharmazeutischen Chemie zu befassen haben, werden mit großem Gewinn dieses Lehrbuch zu Rate ziehen.

A. BÜRGIN

Blutkrankheiten. Methodik, Klinik und Therapie. Von H. FLEISCHHACKER. VIII + 247 Seiten. Verlag W. Maudrich, Wien/Bonn 1955. Gebunden Fr. 30.–. – Im vorliegenden Werk hat es der Verfasser verstanden, auf 247 Seiten die gesamten heutigen Kenntnisse über moderne Blutuntersuchungen, Klinik und Therapie der Blutkrankheiten, einfach und klar, ohne unnötigen Ballast zusammenzustellen. Jeder Student der Medizin, jeder Biologe, jeder praktizierende Arzt und Internist findet darin alles Wissenswerte über die Blutaffektionen. Die ganze Darstellung, ungestört durch Literaturangaben, wird ergänzt durch zahlreiche, zum großen Teil kolorierte Abbildungen. – Nach einem kurzen Abschnitt über das Blutplasma finden wir in einem ersten Teil alle Untersuchungsmethoden des Plasmas, der morphologischen Elemente des Blutes und des Knochenmarkes dargelegt, wobei neben den alten, klinischen Methoden besonders die modernen Serumreaktionen, die neuern Erkenntnisse über Blutgruppen und Rhesusfaktoren und ganz speziell der Blutgerinnung ausführlich erläutert sind. – Im zweiten Teile stellt der Verfasser sämtliche Blutkrankheiten, Symptome, Diagnose und Therapie zusammen. Zuerst bespricht er alle Krankheiten der Erythropoese, wobei er immer wieder die moderne Therapie in den Vordergrund rückt. So wird auch im Kapitel über die Pathologie des weißen Blutes besonders auf die neueste Behandlung der Leukämien mit Isotopen und modernen chemischen Stoffen hingewiesen. In einem weitern Abschnitt wird die Pathologie der Thrombopoese behandelt. Unter den hämorrhagischen Diathesen finden wir wertvolle Hinweise auf die neuesten Erkenntnisse über die Hämophilie. Den Anomalien der Retikulumzellen und der Plasmazellen wird ein spezielles kurzes Kapitel gewidmet. Zuletzt gibt der Verfasser eine gedrängte Aufstellung der Blutveränderungen bei den häufigsten Infektionskrankheiten. – Das Buch kann in seiner selten klaren und vollständigen Art jedem, der sich mit Blutuntersuchungen oder Blutkrankheiten zu befassen hat, wärmstens empfohlen werden.

A. SPRENG

Isotopic Gas Analysis for Biochemists. Von R. F. GLASCOCK. VIII + 247 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden S 5.80. – Die radioaktiven Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopen sind für die biochemische und physiologische Forschung von größtem Interesse. Wegen ihrer schwachen Strahlung stellt die Meßtechnik besondere Ansprüche. ^{14}C kann zwar im festen Präparat unter dünnen Endfensterzählrohren oder besser im fensterlosen Zählrohr gemessen werden. Seine Messung im Gaszählrohr ist jedoch um eine Größenordnung wirksamer, was bedeutet, daß die Menge an benötigter Substanz entsprechend reduziert werden kann. Für Tritium kommt, abgesehen von der Messung mit Szintillationszählern, in erster Linie das Gaszählrohr in Betracht. – GLASCOCK hat eine saubere Halbmikromethodik zur Messung von ^{14}C und T in Gaszählrohren entwickelt und seine umfangreichen Erfahrungen in der vorliegenden Monographie niedergelegt. Einleitend werden die verschiedenen Zählmethoden verglichen. Ein ganzes Kapitel befaßt sich mit der Hochvakuumtechnik. Der Hauptteil ist der Verbrennung der markierten Stoffe, ihrer Überführung in geeignete gasförmige Verbindungen sowie der Meßtechnik mit Gaszählrohren gewidmet. In besonderen

Kapiteln wird die Bestimmung von Deuterium, schwerem Stickstoff, die Präparation tritiummarkierter Verbindungen sowie das Studium von Oxydationsvorgängen *in vitro* besprochen. Alle Apparaturen sind in 74 Abbildungen im Detail wiedergegeben. Alle Vorschriften sind so ausführlich und sorgfältig beschrieben und diskutiert, daß eine Beiziehung der Originalliteratur überflüssig wird. Wer sich mit Isotopenanalysen der Elemente H, C und N befaßt, wird in diesem Werk einen äußerst wertvollen und unentbehrlichen Ratgeber finden.
W. Buser

Physiologische Chemie. Ein Lehr- und Handbuch für Ärzte, Biologen und Chemiker. Zweiter Band: *Der Stoffwechsel*, 1. Teil (in zwei Teilbänden). 1717 Seiten. Herausgegeben von B. Flaschenträger und E. Lehnartz, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 198.–. – Der erste Teil des zweiten Bandes dieses großangelegten Werkes (vgl. *Chimia 6* [1952] 222) behandelt die physiologische Chemie der Lebensvorgänge und Organe, und zwar Aufbereitung und Transport, Stoffwechsel ohne wesentliche Wärmetönung und intermediärer Stoffwechsel. Der noch ausstehende zweite Teil des zweiten Bandes wird enthalten: Biochemie einiger Organe, die Ausscheidungen und ihre Organe, chemische Regulation im Stoffwechsel, Abwehrreaktionen, Fortpflanzung und Wachstum, Biochemie der Tumore, das Ei, ferner Abschnitte über Gesamtstoffwechsel und Ernährung sowie über vergleichende physiologische Chemie. Auch dieser Teilband vermittelt eine ungeheure Fülle von Tatsachen und weist ein außerordentlich sorgfältiges Namen- und Sachverzeichnis auf, das rund 450 Seiten umfaßt. Dem Teilband liegen Berichtigungen zu Band I und Band II/1 bei.
H. Mohler

An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry. Von A. Gillam und E. S. Stern. 283 Seiten. Edward Arnold, London 1954. Gebunden 40 s. – Die Mehrzahl der heute publizierten Arbeiten aus dem Gebiet der organischen Chemie enthalten Angaben über die Lichtabsorption der in Frage stehenden Substanzen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich. Noch vor zwanzig Jahren waren solche Angaben selten, einmal, weil die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution noch zu wenig bekannt waren und andererseits, weil die Methodik noch erhebliche Schwierigkeiten bot. Nun ist eine ständig wachsende Anwendung dieses Verfahrens zu erkennen, wozu die Befruchtung der Deutung der Spektren durch Einbeziehung der Quantenmechanik und die rapiden Fortschritte auf apparativem Gebiet beigetragen haben. Man erhält den Eindruck, daß, nachdem die Leistungsgrenze der Ultrarotspektroskopie erkannt worden ist, der Chemiker sich wieder mehr Messungen von Energieänderungen in der Elektronenhülle zuwendet. Das vorliegende Buch des vor wenigen Jahren verstorbenen englischen Absorptionsspektroskopiker A. Gillam ist gewissermaßen ein Lebenswerk. Es ist aus Vorlesungen und Kursen entstanden und ist unterteilt in drei Hauptabschnitte. Im ersten Abschnitt werden die Grundzüge der Absorptionsspektrophotometrie und einige apparative Fragen behandelt. Der zweite Abschnitt ist Verbindungen mit einfachen chromophoren Systemen gewidmet. Der dritte Abschnitt gibt Beispiele für die Anwendung der Methode für strukturchemische Fragen und die Analyse von Mischungen. Die Literatur ist bis Ende 1951 berücksichtigt. Das Buch dürfte jedem Laboratorium, das sich mit Absorptionsspektrophotometrie befaßt, unentbehrlich sein.
H. Mohler

Methods of Quantitative Micro-Analysis. 2. Auflage. Herausgeber: R. F. Milton und W. A. Waters. XI + 742 Seiten. Edward Arnold Ltd., London 1955. Gebunden 70 s. – Die Herausgeber weisen darauf hin, daß Mikromethoden über kurz oder lang die Standardverfahren des Analytikers sein werden. Da man sie jedoch bis heute im Studiengang kaum oder gar nicht berücksichtigt hat, so sind die meisten Chemiker weder über die Methoden selbst noch über ihre umfassenden Anwendungsmöglichkeiten im Bilde. Um diesem Mangel abzuhelfen, haben acht Spezialisten Großbritanniens das vorliegende Buch geschaffen, für welches schon vier Jahre nach seinem Erscheinen eine zweite Auflage notwendig wurde. Nutznießer des Werkes sind vor allem die anorganische, organische, pharmazeutische und medizinische Analyse. In acht Kapiteln werden erörtert: Allgemeine Verfahren und Apparate, organische Elementaranalyse, Gasanalyse, Chromatographie nebst Ionenaustauschverfahren, mikrobiologische Methoden. Die anorganische Analyse ist in fast alle Abschnitte eingestreut. Die beiden letzten, in die zweite Auflage neu aufgenommenen Kapitel sind Arbeitsgebieten jüngeren Datums gewidmet, wovon besonders die mikrobiologischen Methoden noch wenig bekannt sind. Überall folgen auf die theoretische Einführung und die Beschreibung der Apparate einige typische Analysenbeispiele, die im allgemeinen sorgfältig dargestellt sind, wenn auch in einigen Fällen ohne eigene Vorkenntnisse nicht auszukommen sein wird. Die Darstellung hält sich genau an die Originalvorschrift, weshalb wertvolle Verbesserungen des neueren Schrifttums leider nicht berücksichtigt sind; manche der geschilderten Methoden, z. B. bei der Elementaranalyse, muten etwas veraltet an. Zur Vervollständigung dienen Tabellen mit weiteren Verfahren und Schrifttumsangaben, was eine umfassende Übersicht der gesamten mikroanalytischen Methoden ermöglicht, ohne den Rahmen eines einzigen Bandes zu sprengen. Viele eingestreute tabellarische Zusammenfassungen und Übersichten gestalten die Arbeit angenehm, zahlreiche Abbildungen bereichern den Text. Das als Fußnoten beigefügte Schrifttum bringt meist englische Literatur, in den ersten sechs Kapiteln älterer Herkunft, also bei uns wenig bekannt und daher nützliche Anregungen liefernd. Das deutsche Schrifttum ist leider wenig berücksichtigt, wodurch sich die Autoren manche Verbesserung entgehen lassen. Ein Inhaltsverzeichnis am Anfang des Buches, ausführliche Inhaltsübersichten vor jedem Kapitel und das sorgfältig geführte Register leisten gute Dienste. Der Verlag hat den Band schön ausgestattet, das Papier ist auffallend gut und fest. – Trotz den erwähnten kleinen Mängeln ist zu wünschen, daß dem Buch die gute Aufnahme, die es in England gefunden hat, auch bei uns zuteil werde.
Gertrud Bussmann

ABC des Chemielaboranten. Von H. Koehle. 4. Auflage. VIII + 291 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1955. Gebunden DM 16.80, broschiert DM 14.40. – Das *ABC des Chemielaboranten* ist vom Praktiker für die Praxis geschrieben. Einleitung und 64 Abschnitte in alphabetischer Reihenfolge enthalten in kurzer und verständlicher Form die für die Ausübung des Laborantenberufes in allen Sparten notwendigen Allgemeinkenntnisse. Theorie und Praxis kommen in wohlausgewogener und zweckmäßiger Art zu ihrem Recht. Das «ABC» ist kein Lehrbuch, es dient der Auffrischung und Erhaltung des in einer guten Lehre erworbenen Ausbildungsstandes. In diesem Sinne füllt das vorliegende Buch eine bestehende Lücke aus und kann Lehrmeistern und Laboranten nur empfohlen werden. Bei einer Neuauflage wäre die Aufnahme von Literaturhinweisen in den einzelnen Kapiteln wünschbar.
F. Barfuss

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Synthetic Methods of Organic Chemistry, Vol. 9. Von W. Theilheimer. XVI + 491 Seiten. Verlag Karger, Basel/New York 1955. Gebunden Fr. 78.–.

Progress in Stereochemistry 1. Von W. Klyne. VIII + 378 Seiten. Butterworths Scientific Publications Ltd., London 1954. Auslieferung: I. R. Maxwell & Co. Ltd., London. Gebunden 50 s.

Der Kalium-Natrium-Austausch als Energieprinzip in Muskel und Nerv. Zugleich ein Grundriß der allgemeinen Elektropharmakologie. Von A. Fleckenstein. VIII + 157 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 33.–.

Das chemische Verhalten von Aluminium. Herausgegeben von der Aluminium-Zentrale e. V. XI + 333 Seiten. Aluminium-Verlag, Düsseldorf 1955. Gebunden DM 15.–.

Leichtmetallanalyse, 3. Auflage. Von H. Ginsberg. XIX + 285 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1955. Gebunden DM 24.80.

Polarographic Techniques. Von L. Meites. XIII + 317 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Gebunden $ 6.00.

Biochemistry. An Introductory Textbook. Von F. Haurowitz. XVI + 485 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 6.75.

Electrochemistry in Biology and Medicine. Herausgegeben von T. Shedlovsky. XII + 369 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 10.50.

Erzaufbereitungsanlagen in Westdeutschland. Ein Führer durch die wichtigsten Betriebe für die Aufbereitung von Erzen und andern mineralischen Rohstoffen. Herausgegeben vom Fachausschuß für Erzaufbereitung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V., Schriftleitung: W. Gründer. XV + 355 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 60.–.

Dechema-Werkstoff-Tabelle, 3. Bearbeitung, 4. Lieferung. Bearbeiter: E. Rabald und H. Bretschneider. 100 Einzelblätter. Dechema, Frankfurt am Main 1955. Unkostenbeitrag pro Blatt DM 0.30 (Dechema-Mitglieder DM 0.24).

Die chemische Bindung. Drei Vorlesungen für Chemiker. Von H. Hartmann. III + 105 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Broschiert DM 9.80.

Polystyrol, erster Teil: *Herstellungsverfahren und Eigenschaften der Produkte.* Von H. Ohlinger. VIII + 155 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 19.80.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Exporte chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz zeigten für die Monate April und Mai folgendes Bild:

Warengruppe	April 1955	Mai 1955
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	36085	38188
b) Chemikalien*	13435	12873
c) Farbwaren	23123	23056
d) Technische Fette, Öle usw.	2800	2742
Total	75443	76859
Zum Vergleich 1954 . . .	70264	70268

* ohne Zollpositionen 1084-7

In der ersten Hälfte des Monats Juni haben im Schoße der OECE in Paris wichtige Besprechungen über das zukünftige Schicksal der Europäischen Zahlungsunion und über die Frage, wann und auf welche Weise der Übergang zur Konvertibilität vorgesehen werden soll, stattgefunden. Der Ministerrat der OECE hat in diesen Verhandlungen beschlossen, die Zahlungsunion noch einmal um ein Jahr zu verlängern, während über den überaus wichtigen Schritt von der Zahlungsunion zur Konvertibilität noch keine endgültigen Beschlüsse gefaßt worden sind. Dies ist sicher richtig, denn nichts wäre verhängnisvoller, als wenn in überstürzter Weise das bewährte System des Verrechnungsmodus der EPU verlassen würde, bevor klare Vorstellungen darüber bestehen, wie der europäische Zahlungsverkehr zukünftig gestaltet werden soll.

Im Anschluß an die Erhöhung der amerikanischen Uhrenzölle sind dieses Frühjahr in Genf zwischen einer schweizerischen und einer amerikanischen Delegation Verhandlungen darüber aufgenommen worden, ob und wie durch Senkung anderer amerikanischer Zölle die neuen Uhrenzölle einigermaßen kompensiert werden können. Diese Verhandlungen sind mit einem am 8. Juni 1955 unterzeichneten Abkommen abgeschlossen worden. Die USA haben sich verpflichtet, eine Anzahl Zölle für Waren, die von der Schweiz in größerem Umfange nach Amerika geliefert werden, zu senken. So wurde insbesondere die Zollbelastung auf Textilhilfsmitteln und auf einzelnen Pharmazeutika um die Hälfte gesenkt.

In Besprechungen mit einer tschechoslowakischen Delegation wurde im Monat Mai die Verlängerung des Waren- und Zahlungsabkommens vom 2. Dezember 1949 um ein weiteres Jahr beschlossen, und zwar ohne Änderung der Warenlisten.

Ebenfalls um ein Jahr verlängert wurde das mit Schweden bestehende Abkommen über den Warenaustausch. Für die chemische Industrie ist dieses Abkommen zurzeit allerdings nicht von sehr großer Bedeutung, da, abgesehen von gewissen Lacken und Farben und von bestimmten Textilhilfsmitteln, die schwedische Einfuhr chemischer Erzeugnisse erfreulicherweise weitgehend liberalisiert ist.

Im April hat eine philippinische Handelsdelegation, die eine Reise durch verschiedene europäische Staaten unternahm, auch die Schweiz besucht, um mit unseren Behörden Fühlung zu nehmen. Ein Abkommen wurde bei dieser Kontaktnahme noch nicht abgeschlossen; dagegen wurde vereinbart, daß sobald wie möglich Verhandlungen über einen formellen Handelsvertrag aufgenommen werden sollten. In diesem Vertrag wäre insbesondere die Meistbegünstigung für Zölle, die uns die Philippinen seit 1946 gewähren, zu verankern. Im schweizerischen Export nach den Philippinen stehen insbesondere die pharmazeutischen Produkte mit an erster Stelle. Auch unsere Industrie hat deshalb ein großes Interesse daran, daß in Kürze durch vertragliche Garantien die ungestörte Entwicklung der schweizerisch-philippinischen Handelsbeziehungen gewährleistet wird.

Einmal mehr gibt der Verlauf der schweizerisch-französischen Wirtschaftsbesprechungen zu Sorgen Anlaß. Frankreich ist nicht bereit, den schweizerischen Forderungen um Erhöhung bestimmter Kontingente für noch nicht liberalisierte Waren zu entsprechen. Insbesondere wird auch eine Aufstockung des Teerfarben- und Textilhilfsmittelkontingentes verweigert. Die wenig entgegenkommende Haltung Frankreichs, die angesichts der ständig zunehmenden Bedeutung der Schweiz als Abnehmer französischer Waren unverständlich ist, schließt die Gefahr in sich, daß die Verhandlungen abgebrochen werden und daß dann ein vertragloser Zustand mit allen seinen unerfreulichen Konsequenzen in Kauf genommen werden muß.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Vitamine und verwandte Stoffe

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

302313 (51). Pyridoxamin-5′-phosphorsäureester. Man behandelt Pyridoxamin-dihydrochlorid mit polymerer Metaphosphorsäure; durch Hydrolyse des erhaltenen Triphosphorsäureesters entsteht der Monophosphorsäureester.

National Research Development Corporation, London:

303458 (P 50). Pantothensäure-2′-phosphat; bewirkt Kontraktion des Ileums. Man läßt auf 3,3-Dimethyl-butyrolacton ein Diarylhalogenphosphonat einwirken, spaltet die beiden Arylgruppen ab, kondensiert das so erhaltene Pantolacton-2-phosphat mit einem β-Alaninester und verseift.

American Cyanamid Company, New York:

304886 (P 50). 4-Amino-3′,5′-dibrom-folsäure; Folsäureantagonist. Bromierung von 4-Amino-folsäure.

305574 (P 51). 5-Formyl-5,6,7,8-tetrahydro-folsäure; *Leuconostoc citrovorum*-aktiv. Durch Umlagerung aus der 10-Formylverbindung unter Einwirkung von alkalisch reagierenden Stoffen.

C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim am Rhein

305261 (P 51). Pantethein. Umsetzung eines gemischten Anhydrids der Pantothensäure und einer andern Carbonsäure mit Cysteamin.

Dr. A. Wander AG, Bern:

305262 (52). Vitamin-D_3-ester der Fettsäuren; leicht in kristalliner Form erhältlich.

2. Steroide

Ciba AG, Basel:

303829 (50). Δ^4-17α-Oxy-3,20-diketo-pregnen-21-al. Einwirkung von wässeriger Säure auf ein Δ^1-17α-Oxy-3-keto-ätiocholenoyl-nitron.

305882 (51). 21-Furan-2′-carbonsäureester von Desoxycorticosteron.

American Cyanamid Company, New York:

304885 (P 51). Δ^4-11β,17α, 21-Trioxy-3,20-diketopregnen (KENDALLS Verbindung F). Reduktion der 11-Keto-gruppe von Cortison mittels Lithiumaluminiumhydrid unter Schutz der 3- und 20-Ketogruppe durch Ketalisierung.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

306199 (P 51). 3-Oxo-17-acylamino-steroide. Oxydation der 3-Oxy-Verbindungen.

3. Chemotherapeutika, Desinfektionsmittel

a) Antibiotika

Parke, Davis & Co., Detroit:

303834 (P 52) und **305576** (P 51). Chloramphenicol. Umsetzung von Dichloracetonitril oder Dichloracetamid mit threo-1-(*p*-Nitrophenyl)-2-amino-propandiol-1,3.

303835 (P 52). threo-2-Dichlormethyl-4-(*p*-nitro-α-oxy-benzyl)-Δ^2-oxazolin. Einwirkung von Dichloracetonitril auf threo-1-(*p*-Nitrophenyl)-2-amino-propandiol-1,3.

Rheinpreußen AG für Bergbau und Chemie, Homberg:

303836, 304187/8 und **304877** (P 50). Salze aus Penicillin und *p*-Alkylamino-salicylsäureestern von basischen Alkoholen; wirken auch anästhesierend.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

304880 (P 51). Salz aus Penicillin und 2-Methyl-4-amino-benzoesäure-diäthylaminoäthylester.

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

304875 (P 49). «Terramycin», Antibiotikum aus *Streptomyces rimosus.*

The Upjohn Company, Kalamazoo:

305881 (P 50). «Fumigallin», gegen Viren und Bakteriophagen wirksames Antibiotikum aus *Aspergillus fumigatus.*

b) Isonicotinsäurehydrazid und Derivate

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

303084 (52). 1,2-Di-isonicotinyl-hydrazine, wobei einer der Isonicotinylreste in 2- und allenfalls in 6-Stellung durch eine gegebenenfalls substituierte Oxy-, Mercapto- oder Aminogruppe oder Halogen substituiert ist.

303085 (52). Salz aus Isonicotinylhydrazin und *p*-Amino-salicylsäure.

305259 und **306202** (P 51). N_1-Alkyliden-, -Cycloalkyliden-, -Furfuryliden- und -Pyrimidyliden-N_2-isonicotinyl-hydrazine und die entsprechenden N_1-Alkyl- usw. -Verbindungen. Aus Isonicotinsäurehydrazid und entsprechenden Ketonen.

305260 (P 51). Alkalimetallsalze von Isonicotinylhydrazinomethansulfinsäure. Aus Isonicotinylhydrazin und Alkalimetall-Formaldehydsulfoxylat.

Chemische Fabrik Schweizerhall, Basel:

304881 (52). Komplexsalz aus Isonicotinsäurehydrazid und Kupfersulfat.

Cilag Italiana S.p.A., Mailand:

305891 (52). Isonicotinylhydrazin. Aus freier Isonicotinsäure und Hydrazin unter Abdestillieren des gebildeten Wassers.

Bruno Mebes, Bodio:

306200 (52). N_1-(*p*-Amino-salicylyl)-N_2-isonicotinyl-hydrazin. Aus Isonictinsäurehydrazid und *p*-Amino-salicylsäurechlorid.

c) Andere

Knoll AG, Ludwigshafen am Rhein:

302315 (P 50). 3-(2'-Oxy-phenyl)-pyrazol; bakterizid und fungizid. Aus 2-Oxy-ω-formyl-acetophenon und Semicarbazid, Hydrazin oder dergleichen.

Sterling Drug Inc., New York:

302735 (P 50). 6-(3',4'-Dichlor-phenyl)-3-pyridazon; amöbizid. Man kondensiert β-(3,4-Dichlor-benzoyl)-propionsäure mit Hydrazin und dehydriert das erhaltene 4,5-Dihydropyridazon-Derivat mit Brom.

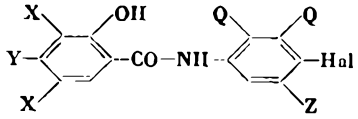
Imperial Chemical Industries Limited, London:

303079 (P 50). 2,4-Diamino-1,6-dihydro-1,3,5-triazine, welche in 1-Stellung durch einen *m*- oder *p*-substituierten Phenylrest und in 6-Stellung durch einen oder zwei Kohlenwasserstoffreste substituiert sind. Malariamittel. Aus entsprechenden Arylbiguaniden und Aldehyden oder Ketonen.

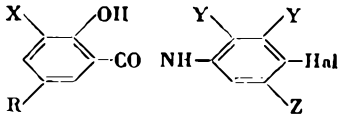
J. R. Geigy AG, Basel:

304186 (51). 2,2'-Dioxy-5,5'-dihalogen-diphenylmethane, die außerdem in 4- und 4'- bzw. 6- und 6'-Stellung durch Halogen oder die Trifluormethylgruppe substituiert sind; Desinfektionsmittel; starke keimtötende Wirkung. Kondensation entsprechender Phenole mit Formaldehyd.

304558 (51) und **305892** (52). Desinfizierend wirkende Salicylsäureanilide der Formeln



(X = H oder Halogen, Y = H, Halogen oder CH_3, Z = Halogen oder CF_3, das eine Q = H, das andere H oder Halogen)



(R = Alkyl, X = H oder Alkyl, das eine Y = H, das andere Y = H oder Halogen, Z = H, Halogen oder CF_3).

Sterling Drug Inc., New York:

304552 (P 50). 1-[2'-(N-Äthyl-oxyäthylamino)-äthylamino]-4-methyl-7-chlor-thioxanthon. Aus 1-Halogen-7-chlor-4-methyl-thioxanthon und dem entsprechend substituierten Äthylendiamin.

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

304554 (P 51). 2-Monoalkylamino-6-dialkylaminoalkoxy-benzothiazole; fungizid wirksam. Aus Alkalimetallsalzen von 2-Monoalkylamino-6-oxy-benzothiazolen und Dialkylaminoalkylhalogeniden.

General Aniline & Film Corporation, New York:

304876 (51). Jodpräparat geringer Giftigkeit aus Jod und polymerem N-Vinyl-pyrrolidon.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

304884 (P 51). 2-Amino-4-isopropylamino-5-(*p*-chlor-phenyl)-6-äthyl-pyrimidin; Malariamittel. Aus Isopropylamin und dem entsprechenden 4-Halogen-pyrimidin-derivat.

AB Ferrosan, Malmö:

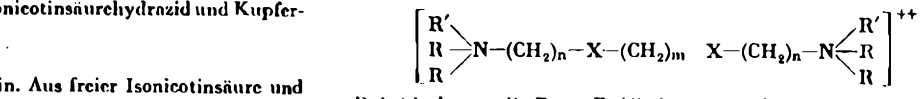
305889 (P 51). N,N'-Bis-(3-oxy-4-carboxy-phenyl)-thioharnstoff; tuberkulostatisch wirksam. Aus *p*-Aminosalicylsäure und Schwefelkohlenstoff.

4. Vorwiegend auf das autonome Nervensystem wirkende Mittel

a) Quaternäre Ammoniumverbindungen

J. R. Geigy AG, Basel:

302312, 304185, 305263 und **305890** (51). Diquartäre Diammoniumverbindungen mit Kationen der Formel



Dabei bedeuten die Reste R Alkylgruppen oder zusammen mit dem betreffenden Stickstoffatom gesättigte heterozyklische Ringe; ferner: **302312**: R' = Alkyl, X = -COO-; **304185**: R' = Alkyl, X = S; **305263**: R' = Carbalkoxymethyl, X = O; **305890**: R' = Benzyl (gegebenenfalls substituiert), X = O. Diese Verbindungen beeinflussen den Muskeltonus, zum Teil curarähnliche, spasmolytische oder ganglienblockierende Wirkung.

Ciba AG, Basel:

303078 (51). 3-Phenyl-1,3-bis-piperidinopropyl-2,5-dioxopyrrolidin-bis-chlormethylat; Curarewirkung.

306196 (52). N,N,N',N',3-Pentamethyl-N,N'-diäthyl-3-azapentylen-(1,5)-diammoniumdichlorid; Ganglienblocker. Methylierung der N,N,N',N'-Tetramethylverbindung.

Allen & Hanburys Ltd., London:

303080 (P 50). Von Tetrahydropapaverin abgeleitetes diquaternäres Ammoniumsalz; Curarewirkung. Man setzt 1 Mol eines α,ω-Decamethylendihalogenids mit zwei Mol Tetrahydropapaverinhydrohalogenid um und quaternärisiert mit Dimethylsulfat.

May & Baker Limited, Dagenham:

305265 (P 51). N,N'-Dimethyl-N,N,N',N'-tetraäthyl-butylen-1,4-diammoniumdibromid; Ganglienblocker.

b) Phenothiazinderivate

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

304556 (P 52). Salz aus 8-Chlor-theophyllin und 10-(3'-Dimethylamino-propyl)-3-chlor-phenothiazin oder -1-chlor-phenothiazin; besonders gegen Seekrankheit usw. wirksam.

304883 (P 51). 10-Dimethylaminopropyl- oder 10-Pyrrolidinopropyl-phenothiazine welche am Kohlenstoff 1 oder 3 durch Alkyl oder Alkoxy substituiert sind; Antihistaminika, Ganglienblocker. Umsetzung eines 3-Dimethylamino- oder 3-Pyrrolidino-1-halogenpropans mit einem 1- oder 3-substituierten Phenothiazin.

Abbott Laboratories, North Chicago:

305577 (P 51). Phenothiazine, welche am Stickstoff durch den Rest $-CO-X-Alkylen-N\langle^{R_1}_{R_2}$ substituiert sind, wobei X O, NH oder S und R_1 und R_2 Alkylgruppen oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterozyklischen Ring bedeuten; Antihistaminika und Spasmolytika. Einwirkung eines entsprechenden Aminoalkohols, Alkylendiamins oder Aminoalkylmercaptans auf ein Phenothiazin-10-carbonsäurehalogenid.

c) Andere

Ciba AG, Basel:

302311 (50). 3-Phenyl-3-(β-diäthylamino-äthyl)-2,6-dioxo-piperidin; Parasympathikolytikum. Einwirkung von Kondensationsmitteln auf Derivate der 2-Phenyl-2-(β-diäthylamino-äthyl)-pentan-1,5-disäure (Monoamide, Mononitrile, Nitrilester oder Dinitril).

Dr. sc. Henri Morren, Brüssel:

303461 (P 51). 1-(*p*-Chlor-benzhydryl)-4-(*m*-methyl-benzyl)-piperazin. Kondensation von N-(*p*-Chlor-benzhydryl)-piperazin mit *m*-Methyl-benzaldehyd und Reduktion.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

303833 (P 51). In 9-Stellung durch einen Alkyl-, Aminoalkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Heteroaralkylrest sowie in 3-Stellung und allenfalls im Benzolring durch einen Alkylrest substituierte 3-Aza-1,2,3,4-tetrahydro-carbazole; Antihistaminika. Kondensation entsprechender N-substituierter Phenylhydrazine mit N-Alkylpiperidonen.

N. V. Koninklijke Pharmaceutische Fabrieken v/h Brocades-Stheeman & Pharmacia, Meppel (Niederlande):

304180 (P 50). Benzhydryl-(β-dimethylamino-äthyl)-äther-hydrochlorid; Antihistaminikum. Umlagerung von (β-Oxyäthyl)-benzhydryl-dimethyl-ammoniumchlorid durch Erhitzen.

J. R. Geigy AG, Basel:

305887 (52). 1-Diarylamino-2-oxy-3-alkylamino-, -dialkylamino-, -pyrrolidino-, -piperidino- oder -morpholinopropane; zeigen spasmolytische, antihistaminische, hypnotische und lokalanästhesierende Wirkung. Aus 1-Diarylamino-2,3-epoxy-propanen und den entsprechenden Aminen.

5. Spasmolytika, Sedativa, Lokalanästhetika, Analgetika, Antipyretika

Donau-Pharmazie GmbH, Linz an der Donau:

302314 (P 50). 4-Propyl-2-thiouracil-monomethylol; wirkt auf das Zentralnervensystem. Aus 4-Propyl-2-thiouracil und Formaldehyd.

J. R. Geigy AG, Basel:

302736 (51). (1-Methyl-4-thienyl-piperidyl-4)-alkyl-ketone; Analgetika. Aus funktionellen Derivaten der entsprechenden Piperidin-4-carbonsäure.

C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim am Rhein:

302737 (P 50). Scopolamin-brombutylat; Spasmolytikum. Aus Scopolamin und überschüssigem Butylbromid.

Fritz Isler, Zürich:

303081 (51). 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-methylamino methansulfosaures Natrium. Man setzt 4-Methylamino-antipyrin mit Formaldehyd um und bringt auf das Umsetzungsprodukt Natriumbisulfit zur Einwirkung.

Dr. A. Wander AG, Bern:

303083 (52). Methobromid des Xanthen-9-carbonsäure-diäthylaminoäthylesters; Spasmolytikum. Einwirkung von Diäthylaminoäthanol auf einen Alkylester der Xanthen-9-carbonsäure in Gegenwart von Spuren eines Alkalimetalls und Quaternärisierung.

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

303832 (52). 3,3-Dialkyl-5-methyl-piperidin-2,4-dione (allenfalls am Stickstoff durch Methyl substituiert); sedative und schlafmachende Wirkung. Man behandelt ein entsprechendes 3,3-Dialkyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyridin-dion in Gegenwart eines neutralen Sulfides mit Formaldehyd und hydriert die entstandene 5-Oxymethyl-Verbindung katalytisch.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

304553 (P 51). 5-Phenyl-5-äthyl-hexahydropyrimidin-4,6-dion; Antikonvulsivum. Reduktion von Äthern des 5-Phenyl-5-äthyl-2-oxy-tetrahydropyrimidin-4,6-dions.

306198 (P 51). 2-Methoxy-5-phenyl-5-äthyl-hexahydro-pyrimidin-4,6-dion; wirkt antikonvulsiv. Einwirkung von Ameisensäureester und Alkalimethylat auf Phenyl-äthyl-malondiamid in Gegenwart von Methanol.

Ciba AG, Basel:

304557 (51). 3-Äthyl-3-phenyl-2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyridin; Antikonvulsivum. Aus einem entsprechend substituierten Hexahydropyridinderivat, welches in 4- oder 5-Stellung eine veresterte Oxygruppe enthält, durch Abspaltung von Säure.

Aktiebolaget Astra, Södertälje (Schweden):

305570 (P 51). Diäthylaminoacetyl-xylidid-(2,6); Lokalanästhetikum. Äthylierung von Aminoacetyl-xylidid.

Rheinpreußen AG für Bergbau und Chemie, Homberg:

305885 (P 51). Alkylaminoalkylester von N-monoalkylierter oder N-monoalkoxyalkylierter *p*-Amino-salicylsäure; Lokalanästhetika.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

305886 (P 51). Basische Ketone der Formel

$$(R_1,R_2)N-R_3-CH_2-C(R_4,R_5)-CO-R_6$$

worin R_1 und R_2 = Alkyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen gesättigten heterozyklischen Ring, R_3 = Methylen (gegebenenfalls substituiert), R_4 = Pyridyl, Thiazolyl oder Pyrimidyl, R_5 = Phenyl oder Alkoxyphenyl und R_6 = niederes Alkyl; Analgetika. Aus entsprechenden Carbonsäureestern und R_6-Magnesium-Verbindungen.

Sterling Drug Inc., New York:

306197 (P 51). Alkyläther des *p*-Aminosalicylsäureamides; Analgetika. Reduktion der p-Nitro-Verbindungen.

Cilag AG, Schaffhausen:

306201 (52). Diäthylaminoessigsäure-2-chlor-6-methyl-anilid; Lokalanästhetikum.

6. Auf die Kreislauforgane wirkende Mittel

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

303082 (P 50). Thrombinpräparate mit gesteigerter Wirksamkeit und Haltbarkeit; aus Thrombin und in 9-Stellung basisch substituierten Acridinen.

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

303086 (52). 3-(α-Alkyl-benzyl)-4-oxy-cumarine; starke und lang anhaltende Blutgerinnungshemmung. Kondensation von (α-Alkylbenzyl)-malonsäuredialkylester mit Acetylsalicylsäurechlorid, Ringschluß, Verseifung, Decarboxylierung.

Knoll AG, Ludwigshafen am Rhein:

303459 (P 51). β-(4-Oxy-phenyl)-β'-phenyl-diisopropylamin; blutdrucksenkend. Man kondensiert $R-CH_2-CO-CH_3$ mit $R-CH_2-CH(NH_2)-CH_3$, wobei das eine R einen Phenylrest, das andere einen *p*-Oxy-phenylrest bedeutet, und reduziert die erhaltene SCHIFFsche Base.

The Commonwealth Engineering Company of Ohio, Dayton:

304555 (P 51). Für Blutersatz verwendbares Dextranabbauprodukt. Einwirkung des von *Aspergillus Wentii* erzeugten Enzyms auf Dextran.

Caselln Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main-Fechenheim:

304882 (P 51). 1,4-Dihydrazino-phtalazin. Einwirkung von 3 Mol Hydrazin auf 1 Mol Phtalsäuredinitril.

Ciba AG, Basel:

304887–9 (51). 2-(N-Phenyläthyl-methylaminomethyl)-tetrahydrofuran; Mittel gegen Störungen des Herzrhythmus. Substitution von bereits zwei der drei in Betracht kommenden Substituenten enthaltenden sekundären Aminen.

306050 (52). 1,4-Dihydrazino-phtalazin. Aus Hydrazin und einem Thioamid der Phtalsäure.

International Minerals & Chemicals Corporation, Chicago:

305568 (P 50). Guanidylessigsäure; Herzmittel. Man setzt Harnstoff oder Thioharnstoff mit Dialkylsulfat um und bringt auf das Reaktionsprodukt Glycin und eine starke Base zur Einwirkung.

Adolf Christian Josef Opfermann, Bergisch-Gladbach:

305571 (P 51). Dibutolactam; Herzanaleptikum. Einwirkung von Ammoniak auf Dibutolacton und Wasserabspaltung aus dem Reaktionsprodukt.

Pomosin-Werke GmbH, Frankfurt am Main:

306195 (P 51). Antikoagulans durch Veresterung von Pektin mit Chlorsulfonsäure.

7. Verschiedens

Sandoz AG, Basel:

302316 (51). DL-Dihydro-nor-lysergyl-glycinamid; starkes Oxytocikum. Man führt in 6-Stellung eines razemischen Dihydro-norlysergsäureesters eine Carbobenzoxygruppe ein, behandelt mit Hydrazin, wandelt das Hydrazid mit salpetriger Säure in das Azid um, setzt mit Glykokollamid um und spaltet die Carbobenzoxygruppe reduktiv ab.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein:

303830 (P 51). β-Carbaminoyl-β-methyl-cholinchlorid; Antirheumatikum. Aus β-Methyl-cholinchlorid und Harnstoffchlorid.

Aktiebolaget Ferrosan, Malmö:

304181 (51). Diphenylmethan- und Dinaphthylmethanderivate, die in wenigstens einem der aromatischen Kerne Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten; gegen Polyarthritis und Influenzavirus-Infektionen wirksam.

Knoll AG, Ludwigshafen am Rhein:

304183 (P 50). Äthanolamin-hydrofluorid; Kariesprophylaxe.

American Home Products Corporation, New York:

305257 und **305266** (51). Wasserlösliche Salze der Formel $[NaOOC\text{–}S\text{–}HG\text{–}CH_2\text{–}CH(OCH_3)\text{–}CH_2\text{–}NH\text{–}CO\text{–}R\text{–}COO]_2Me$, worin Me Ca oder Mg und –NH–R–COO– den Rest der D-α-Campheramidsäure bedeutet; Diuretika. Umsetzung des Calcium- oder Magnesiumsalzes der N-(γ-Oxymercuri-β-methoxy-propyl)-D-α-campheramidsäure mit Natriumthioglykolat.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

305258 (P 50). α-Aroyl-α-acylamino-essigsäureester. Hydrolyse der entsprechend substituierten Acetessigsäureester.

W. Hemmeler

Informations Informationen Notizie

XIV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie (Organische Chemie) 21.–27. Juli 1955
XVIII. Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, 20.–28. Juli 1955 in Zürich

Wissenschaftliches Programm

A. Fünf Kongreßhauptvorträge

Prof. V. Du Vigneaud, Cornell University, New York: Oxytocin, the Principal Oxy-Tocic of the Posterior Pituitary Gland: Isolation, Structure, and Synthesis

Prof. C. Dufraisse, Collège de France, Paris: La photooxydation

Prof. N. A. Nesmeyanow, Académie des Sciences, Moscou: Zweifache Reaktionsfähigkeit und Tautomerie

Prof. C. K. Ingold, University College of London: Developments in the Theory of Steric Hindrance

Prof. K. Alder, Universität Köln: Neuere Entwicklung der Dien-Synthese

B. Neun Sektionsvorträge

Sektion 1: Theoretische und physikalische organische Chemie:

Prof. D. H. R. Barton, Birkbeck College, London: Some Recent Progress in Conformational Analysis

Prof. S. Winstein, University of California, Los Angeles: Some Recent Aspects of Carbonium Ion Behaviour

Sektion 2: Naturstoffe:

Prof. H. Erdtman, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm The Chemistry of Heartwood Constituents of Conivers and Their Taxonomic Importance

Prof. C. Fromageot, Université de Paris: Etude comparée de la composition et éventuellement de la structure de quelques protéines lysantes appartenant à la famille des lysozymes

Prof. P. Pratesi, Università di Pavia: Natural Compounds as a Starting Point of the Synthesis of Drugs

Prof. R. B. Woodward, Harvard University, Cambridge (Mass.): The Total Synthesis of Strychnine

Sektion 3: Synthetische, technische und analytische organische Chemie:

Prof. L. G. S. Brooker, Kodak Research Laboratories, Rochester (USA): Recent Developments in the Chemistry of Photographic Sensitizing Dyes

Prof. T. R. Seshadri, Delhi University, Delhi: Synthetic Attempts Following Possible Paths of Biosynthesis

Prof. K. Ziegler, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr): Aluminium in der organischen Chemie

C. 600 Kurzvorträge

Diese sind in 10 Gruppen unterteilt:

A/B/C) Molekularstruktur, Stereochemie, Reaktionsmechanismen

D) Aminosäuren, Peptide, Proteine, Alkaloide und Kohlehydrate

E/F/G) Aliphaten, Alizyklen, Aromaten und Heterozyklen (inkl. Terpene und Steroide)

H/J) Farbstoffe, Hochpolymere und andere synthetische organische Verbindungen

K) Biochemie und medizinische Chemie. Analyse

Eine Reihe gesellschaftlicher Anlässe sollen die Kongreßteilnehmer auch außerhalb der wissenschaftlichen Arbeiten zusammenführen und ihnen gleichzeitig einige Eindrücke von unserem Land und dessen kulturellen Bestrebungen vermitteln. Am 21. Juli abends findet ein Empfang des Kongresses durch den Regierungsrat des Kantons Zürich und den Stadtrat der Stadt Zürich statt. Für den folgenden Tag sind am Abend eine Serenade auf der Kyburg sowie ein Symphoniekonzert der Wiener Symphoniker unter Leitung von Herrn R. Denzler, Zürich, vorgesehen. Ein folkloristischer Abend soll am Samstag die Kongreßteilnehmer mit schweizerischen Bräuchen und Sitten bekannt machen. Der Sonntag (24. Juli) ist für einen gemeinsamen Tagesausflug an den Vierwaldstättersee und das Rütli reserviert; am Montagabend wird ein Dampfschiff die Gäste bis Rapperswil führen. Am Dienstag endlich findet ein Kongreßbankett statt. Für die Damen, welche den wissenschaftlichen Sitzungen nicht folgen wollen, ist ein besonderes Damenprogramm ausgearbeitet, das Ausflüge nach Winterthur (Sammlung Dr. O. Reinhart), Schaffhausen (Museum Allerheiligen), Einsiedeln und Schloß Wildegg einschließt.

Zahlreiche chemische und Maschinenfabriken sowie Unternehmen der Textilbranche organisieren für eine beschränkte Zahl von Kongreßteilnehmern Führungen durch ihre Betriebe.

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

CHIMIA

Volumen 9 Fasc. 8 1955 Pag. 175–194

Fortschritte und Probleme auf dem Gebiet der Waschmittelchemie

Von Dr. H. STÜPEL
Seifenfabrik Hochdorf AG, Hochdorf LU

Inhalt

I. Theorie der Kolloidelektrolyte
1. Konstitution und Eigenschaften
Oberflächenaktivität
Waschaktivität
2. Micellenbildung und kritische Konzentration
3. Grundlagen des Waschvorganges
II. Synthesen und Sulfonierungsverfahren
III. Analytik und Gebrauchswertbestimmung
1. Identifizierung waschaktiver Substanzen
2. Quantitative Bestimmung waschaktiver Substanzen
3. Gebrauchswertbestimmungen
Waschkraft
Schaumkraft
Reinigung glatter Oberflächen (Abwaschvermögen)
Aviviervermögen
Bleichkraft
Schmutztragevermögen
Reaktion mit dem Textil
IV. Probleme und Lösungen
1. Schmutztragevermögen
2. Wirkung von Carboxymethylcellulose
3. Hautwirksamkeit
4. Korrosion
5. Bleichwirkung und Faserangriff
6. Das Waschen von synthetischen Fasern
7. Seife mit Synthetika
8. Radioaktive Isotope

Seit der letzten hier publizierten, zusammenfassenden Darstellung über Neuerungen auf dem Gebiet der Fette, Seifen und synthetischen Waschmittel durch SCHWEIZER und JAAG[1] sind einige Monographien erschienen, die sich speziell mit den synthetischen Produkten befassen: Mc CUTCHEON[2] behandelt vorwiegend die amerikanischen Modalitäten vom wirtschaftlichen und praktischen Standpunkt aus, LINDNER und Mitarbeiter legen das Schwergewicht auf Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe[3], SISLEY[4] bringt auch im zweiten Band seines Werkes vor allem eine Aufzählung von Trivialnamen mit Angaben der Konstitution und Hersteller, während MOILLIET und COLLIE[5] die Grundlagen wissenschaftlich-theoretischen Wissens zusammenfassen und der Verfasser in seinem Buch über synthetische Wasch- und Reinigungsmittel[6] versucht hat, einen möglichst umfassenden Bericht über das Gesamtgebiet zu geben. Die Bearbeitung dieses weiten und mit vielen naturwissenschaftlichen Disziplinen verhafteten Gebietes befindet sich noch in vollem Fluß – wesentliche Erkenntnisse sind bereits realisiert worden, bedeutende Probleme der Theorie und Praxis sind erkannt und werden einer Lösung zugeführt, wie es der Verfasser wiederholt darzustellen versucht hat[7–14]. Nach außen hin wird diese neue Entwicklung vielfach als Auseinandersetzung zwischen Seife und Syndets erkannt und bezeichnet.

[1] SCHWEIZER und JAAG, *Chimia 4* (1950) 252.

[2] Mc CUTCHEON, *Synthetic Detergents*, Mac Nair-Dorland Co., New York 1950.

[3] LINDNER und Mitarbeiter, *Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH, Stuttgart 1954.

[4] SISLEY, *Index des Huiles Sulfonées et Détergents Modernes*, Vol. II, Editions Teintex, Paris 1954.

[5] MOILLIET und COLLIE, *Surface Activity*, Spon. Ltd., London 1951.

I. Theorie der Kolloidelektrolyte

Die Grundlage von Wasch- und Reinigungsmitteln ist nach wie vor der Charakter der Kolloidelektrolyte, deren physiko-chemischer Wirkungsmechanismus als amphipathische Moleküle sich auf den Gegensatz von hydrophob und hydrophil in einem Molekül zurückführen läßt. Bekanntlich bedingt die Zwitternatur solcher Verbindungen die grenzflächenaktiven Phänomene, die sich unter anderem als Schaum-, Netz-, Dispergier-, Emulgier- und Waschwirkung zu erkennen geben.

1. Konstitution und Eigenschaften

Auf Grund der klassischen Arbeiten von TRAURE[15], LOTTERMOSER und seiner Schule[16–20], EVANS[21], SCHRAUTH[22], NISHIZAWA und TOMITSUKA[23], ADAM[24], manchen ande-

[6] STÜPEL, *Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel*, Konradin-Verlag, Stuttgart 1954.

[7] STÜPEL, *Seifen-Öle-Fette-Wachse 77* (1951) 23, 43, 63.

[8] STÜPEL, *Soap, Perfum. Cosmet. 24* (1951) 52.

[9] STÜPEL, *Mitt. Chem. Forsch. Inst. Ind. Österreichs 5* (1951) 53, 63.

[10] STÜPEL, *Chem.-Ztg. 75* (1951) 473, 500.

[11] STÜPEL, *Soap, Perfum. Cosmet. 25* (1952) 162.

[12] STÜPEL, *Chem. Ind. Deutschlands 4* (1952) 395.

[13] STÜPEL, *Fachorgan Textilveredlung 7* (1952) 154, 219.

[14] STÜPEL, *Melliand Textilber. 33* (1952) 1025, 1101.

[15] TRAUDE, *Ber. dtsch. chem. Ges. 20* (1887) 2644; *Liebigs Ann. Chem. 265* (1891) 27.

[16] LOTTERMOSER und SCHADLITZ, *Koll.-Z. 63* (1937) 295.

[17] LOTTERMOSER und BAUMGÜRTLER, *Koll.-Beih. 41* (1935) 73.

[18] LOTTERMOSER und TESCH, *Koll.-Beih. 34* (1931) 339.

[19] LOTTERMOSER und GIESE, *Koll.-Z. 73* (1935) 155, 276.

[20] LOTTERMOSER und STOLL, *Koll.-Z. 63* (1953) 49.

[21] EVANS, *J. Soc. Dyers & Colourists 51* (1935) 233.

[22] SCHRAUTH, *Chem.-Ztg. 55* (1931) 3, 16; *Seifensieder-Ztg. 58* (1931) 61.

[23] NISHIZAWA und TOMITSUKA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* (Suppl.) *35* (1932) 548 B.

[24] ADAM, *J. Soc. Dyers & Colourists 58* (1931) 121.

ren älteren Autoren, den neueren Arbeiten von CARYL[25, 26] und zahlreichen eigenen Versuchen hat der Verfasser eine systematische, verallgemeinernde Darstellung über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Eigenschaften waschaktiver Substanzen versucht[27]. Grundsätzlich und praktisch, aber nicht streng physiko-chemisch, sind zwei Haupteigenschaften zu unterscheiden:

Oberflächenaktivität, was gute Netz-, Emulgier-, Dispergier- und Schaumwirkung in kalten Flotten mit relativ geringen Syndetkonzentrationen bedingt. Solche Produkte oder ihre Kombinationen führen zu den Abwaschmitteln des Haushaltes.

Waschaktivität im Sinne der Carboxylalkaliseife, gekennzeichnet durch hohe Adsorptionskraft, hohes Ablöse- und Tragevermögen für Pigmentschmutz sowie stabile Schaumbildung bei höheren Flottentemperaturen. Dagegen sind Netz-, Emulgier- und Dispergierkraft, namentlich für fettige und ölige Verunreinigungen, weniger stark ausgeprägt.

Nach dieser Regel steigen die «waschaktiven» Eigenschaften mit der Hauptvalenzkettenlänge, fallen aber mit deren Verzweigungsgrad; steigen ebenfalls vom Standpunkt der hydrophilierenden Gruppe von Sulfonat über Sulfat zu Carboxyl und nehmen damit zu, je extremer der Sitz der solvatationsfähigen Gruppe ist. Im umgekehrten Sinn gilt das für die «oberflächenaktiven Eigenschaften».

Die Äthylenoxydgruppe nimmt unter den hydrophilen Resten als nichtionischer, bzw. pseudokationaktiver Molekülrest eine Ausnahmestellung ein. Die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Zahl an Äthoxygruppen im amphipathischen Molekül ist gut untersucht[14, 27]. Dieses System hat auch für feinere Konstitutionsmerkmale Platz, so ist z. B. die Eigenschaft von Intermediärgliedern zwischen der hydrophoben Gruppe und dem solvatationsfähigen Rest, die Art der Verzweigung der Hauptvalenzkette und ihr Wasserstoffsättigungsgrad von bekanntem und erheblichem Einfluß auf die Eigenschaften. Versuche an Sulfosuccinaten[28], kolloidchemische Betrachtungen von ROEBUCK[29] und die jüngsten ausführlichen Arbeiten von GRIESS über Alkylbenzolsulfonate[30] sowie die Resultate von BAUMGARTNER[31] über Molekularstruktur und Reinigungswirkung stützen das System in theoretischer und praktischer Hinsicht.

2. Micellenbildung und kritische Konzentration

Die Kolloidelektrolyte zeichnen sich bei ihren praktisch wirksamen Konzentrationen in wäßrigen Dispersionen durch Aggregation, sogenannte Micellenbildung, aus, die seit langem durch die Leitfähigkeitsmessungen von MCBAIN und TAYLOR[32], MCBAIN, CORNISH und BOWDEN[33] und anderen bekannt ist. Diese Micellenbildung wurde seinerzeit für den Reinigungsvorgang bewertet, bis sie dem umfassenderen Begriff der kritischen Konzentration (C_k) Platz machen mußte, der zwar auch die Micellenbildung umfaßt, aber das Schwergewicht auf jene Konzentration und die damit zusammenhängenden Bedingungen verlegt, bei dem maximale Grenzflächenaktivität auftrat. Das bekannte Diagramm von PRESTON[34] zeigt die physikalischen Eigenschaften von Dodecylsulfat in Konzentrationsabhängigkeit, und zwar vor, in und nach dem Gebiet der kritischen Konzentration. KLING hat diese Begriffe in einer seiner fortgesetzten Arbeiten zur Kenntnis des Waschvorganges herausgearbeitet[35]. Wenn vor einigen Jahren der wissenschaftliche Kampf um die Frage nach Struktur und Größe der Micelle aktuell war und mehrere Modelle, wie z. B. die sphärische Form nach MCBAIN und HARTLEY und die Walzen- bzw. Stäbchenform nach z. B. DEBYE und ANACKER[36] oder HESS, im Vordergrund des theoretischen Interesses standen, weichen diese Fragen allmählich der begründeten Auffassung, daß mehrere Micellenstrukturen möglich sind und daß diese sowie ihr Aggregationsgrad von der Struktur der oberflächenaktiven Substanz, den anwesenden Elektrolyten und physikalischen Rahmenbedingungen des Systems abhängen. Vorstellungen, daß Micellen Schmutzpartikelchen beim Waschvorgang in sich einbauen oder festhalten und diese dadurch an der Resorption auf der Faser hindern, sind unzutreffend. KOZO SHINODA[37] stellt eine Gleichung über C_k und Micellenbildung an Kaliseifen auf; die physikalische Chemie der Micellen beleuchtet GRANATH[38]; ROSS[39] teilt neue Ergebnisse über die kritische Micellenkonzentration von alkyl-aromatischen quaternären Ammonverbindungen mit, wonach die C_k mit der Polarität des Surfactant, des Siedepunktes, Schmelzpunktes, der dielektrischen Konstante und des Dipolmomentes der aromatischen Komponente in Beziehung gesetzt werden kann. FLOCHART und GRAHAM[40] finden durch Leitfähigkeitsmessungen für Natriumoleat bei 25 °C die C_k bei 0,0015 M und HARVA[41] für Harzseife bei 40 °C bei 0,011 M. KLEVENS[42] entwickelt einige zusätzliche Konstanten, die zeigen, daß die kritische Micellenkonzentration von der Hauptvalenzkettenlänge der gesättigten, unverzweigten Surfactants abhängt und durch Substitution in der Nähe der hydrophilen Gruppe (bis zu drei anderen Resten in

[25] CARYL und ERICKS, *Ind. Eng. Chem. 31* (1939) 44.
[26] CARYL, *Ind. Eng. Chem. 33* (1951) 731.
[27] STÜPEL, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 77 (1951) 182, 233, 256.
[28] STÜPEL und v. SEGESSER, *Textil-Rdsch. 6* (1951) 255.
[29] ROEBUCK, *Colloid Chem. 7* (1940) 529.
[30] GRIESS, *Fette u. Seifen 57* (1955) 24, 168, 236.
[31] BAUMGARTNER, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1349.
[32] MCBAIN und TAYLOR, *Ber. dtsch. chem. Ges. 43* (1909) 321; *Z. physik. Chem., Abt. A. 76* (1911) 1–79.
[33] MCBAIN, CORNISH und BOWDEN, *J. Chem. Soc. 101* (1912) 2042, *105* (1914) 417, 957.
[34] PRESTON, *J. Physic. Coll. Chem. 52* (1948) 84.
[35] KLING, *Melliand Textilber. 30* (1949) 412.
[36] DEBYE und ANACKER, *J. Physic. Coll. Chem. 55* (1951) 644.
[37] KOZO SHINODA, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 541.
[38] GRANATH, *Acta Chem. Scand. 7* (1953) 297.
[39] ROSS *et al.*, *J. Coll. Sci. 8* (1953) 385.
[40] FLOCHART und GRAHAM, *J. Coll. Sci. 8* (1952) 105.
[41] HARVA, *Koll.-Z. 127*, 132.
[42] KLEVENS, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 30* (1953) 74.

Form von Hydroxäthyl statt eines Aminostickstoffes) kaum beeinflußt wird. KLEVENS[43] untersucht auch die Assoziation verschiedener oberflächenaktiver Verbindungen mit zwölf Kohlenstoffatomen und findet, daß der Assoziationsgrad bei kationaktiven Verbindungen weniger von Elektrolyten beeinflußt wird als bei anionaktiven Kolloidelektrolyten. Außer EKWALL[44] untersucht MANKOWICH[45] auf Grund vorhergehender Arbeiten[46] den Einfluß von Elektrolyten auf die C_k von Dodecylbenzolsulfonat. Dabei zeigt der osmotische Koeffizient im Verhältnis zur theoretischen Dampfdruckerniedrigung den Grad der Aggregation der Lösungsbestandteile. Der reziproke Wert gibt nach HUFF, MC BAIN und BRADY[47] die Zahl der aggregierten Moleküle an. In geringeren Konzentrationen zugesetzt, wirken Natriumsulfat und Natriumtripolyphosphat nicht so stark aggregierend als Trinatriumorthophosphat mit einem Kristallwasser. Als beeinflussende Faktoren erkennt MANKOWICH die verschiedene Bindungsart der Gegenionen, sei es durch polare Moleküle (Elektrolyte), ionisierte Surfactants oder deren Micellen; ferner die Konzentration der Gegenionen und die der Mischmicellen in der Flotte.

KUSHNER, DUNCAN und HOFFMAN[48] fanden bei Viskositätsstudien an Natriumdodecylsulfat sphärische Struktur der Micellen (8 g/l AM und 0,12-*n* NaCl-Lösung), wobei sie einräumen, daß in anderen Fällen von Surfactants aus energetischen oder sterischen Gründen die sphärische Konstitution wahrscheinlich nicht festgestellt werden kann und daß, je nach den Bedingungen, mehrere Micellenformen und Größen möglich zu sein scheinen. Mittels der von BROWN und Mitarbeitern[49] zur Micellenmessung entwickelten Blasendruckmethode bestimmt KUSHNER und HUBBARD[50] die kritische Micellenkonzentration an reinem Na-Dodecylsulfat, das nach SHEDLOVSKY[51] synthetisiert wurde, wobei sie den großen Einfluß von Verunreinigungen durch Vergleich mit einem technischen Präparat feststellen. Der Einfluß von Kationen auf die C_k von Dodecylsulfat ist nach GODDARD, HARVA und JONES[52], die dabei den Arbeiten von HOWELL[53], HARTLEY[54], TARTAR[55] und WRIGHT[56] folgen, vom Radius und der Hydratisierung der Kationen besonders abhängig. Es ist wahrscheinlich, daß der Effekt verschiedener monovalenter Kationen nicht nur von der Konzentration der Gegenionen abhängt, sondern auch von der Struktur dieser Ionen und der Ladung des Surfactant-Anions. Je kleiner der mögliche erreichbare Abstand zwischen Kation und micellenbildendem Surfactant ist, um so mehr wird die C_k herabgesetzt. Organische Kationen wurden in Abhängigkeit ihres Durchmessers nach PAULING[57] untersucht, und gefunden, daß sie denselben Gesetzen wie andere Kationen bezüglich der C_k-Beeinflussung gehorchen, wenn Bedingungen gewählt werden, die eine Reaktion mit den anionaktiven Kolloidelektrolyten ausschließen. FERRONI und GIOVAGNOLI[58], HOBBS[59], DOUGLAS[60], HARTLEY[61], LAWRENCE und MILLS[62] berichten über die Micellenbildung, Einfluß von Elektrolyten usw. Sphärische Form stellt BRADY[63] durch Röntgenstrahlen an Dodecylsulfat fest, während NAKAGAKI[64] bei ähnlichen Resultaten weder auf eine scheibenförmige noch sphärische Anordnung der Micellen schließt. THIELE[65] studiert die Doppelbrechung von Micellen und PHILIPPOFF[66] findet 50 bis 100 Moleküle in der Micelle bei Anwesenheit von Elektrolyten, wobei die Micellen teilweise ionisiert und teilweise hydratisiert und so angeordnet sind, daß eine Doppelschicht von Molekülen vorhanden ist, die Röntgenbeugung verursachen. WINSOR[67] hat damit begonnen, durch systematische Röntgenstudien an verschiedenen Objekten die Micellenstrukturen zu studieren. Das Massenwirkungsgesetz gilt nicht nur für einzelne Micellenarten, sondern auch für ihre Verteilung[68], es gilt das Gesetz, daß der Logarithmus der C_k-Konzentration für Micellenbildung linear mit dem Logarithmus der Gesamtkonzentration an geladenen Ionen abnimmt[69]. YANG und FOSTER[70] untersuchten das Mengenverhältnis von Micellen und Einzelionen an Dodecylbenzolsulfonat (Santomerse Nr. 3) durch Ultraviolettspektrographie in Phosphat/Kochsalz-Pufferlösung, sowie *n*-Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid und leiten eine Formel über die Verteilung in Konzentrationsabhängigkeit ab. Salz- und Temperatureinflüsse auf C_k zeigen, daß bei 1–3 °C die C_k niedriger als bei Raumtemperatur und die C_k herabgesetzt ist.

LANGE[71] zeigt, daß bei Natrium- und Calciumdodecylsulfat die experimentellen Ergebnisse der C_k-Feststellung von Art und Menge der anwesenden Elektrolyte

[43] KLEVENS, *J. Chim. Physique 49*, 615.
[44] EKWALL, *J. Coll. Sci. 9*, Suppl. 1 (1954) 66.
[45] MANKOWICH, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 1027.
[46] MANKOWICH, *Ind. Eng. Chem. 44* (1952) 1151; *45* (1953) 2759.
[47] HUFF, MCBAIN und BRADY, *J. Physic. Chem. 55* (1951) 311.
[48] KUSHNER, DUNCAN und HOFFMAN, *Res. Nat. Bur. Stand. 49* (1952) No. 2, 85; *Rese. Paper* No. 2346.
[49] BROWN, ROBINSON, SIROIS, THIBAULT, MCNEILL und TOFIAS, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 701.
[50] KUSHNER und HUBBARD, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 898.
[51] SHEDLOVSKY, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 46* (1946) 427.
[52] GODDARD, HARVA und JONES, *Trans. Faraday Soc. 49* (1953) 980 (No. 368).
[53] HOWELL und ROBINSON, *Proc. Roy. Soc. 155* (1936) 386.
[54] HARTLEY, *J. Chem. Soc. 1938*, 1968
[55] TARTAR und CADLE, *J. Physic. Chem. 43* (1939) 1173.
[56] WRIGHT, ABBOTT, SIVERTZ und TARTAR, *J. Amer. Chem. Soc. 61* (1939) 549.
[57] PAULING, *The Nature of the Chemical Bound*, Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1944, S. 160.
[58] FERRONI und GIOVAGNOLI, *Ann. Chim. 43* (1953) 259.
[59] HOBBS, *J. Physic. Coll. Chem. 55* (1951) 675.
[60] DOUGLAS, *Ann. Rep. Progr. Chem. 47* (1950) 82.
[61] HARTLEY, *Ann. Rep. Progr. Chem. 45* (1948) 33.
[62] LAWRENCE und MILLS, *Ann. Rep. Progr. Chem. 48* (1951) 80.
[63] BRADY, *J. Chem. Physics 19* (1951) 1547.
[64] NAKAGAKI, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 72* (1951) 113, 115, 801.
[65] THIELE, *Koll.-Z. 125* (1952) 31.
[66] PHILIPPOFF, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951 96, 147 No. 11
[67] WINSOR, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 391.
[68] VOLD, *J. Coll. Sci. 5* (1950) 506.
[69] VOLD, *Koll.-Z. 117* (1950) 48.
[70] JENTSI YANG und FOSTER, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 628.
[71] LANGE, *Koll.-Z. 121* (1951) 66.

abhängen und mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang stehen und daß man in Hinblick auf das Gleichgewicht zwischen Einzelionen und Micellen so rechnen kann, wie wenn die Micellen eine gesonderte Phase darstellten. Seit STAUFF[72] weiß man, theoretisch abgeleitet und experimentell bestätigt, daß innerhalb homologer Reihen von Paraffinsalzen (z. B. Na-Salze gesättigter Fettsäuren) der Logarithmus der kritischen Konzentration für die Micellenbildung C_k mit zunehmender Anzahl n_C der C-Atome in der Fettkette linear abnimmt. LANGE[73] untersuchte die Mischungsverhältnisse nach der Beziehung

$$\log C_K = -k_1 n_C + k_2$$

mit der CORRIN- und HARKINSschen Farbstoffmethode mit Pinacyanolbromid[74] für anionaktive und mit Eosin für kationaktive Verbindungen. Die gefundenen C_k-Werte waren:

C_{12}	8,1 10^{-3} mol/l
C_{14}	2,1 10^{-3} mol/l
C_{10}	0,54 10^{-3} mol/l
C_{18}	0,17 10^{-3} mol/l

Bei Mischungen von Homologen wird die C_k um so mehr herabgesetzt, je mehr die Hauptvalenzketten beider Komponenten variieren; bei $\bar{n}_C = 14$, das aus C_{12} und C_{16} besteht, beträgt C_k die Hälfte des Wertes von reinem C_{14}, bei $\bar{n}_C = 14$ aus $n_C\,C_{12}$ und $n_C\,C_{18}$ tritt ein Fünftel des Wertes von C_{14} auf. Daraus läßt sich auf thermodynamischer Grundlage eine Gleichung ableiten, deren Werte mit der Theorie übereinstimmen, wenn man den verschiedenen Dissoziationsgrad der Micellen berücksichtigt. Die längerkettige Komponente befindet sich angereichert in der Micelle, was die scheinbare C_k-Anomalie der C_k-Werte von Mischungen erklärt.

3. Grundlagen des Waschvorganges

An den bekannten, bereits von CHWALA[75] dargestellten Grundlagen des Wasch- und Reinigungsvorganges sind keine grundsätzlichen Änderungen eingetreten, wiewohl das Wissen um die daran beteiligten Einzeleffekte eine bedeutende Vertiefung erfahren hat. Unter den vielen zusammenfassenden Arbeiten seien lediglich die von KLING[76] – die zu den aufschlußreichsten gehört –, ferner von PANKHURST[77], KUSHNER[78] und LINDNER[79] genannt. Einen besonderen Platz nimmt die Monographie von REUMUTH[80] ein, da sie in anschaulicher Form mit den entsprechenden theoretischen Hinweisen den Waschvorgang mikrophotographisch darstellt. KLING[81] geht von der Ionogenität grenzflächenaktiver Moleküle aus, wenn er das elektrokinetische Potential (Zetapotential) anhand der Elektroosmose und Elektrophorese behandelt. Seit den ersten elektroosmotischen Messungen an Fasern in Wasser[82] und unter Einbeziehung von Surfactants[83–86] ist es erst vor kurzem gelungen, den Einfluß verschiedener Klassen von grenzflächenaktiven Verbindungen auf das Zetapotential verschiedener Fasern zu klären[87]. Danach verläuft die Stärke der Aufladung proportional mit dem hydrophoben Charakter der Faser und parallel mit der Adsorption der Surfactants. Die Aufladung von Schmutz wurde bereits früher vereinzelt behandelt[88–90]. Neuere systematische Untersuchungen[91] mit Ölen und verschiedenen Pigmenten[92] zeigen, daß anionaktive Kolloidelektrolyte die negative Ladung verstärken, nichtionogene die Ladung nicht wesentlich ändern und durch kationaktive Verbindungen eine Umkehr der Ladung des Modellschmutzes eintritt. Also ergibt sich für Fasern und Schmutz ein analoges Verhalten. Das stimmt mit den frühen Mitteilungen von GÖTTE[93] überein, der zeigen konnte, daß kationaktive Produkte den Schmutz auf der Faser fixieren. Daß die elektrischen Verhältnisse beim Waschvorgang eine große, aber nicht allein entscheidende Rolle spielen, beweisen die nichtionogenen Produkte, die in der Praxis eine erhebliche Waschwirkung ausüben, obwohl sie die Aufladung von Schmutz und Fasern nicht wesentlich beeinflussen. Über VAN DER WAALSsche und elektrostatische Kräfte teilt OVERBEEK[94] mit, daß beide distanzwirksam sind und sich die Aktionsradien definieren lassen. Zwischen makromolekularen Objekten lassen sich VAN DER WAALSsche Kräfte messen.

Über die Adsorption amphipathischer Moleküle an Grenzflächen berichten WEATHERBURN und BAILEY[95], daß die kationaktiven Produkte vor den nichtionogenen bevorzugt festgehalten werden, während bei den anionischen die Carboxylalkaliseifen[96] stärker als die synthetischen grenzflächenaktiven Verbindungen an Textilien adsorbiert werden. Primäre Alkylsulfate, deren kolloidchemische Eigenschaften GÖTTE[97] detailliert beschreibt, werden mit steigender Kohlenstoffatomzahl in

[72] STAUFF, *Z. physik. Chem., Abt. A, 183* (1939) 55.
[73] LANGE, *Koll.-Z. 131* (1953) 96.
[74] CORRIN und HARKINS, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 679.
[75] CHWALA, *Textilhilfsmittel*, Springer-Verlag, Wien 1939.
[76] KLING, *Angew. Chem. 62* (1950) 305.
[77] PANKHURST, *Roy. Inst. Chem. Lectures, Monographs and Rep. 1953*, No. 5, 21.
[78] KUSHNER, *Soap Chem. Spec. 30* (1954) No. 5, 50.
[79] LINDNER, *Seifen-Öle-Fette-Wachse 80* (1954) 73, 99, 125.
[80] REUMUTH, *Vom Schmutz und vom Waschen*, Econ-Verlag, Düsseldorf 1953.
[81] KLING, *Melliand Textilber. 36* (1955) 166.
[82] KARRER und SCHUBERT, *Helv. Chim. Acta 11* (1928) 221.
[83] HARRISON, *J. Soc. Dyers & Colourists 27* (1911) 279.
[84] BULL und GORTNER, *Physics 2* (1932) 21.
[85] NEALE und PETERS, *Trans. Faraday Soc. 42* (1946) 478.
[86] DOSCHER, *J. Coll. Sci. 5* (1950) 100.
[87] STACKELBERG, KLING, BENZEL und WILKE, *Koll.-Z. 135* (1954) 67.
[88] URBAIN und JENSEN, *J. Physic. Chem. 40* (1936) 821.
[89] POWNEY und WOOD, *Trans. Faraday Soc. 36* (1940) 420.
[90] POWNEY und ALEXANDER, *Canad. J. Chem. 30* (1950) 19.
[91] HEINDZE, Dissertation, Bonn 1950.
[92] KLING und LANGE, *Koll.-Z. 127* (1952) 19.
[93] GÖTTE, *Koll.-Z. 64* (1933) 222, 227, 331.
[94] OVERBEEK, *Ind. Chim. Belgiques 18* (1953) 239.
[95] WEATHERBURN und BAILEY, *Textile Res. J. 22* (1952) 797.
[96] WEATHERBURN, ROSE und BAILEY, *Canad. J. Res. Sect. F 27* (1949) 179.
[97] GÖTTE, *Fette u. Seifen 56* (1954) 583, 670.

der Hauptvalenzkette bevorzugt von den Textilfasern in der Reihenfolge steigender Aufnahmefähigkeit adsorbiert: Baumwolle, Viscose, Nylon, Acetatrcyon und Wolle. Durch Salzzusätze werden die Adsorptionskonzentrationen erwartungsgemäß erniedrigt. Mit der Kontaktzeit nimmt die Adsorption an Proteinfasern mehr zu als an Baumwolle[98]. Ältere Arbeiten[99-101] zeigen bereits, daß die Adsorption temperatur- und konzentrationsabhängig ist, wobei das Ausmaß auch von den basischen Gruppen in der Faser abhängig ist[102]. HARRIS[103] zeigt, daß Cellulosefasern anionaktive und nichtionische Verbindungen nicht bevorzugt adsorbieren und die adsorbierten Mengen weniger betragen, als zur Ausbildung einer molekularen Doppelschicht notwendig wäre, daß Wolle ganz andere Adsorptionsverhältnisse (stärkere) aufweist und Rückschlüsse auf den durch die Proteinfaser bedingten Adsorptionsmechanismus möglich sind, wobei er sich auf 24 Arbeiten bezieht. Die Ölsäureseife-Adsorption wird von GARDINER und SMITH[104] studiert, während HOPF und BURMEISTER[105] das Haftvermögen von Waschrohstoffen in Textilien durch Autoradiographien von mit radioaktiven Isotopen versehenen grenzflächenaktiven Molekülen messen. Diese sind jedoch nicht einfach interpretierbar, da das Kation (Na^*) als Isotop eingebaut wurde, obwohl die Reihenfolge der Adsorptionsstärke jener mit klassischen Methoden festgestellten entspricht.

Waschkraft und oberflächenaktive Eigenschaften[106], thermodynamische Grundlagen und ihre Anwendung für das Waschen[107] sowie die Kinetik der Grenzflächenaktivität[108] wurden neuerdings behandelt. STEVENSON[109-111] zeigt in Fortsetzung der klassischen Arbeiten von ADAM mikroskopische Studien mit dreihundertfacher Vergrößerung durch photographische Methodik, den Mechanismus der Bildung von ablösbaren flüssigen Schmutzteilchen, den Eintritt von Wasser in die Faserhohlräume, die Bildung sekundärer Tropfenformationen auf der Faser und die Bildung von Komplexen zwischen semipolaren Schmutzsorten und grenzflächenaktiven Molekülen.

Kolloidale und grenzflächenaktive Phänomene mit über 700 neueren Literaturstellen behandelt BROUGHTON[112], die theoretischen Aspekte des Waschprozesses CURPHEY[113], GÖTTE[114] mit 94 Schrifttumshinweisen, VALLEE[115] und SARIBAN[116]. Zu diesem Schrifttum sind auch Monographien zu zählen[117-122], die sich mit der Grenzflächenaktivität im allgemeinen und ihrer Theorie im besonderen befassen.

II. Synthesen und Sulfonierungsverfahren

Nach der Patentliteratur wurden tausende grenzflächenaktive Verbindungen hergestellt, doch sind diese Angaben großteils nur von geringem Wert, so daß auf ihre Darstellung hier verzichtet wird. In der Praxis kommen, außer den kationaktiven Verbindungen wegen ihrer biologischen Wirksamkeit, nur die sechs wiederholt genannten Hauptgruppen zur Anwendung. Neue Synthesen beziehen sich vor allem auf Modifikationen an sich bekannter Gruppen, die entweder anwendungstechnisch oder im Herstellungsverfahren Vorteile bieten sollen.

Feste Nonionics erhält man durch gemeinsame Kondensation von Äthylen- und Propylenoxyd mit aktiven hydrophoben Trägersubstanzen, wie bei den Pluronics[123] der Wyandotte Chemical Company, die von VAUGHN und Mitarbeitern[124-127] beschrieben wurden. Theoretisches Interesse bieten die Synthesen von sulfatierten N-Alkyl-D-Gluconamiden[128], amphipathische Phosphorverbindungen[129, 130], Alkylarylsulfopropinate[131] und die biologisch wirksamen Ampholytseifen der Tego-Typen[132]. Grenzflächenaktive Verbindungen unbestimmter Konstitution erhält man durch Sulfonieren von Olivenöl[133], auf Basis verschiedener Fettsäuren[134], aus Ricinusöl[135];

[98] FESSLER, Vortrag vor dem D-12-Komitee der A.S.T.M. 1951.
[99] LEHNER, *Amer. Dyestuff. Rep. 22* (1933) 13, 21.
[100] NEVILLE und JEANSON, *J. Physic. Chem. 37* (1933) 1001.
[101] SELCK, *Melliand Textilber. 15* (1934) 21.
[102] AICKIN, Dissertation, Dresden 1935.
[103] HARRIS, *Textile Res. J. 18* (1948) 669.
[104] GARDINER und SMITH, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 26* (1949) 194.
[105] HOPF und BURMEISTER, *Fette u. Seifen 55* (1953) 178.
[106] BURICK, *J. Coll. Sci. 8* (1953) 520.
[107] BARUËL, *Acta Chem. Scand. 7* (1953) 813.
[108] LANGE, *Koll.-Z. 136* (1954) 136.
[109] STEVENSON, *J. Textile Inst. 42* (1951) 194.
[110] STEVENSON, *J. Textile Inst. 43* (1952) 112.
[111] STEVENSON, *J. Textile Inst. 44* (1953) 12.
[112] BROUGHTON, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 922.
[113] CURPHEY, *Chem. Products Chem. News 15* (1952) 291.
[114] GÖTTE, *J. Coll. Sci. 4* (1949) 459.
[115] VALLEE, *Efficience Textile 5* (1950) 11.
[116] SARIBAN, *Meded. Vlaamse Chem. Veren. 13* (1951) 49.
[117] ALEXANDER und JOHNSON, *Colloid Science*, Vol. II, Oxford University Press, London 1949.
[118] SCHWARTZ und PERRY, *Surface Active Agents*, Interscience Publishers, Inc., New York 1949.
[119] MCBAIN, in *Colloid Chemistry*, Band V, herausgegeben von ALEXANDER, Reinhold Publishing Corp., New York 1944.
[120] HARTLEY, *Solutions of Paraffin-Chain Salts*, Herman & Cie, Paris 1936.
[121] HARKINS, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold Publishing Corp., New York 1952.
[122] KOPACZEWSKI, *Les Détersifs*, Masson & Cie, Paris 1952.
[123] Anon. in *Chem. Rdsch. 7* (1954) No. 24.
[124] SUTER und KRAMER, *Soap Sanit. Chemicals 27* (1951) No. 8.
[125] VAUGHN, SUTER, LUNSTED und KRAMER, *Properties of Some Newly Developed Nonionic Detergents*, Vortrag in San Francisco vor der American Oil Chemists Society, 1950.
[126] PACIFICO, LUNSTED und VAUGHN, *Soap Sanit. Chemicals 26* (1950) No. 10.
[127] VAUGHN, JACKSON und LUNSTED, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 29* (1952) 240.
[128] MEHLTRETTER, FURRY, MELLIES und RANKIN, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 29* (1952) 202.
[129] YUTAKA TSUNODA, *J. Soc. Org. Synthet. Chem. Japan 11* (1953) 105.
[130] Anon. in *Melliand Textilber. 32* (1951) 713.
[131] LINFIELD und EATON, *Ind. Eng. Chem. 44* (1952) 314.
[132] BENK, *Seifen-Öle-Fette-Wachse 79* (1953) 228.
[133] GOMEZ, HERRERA und GUZMAN, *An. Real. Soc. Espan. Fisica Quim.*, Ser. B. *50* (1954) 111.
[134] FORD, *Leather Manufacturer 71* (1954) No. 3, 18.
[135] KOMORI, SAKAKIBARA und TAKAHA SHI, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 57* (1954) 83.

Propanololeat[136], verschiedene Fettderivate[137], sulfonierte Fettamide[138], Dinatrium-α-Sulfopalmitat[139], Monopolöle[140], Natriumfettsäure-N-methyl-sulfonate[141] und Reaktionsprodukte aus Talg[142] werden auch neuerdings hergestellt und als Surfactants vorgeschlagen.

Fettalkohole oder ihre Sulfate wurden aus Baumwollsamenöl[143], Talg[144, 145], Fetten[146], durch Hydrierung von Triglyceriden[147], aus 9,10-Dichloroctadecylsulfaten[148], Fettsäuren[149], aus Pottwaltran[150] hergestellt, und durch Bouveaultsche Reduktion werden höhere Homologe erhalten[151]. Moderne Darstellungsmethoden beschreiben Martens[152] und Tirtsoo[153], die Produktionsmethoden Grillitsch[154]; Fettalkohole können mit Natriumcyanid gemeinsam erzeugt werden[155]. Die Sulfonation höherer Fettalkohole wird neuerdings in Japan studiert[156], die Kennzahlen reiner Fettalkohole ermittelt[157]. Über die Hochdruckhydrierung zur Fettalkoholsynthese berichtet Haefeli[158] und über ihre Herstellung, Qualität und Entwicklung Schon[159], Kulkarni[160] und Boido[161]. Die Literatur über die Darstellung von grenzflächenaktiven Verbindungen aus Erdölderivaten, besonders jener auf Basis von Alkylarylsulfonaten, ist sehr groß. Wichtige Arbeiten stammen von Martens[162], Mellier[163], Manneck[164], Sharrah und Feighner[165].

Die Synthese waschaktiver Substanzen wird ferner nach folgenden Gesichtspunkten behandelt: französische Synthesen aus Petrol[166], Petrolchemie für Waschmittelsynthesen[167], Produktionsverfahren[168], Rohmaterialien[169], Syntheseverfahren bei der Herstellung waschaktiver Stoffe[170], Synthese im Dienst der Waschmittelindustrie[171], Waschmittel aus Petroleum[172–174]. Kontinuierliche Verfahren bei der Herstellung synthetischer Waschgrundstoffe beschreibt der Verfasser[175] sowie den Zusammenhang zwischen Erdölchemie und synthetischen Waschmitteln[176]. Die Sulfonierungs- bzw. Sulfatierungsverfahren werden vielfach separat behandelt, so z. B. die gemeinsame von Alkylbenzol und Fettalkohol durch japanische Forscher[177], die kontinuierliche Sulfonierung durch den Verfasser[178], die mit Schwefeltrioxyd von Gerhart und Popovac[179]. Über Sulfonieren und Sulfatieren unterrichten ferner Gilbert und Jones[180], mit flüssigem Schwefeltrioxyd eine anonyme Stelle[181], über Syndets-Pilot-Plants die Firma Pfaudler & Co.[182]. Einen Beweis für die α-Sulfonierung bei der Behandlung von Palmitinsäure mit SO_3 bringen Weil und Mitarbeiter[183]. Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit der Schwefelsäureeinwirkung auf Ricinusöl[184], mit der Veresterung von Fettalkoholen mittels Sulfaminsäure[185], der Sulfonierung von Fettsäuren[186], den allgemeinen Verfahrensgrundlagen[187] und Oleylsulfaten verschiedener Konstitution[188].

III. Analytik und Gebrauchswertbestimmung

In dieser Beziehung befindet sich die Waschmittelchemie in ungleich schwierigeren Verhältnissen als andere chemische Industriezweige, da die Erarbeitung von Normmethoden, soweit sie nicht gewisse Zweige der Carboxylalkaliseifen betrifft, erst seit kurzem intensiv eingesetzt hat und sich das Gebiet anwendungstechnisch so in Fluß befindet, daß die Aufstellung verbindlicher Analysenvorschriften noch geraume Zeit dauern

[136] Masumi Saito und Minoru Imoto, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55* (1952) 22.
[137] Spada und Gavioli, *Farmaco* (Pavia) *7* (1952) 441.
[138] Paquet, *J. Rech. Centre Nat. Rech. Sci. Labs. Bellevue* (Paris) *1950*, 169.
[139] Stirton, Weil, Stawitzke und James, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 31* (1954) 579.
[140] Griffiths, *Dyer Textile Printer, Bleacher, Finisher 106* (1951) 875.
[141] Tokuzô Yoshizaki, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55* (1952) 296, 352, *54* (1951) 415.
[142] Anon. in *Chem. Week 7* (1954) No. 2, 70, 73, 75.
[143] Bahi el Din Aly Gebril, *Oil & Soap* (Egypt) *2* (1954) 44.
[144] Osipon, Marra, Snell und Snell, *Ind. Eng. Chem. 1955*, 492.
[145] Weil, Stirton und Bistline, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 31* (1954) 444.
[146] Wilson, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 31* (1954) 564.
[147] Swicklik, Hollingsworth und Daubert, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 32* (1955) 69.
[148] Weil, Stirton und Maurer, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 32* (1955) 148.
[149] Adar, *Riv. Ital. Essence, Profumi Piante Officin. 35* (1953) 204
[150] Rabinowitsch und Skriptschenko, Масłобойно-Жировая Промышленность *(Öl- u. Fett-Ind.) 18* (1953) No. 7, 18.
[151] Shinroku Masuyama, *J. Agr. Chem. Soc. Japan 26* (1952) 524.
[152] Martens, *Seifen-Öle-Fette-Wachse 78* (1952) 601, 629, *79* (1953) 49, 78.
[153] Tirtsoo, *Petroleum Refiner 31* (1952) No. 3, 142.
[154] Grillitsch, *Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs. 5* (1951) 91.
[155] Barrett, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 1114.
[156] Saburô Komori, Seizaburô Savakibara und Kazuo Nambu, *J. Oil Chem. Soc. Japan 1* (1952) 73.
[157] Schon, *Soap, Perfum. Cosmet. 25* (1952) 65.
[158] Haefeli, *Chimia 7* (1953) 255.
[159] Schon, *Soap, Perfum. Cosmet. 26* (1953) 676.
[160] Kulkarni, *Bombay Technologist 2* (1952) 37.
[161] Boido, *Int. Perfumer 3* (1953) 51.
[162] Martens, *Seifen-Öle-Fette-Wachse 80* (1954) 517.
[163] Mellier, *Oléagineux 9* (1954) 167.
[164] Manneck, *Seifen-Öle-Fette-Wachse 80* (1954) 937, 469.
[165] Sharrah und Feighner, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 248.
[166] Inskeep und Mussard, *Ind. Eng. Chem. 47* (1955) 2.
[167] Snell und Snell, *Petroleum Eng. 26* (13) (1954) C-7 bis C-10.
[168] Flett, *Soap Sanit. Chemicals 28* (1952) No. 3, 36.
[169] Bramston-Cook, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 29* (1952) 554.
[170] Hagge, *Fette u. Seifen 52* (1950) 165.
[171] Schwen, *Angew. Chem. 19* (1947) 72.
[172] Weil, *Petroleum Refiner 27* (1948) 261.
[173] Stüpel, *Chem. Pharmac. Techniek 6* (1951) 263.
[174] Sherwood, *Erdöl u. Kohle 6* (1953) 551.
[175] Stüpel, *Fette u. Seifen 54* (1952) 455.
[176] Stüpel, *Erdöl u. Kohle 4* (1951) 687.
[177] Kazuo Fukuzumi, Masateru Mizuta und Yoshiyuki Yoyama, *Res. Rep. Nagoya, Ind. Sci. Res. Inst. 7* (1954) 36.
[178] Stüpel, *Angew. Chem. 63* (1951) 461.
[179] Gerhart und Popovac, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 31* (1954) 200.
[180] Gilbert und Jones, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1895.
[181] Anon. in *Chem. Eng. 61* (1954) 8.
[182] Pfaudler & Co., *Soap Sanit. Chemicals 30* (1954) No. 8, 97.
[183] Weil, Witnauer und Stirton, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 2526.
[184] Burton und Byrne, *J. Soc. Leather Trades' Chemists 37* (1953) 321, 343.
[185] Komori, *J. Oil Chem. Soc. Japan 1* (1951) 73.
[186] Mehta, Rao und Rao, *J. Indian Chem. Soc., Ind. News Edit. 15* (1952) 111.
[187] Paulson, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 29* (1952) 556.
[188] Masao Niino, Hikaru Konishi, Susuma Fujita und Hiroshi Watanabe, *J. Oil Chem. Soc. Japan 2* (1953) 11.

wird[189]. Bekannte Methodensammlungen stammen von der American Society Testing Materials, der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft[190] und sind in der wichtigen Monographie von HARRIS[191] enthalten.

1. Identifizierung waschaktiver Substanzen

Diese geschieht grundsätzlich durch Abtrennen der Begleitstoffe und Anwendung eines Analysenganges, wie es WURZSCHMITT in seinem Buch beschreibt[192]. Analysengänge, wie der von VAN DER HOEVE[193], KORTLAND und DAMMERS[194], GILBY und HODGSON[195], NEVISON[196] und MARCONI[197] zeigen die Möglichkeiten, die prinzipiell auf der einfachen Untersuchungsmethodik von LINSENMEYER[198] beruhen. HINTERMAIER[199] verwendet in einem gut ausgearbeiteten Arbeitsgang die Trennung nach dem ionischen Verhalten, die Beurteilung bei der Verkohlung und bekannte Farb- und Lösungsproben für die gruppenweise Unterteilung, wobei die Verseifbarkeit der anionaktiven Verbindungen und deren Fällbarkeit in verschiedenem *p*H-Bereich sowie das Schaumverhalten zur engeren Trennung dienen. Aus der Elementaranalyse und der Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Alkalibilanz lassen sich zusammen mit qualitativen Einzeluntersuchungen Schlüsse auf die Konstitution ziehen[200]. Durch Farb- und Fällungsreaktionen werden die Ionentypen unterschieden, wobei Methylenblau[201], Thymolblau[202] und Dichlorfluorescein[203] als Reagenzien auf anionaktive Produkte dienen. Neben zahlreichen chemischen Einzelreaktionen werden physikalische Methoden zur Identifizierung herangezogen, wie Infrarotspektroskopie[204] und Chromatographie[205].

2. Quantitative Bestimmung waschaktiver Substanzen

In zusammenfassender Form zitiert STÜPEL[206] 61 Arbeiten darüber. Die bekannten auf Säurespaltung und Bestimmung des wasserunlöslichen Restes beruhenden Methoden versagen bei vielen grenzflächenaktiven Substanzen. Immer zum Ziel führen die Modifikationen der gravimetrischen Bestimmung durch Extraktion, doch sind diese manchmal sehr zeitraubend. Anionaktive Substanzen werden neuerdings mit bestem Erfolg durch Titration mit einer kationaktiven Substanz und entsprechenden Farbindikatoren bestimmt. Mit Benzidin arbeiten bereits KLING und PUESCHEL[207], die sogenannte Methylenblau- (nach dem Indikator) oder Cetavlon- (nach der kationaktiven Substanz) Methode wurde vielfach variiert[208–210]. Die von STÜPEL und v. SEGESSER ausgearbeitete *p*-Toluidinmethode beruht auf der Löslichkeit des Komplexes von *p*-Toluidin mit anionaktiven Kolloidelektrolyten in organischen Medien und der Zerstörung des Komplexes mit Natronlauge, deren Überschuß durch *o*-Kresolsulfophtalein als Indikator angezeigt wird[211, 212]. Diese Titrationsmethode wurde von MANNECK[213] und WICKBOLD[214] angewandt und modifiziert und in Japan zur Halbmikromethode ausgebaut[215]. Unter den zahlreichen Vorschlägen, die verschiedene Anwendungsbedeutung gewonnen haben, sind als Beispiele zu nennen: Fällung mit Trypaflavin[216], Basenaustauschverfahren[217], Polarographie[218], Phosphorsäuremolybdattitration[219] und Reaktion mit Kaliumferrocyanwasserstoffsäure[220] für Nonionics, Fluoreszenzbestimmung[221] und andere. TSCHOEGL[222] zitiert allein für Untersuchungsmethoden der Syndets 141 Arbeiten, worunter allerdings außer der qualitativen und quantitativen Analytik grenzflächenaktiver Verbindungen auch manche jener Untersuchungen Aufnahme finden, die sich mit produktions- und anwendungstechnischen Fragen beschäftigen. Dadurch wird die Aufgabe der Analytik vervielfacht, wiewohl bereits die Gegenwart mehrerer amphipathischer Substanzen in einer Probe die Analytik vor schwierige Probleme stellt, deren Lösung nur durch Anwendung verschiedener Methoden und Hilfsmittel sowie durch große praktische Erfahrung einige Aussichten auf Erfolg bietet.

[189] STÜPEL, *Seifen-Öle-Fette-Wachse 79* (1952) 1.

[190] DGF, *Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1950.

[191] HARRIS, *Detergency Evaluation and Testing*, Interscience Publishers, Inc., New York 1954.

[192] WURZSCHMITT, *Systematik und qualitative Untersuchung capillaraktiver Substanzen*, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg, Bergmann, München 1950.

[193] VAN DER HOEVE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 67* (1948) 649.

[194] KORTLAND und DAMMERS, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 32* (1955) 58; *Chem. Weekbl. 49* (1953) 341.

[195] GILBY und HODGSON, *Fibre e Colori 2* (1952) 175; *Manufact. Chemist 21* (1950) 371.

[196] NEVISON, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 29* (1952) 576.

[197] MARCONI, *Chimica* (Milano) *6* (1951) 251.

[198] LINSENMEYER, *Melliand Textilber. 21* (1940) 468.

[199] HINTERMAIER, *Die qualitative Ermittlung des organischen Gehaltes in Waschmitteln*, vorgetragen am I. Weltkongreß für Waschmittelchemie am 31. August 1954 in Paris.

[200] WURZSCHMITT, *Chem.-Ztg. 74* (1950) 16.

[201] WEATHERBURN, *Canad. Textile J. 71* (1954) No. 16, 45.

[202] PETER, *Fette u. Seifen 56* (1954) 997.

[203] IWASENKO, *J. Ass. Off. Agric. Chemists 35* (1953) 1165.

[204] SADTLER, *ASTM-Bulletin 190* (1953) 51.

[205] BLANDIN und DESALME, *Bull. Mens. Inf. ITERG 8* (1954) 69.

[206] STÜPEL, *Chem.-Ztg. 76* (1952) 252.

[207] KLING und PUESCHEL, *Melliand Textilber. 15* (1934) 21.

[208] EPTON, *Trans. Faraday Soc. 44* (1948) 226; *Nature* (London) *160* (1949) 795.

[209] BARR, OLIVER und STUBBINGS, *J. Soc. Chem. Ind. 67* (1948) 45.

[210] WEATHERBURN, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 28* (1951) 233.

[211] STÜPEL und v. SEGESSER, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 1362; *Fette u. Seifen 53* (1951) 260, 327.

[212] STÜPEL, *Seifen-Industrie-Kalender 1952*, 61; *Fette u. Seifen 55* (1953) 297; *57* (1955) 344.

[213] MANNECK, *Seifen-Öle-Fette-Wachse 78* (1952) 143.

[214] WICKBOLD, *Fette u. Seifen 54* (1952) 394, *57* (1955) 164.

[215] KIMURA und YANO, *Über die Halbmikro-titrimetrische Bestimmung anionaktiver Stoffe mittels der p-Toluidinmethode*, Vortrag an der Tagung der Deutschen Gesellschaft ür Fettwissenschaft am 28. Oktober 1954 in Hannover.

[216] HINTERMAIER, *Fette u. Seifen 52* (1950) 689.

[217] NEU, *Fette u. Seifen 52* (1950) 349.

[218] SCHUETZ, Vortrag im chemisch-technischen Arbeitsausschuß der deutschen Waschmittel- und Seifenindustrie, 1944.

[219] OLIVER und PRESTON, *Nature* (London) *164* (1949) 242.

[220] SCHÖNFELDT, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 32* (1955) 77.

[221] KLEVENS, *Anal. Chem. 22* (1950) 1141.

[222] TSCHOEGL, *Rev. Pure Appl. Chem.* (Australia) *4* (1954) 171.

3. *Gebrauchswertbestimmungen*

Durch die Imponderabilitäten, die den Gebrauchswert von Massenartikeln, wie Wasch- und Reinigungsmitteln, beeinflussen, verwischen sich die Grenzen naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden. In jedem Einzelfall müssen zuerst die praktischen Anforderungen eruiert und diesen entsprechend Laboratoriumsmethoden ausgearbeitet werden. Es herrschen daher Methoden vor, die in einer verkleinerten Nachbildung der Praxis unter determinierten Bedingungen bestehen.

Die *Waschkraft* wird an künstlich beschmutztem Testtextil in Laboratoriumswaschmaschinen durch Ermittlung des Weißegrades vor und nach der Behandlung bestimmt. Schon die Auswahl der Schmutzsorten bietet Schwierigkeiten[223]. Die Kontroverse, ob aus vielen Komponenten zusammengesetzte, schwer herstell- und standardisierbare Schmutzsorten oder einfache, meist eine fettige und pigmentartige Komponente enthaltende künstliche Beschmutzungen angewandt werden sollten, wurde zugunsten der einfacheren, reproduzierbaren Schmutzsorten entschieden. Dabei erscheint es wünschenswert, daß mehrere der wichtigsten Standard-Schmutz-Testgewebe mit dem zu prüfenden Substrat gewaschen und die Ergebnisse, statistisch ausgewertet, in Kurvenform dargestellt werden[224-228]. Als Laborwaschmaschinen werden Apparate verschiedener mechanischer Wirkungsweise vorgeschlagen und vom Becherglas bis zur elektronisch gesteuerten Vielfachwaschmaschine beschrieben[226, 228-236], worüber Manneck[237] ausführlich referiert.

Die Feststellung des Waschеffektes erfolgt fast ausschließlich durch Reflexionsmessung am Testtextil, wobei die angewandten Instrumente und Methoden einen gewissen, aber nicht entscheidenden Einfluß auf das Ergebnis haben[229, 238-244]. Die Angabe der Waschkraft, die nach den Schweizer Analysenvorschriften[245] als Differenz des Weißgehaltes vor und nach dem Waschen noch immer gebräuchlich ist, wird in allen neueren Arbeiten vorteilhaft durch den Waschkraftquotienten ersetzt[228, 236, 244, 246-251].

Schaumkraft wird durch Messung des entstandenen Schaumvolumens, seiner Beständigkeit mit der Zeit und unter Belastung durch Beschmutzung gemessen. Die Aufschäummethoden studiert Machemer[252], da sie von den Apparaten sehr abhängig sind. Eine Arbeit von Kaufmann[253] beschreibt einen Vibrationszerschäumer und zeigt eine Systematik der Schaumbestimmungsmethoden[254-260].

Reinigung glatter Oberflächen (Abwaschvermögen). Die Reinigung glatter Oberflächen stellt besonders große Anforderungen an die Gebrauchswertbestimmung, da sowohl die Beschmutzungsarten als auch die Trägermedien noch größere Varietät aufweisen, als sie bei den beschmutzten Textilien bekannt ist. Vom praktischen Standpunkt unterscheidet man nach Stüpel und v. Segesser[261] die industrielle Reinigung, die von Harris[191] eingehend beschrieben wurde und wofür dieser Autor allein für die Aluminiumreinigung 209 Arbeiten zitiert[262] und die Methoden, die den Abwascheffekt (Geschirrspülen im Haushalt) erfassen sollen. Baumgartner[263], beschreibt ein Verfahren, bei dem fettbeschmutzte Glasplatten in die zu untersuchende Flotte getaucht werden und der Entfettungseffekt gravimetrisch bestimmt wird. Für mechanische Abwaschmaschinen wurden ebenfalls Teste ausgearbeitet[264, 265]. In der Praxis weit verbreitet und vom Verfasser eingehend beschrieben[261] ist der sogenannte Tellertest. Dabei werden Teller, die mit be-

[223] Götte, *Melliand Textilber. 24* (1953) 754; *25* (1954) 534.
[224] Harris und Brown, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 27* (1950) 564.
[225] Vaughn und Smith, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 25* (1940) 44.
[226] Lambert und Sanders, *Ind. Eng. Chem. 42* (1950) 1388.
[227] Vaughn und Suter, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 27* (1950) 249.
[228] Machemer, *Fette u. Seifen 53* (1951) 35.
[229] Mendrzyk und Riepe, *Wäscherei-Technik u. Chem. 1954*, 257, 312, 378, 529, 642.
[230] Carrière, *Fette u. Seifen 55* (1953) 448.
[231] Frederking, Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit, RKW-Veröffentlichung Nr. 96: *Leistungsprüfung von Waschmaschinen, Waschverfahren, Waschmitteln*, Berlin NW 7, Vertrieb VDI-Verlag 1934.
[232] Stüpel und v. Segesser, *Soap, Perfum. Cosmet. 24* (1951) 558.
[233] Peukert, *Fette u. Seifen 54* (1952) 453.
[234] Bacon und Smith, *Ind. Eng. Chem. 40* (1948) 2361.
[235] Nutting, *Amer. Dyestuff Rep. 39* (1950) 260.
[236] Wollner und Freeman, *Amer. Dyestuff Rep. 40* (1951) 693.
[237] Manneck, *Seifen-Öle-Fette-Wachse 79* (1953) 594, *80* (1954) 583, *81* (1955) Nr. 10 u. 11 vom Mai.
[238] Machemer, *Fette u. Seifen 54* (1952) 324.
[239] Hunter, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 25* (1940) 581.
[240] Sinner, *Wäscherei-Technik u. Chem. 8* (1951) 9.
[241] Sinner, *Fette u. Seifen 51* (1944) 369.
[242] Walter, *Fette u. Seifen 53* (1951) 322.
[243] Memmendinger und Lambert, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 30* (1953) 163.
[244] Neu, *Fette u. Seifen 54* (1952) 636.
[245] *Seifen und Waschmittel; Definitionen, Untersuchungsmethoden und Anforderungen*, herausgegeben von der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Verlag Huber, Bern 1944, S. 63. Befindet sich in Neubearbeitung.
[246] Thomson, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 26* (1949) 509.
[247] Snell, Snell und Reich, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 27* (1950) 62.
[248] Furry und O'Brien, *Amer. Dyestuff Rep. 41* (1952) 763, 861.
[249] Furry, Lendon und Aler, *Amer. Dyestuff Rep. 39* (1950) 209, *37* (1948) 751.
[250] Barker und Kern, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 27* (1950) 113.
[251] Woodhead, Vitale und Frantz, *Oil & Soap 21* (1944) 333.
[252] Machemer, Griess und Mugele, *Fette u. Seifen 54* (1952) 769.
[253] Kaufmann, Baltes und Duddek, *Fette u. Seifen 56* (1954) 596.
[254] Noll, *Seifensieder-Ztg. 73* (1947) 41.
[255] Schlachter und Dierkes, *Fette u. Seifen 53* (1951) 207.
[256] Sinner, Vortrag anläßlich der Sitzung des chemisch-technischen Arbeitsausschusses des Verbandes der Deutschen Seifenfabrikanten und der Fachgruppen VI und VII der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft in Rothenburg ob der Tauber am 24./25. November 1949.
[257] Götte, *Melliand Textilber. 32* (1951) 210.
[258] Merrill und Moffett, *Oil & Soap 21* (1944) 170.
[259] Clark und Ross, *Ind. Eng. Chem. 32* (1940) 1594.
[260] Götte, *Melliand Textilber. 29* (1948) 65, 105.
[261] Stüpel und v. Segesser, *Seifen-Öle-Fette-Wachse 80* (1954) 686.
[262] Harris, *Metal Cleaning Bibliographical Abstracts*, Special Technical Publication No. 90, A, ASTM, 1950.
[263] Baumgartner, *Seifen-Öle-Fette-Wachse 79* (1953) 124, 488, 514, 540, 568, 597, 622, 645.
[264] Tylor, *Soap Sanit. Chemicals 26* (1950) No. 12, 37, 90.
[265] Fineman, *Soap Sanit. Chemicals 29* (1950) No. 2, 46, No. 3, 50; *ASTM-Bulletin 192* (1953) 49.

stimmten Mengen Fett beschmutzt wurden, unter weitgehend determinierten Bedingungen in einer zu prüfenden Flotte, die maximal aufgeschäumt ist, abgewaschen. Die Zahl der Teller, die das Zusammenbrechen des Schaumes bewirkt, ist das Maß für den Abwascheffekt.

Aviviervermögen. Durch das Waschen wird der «Griff» der Faser beeinflußt. Er soll nicht rauh und strohig sein, wie man es besonders bei stark entfetteter Schafwolle kennt. Die Untersuchungen beruhen, außer auf der subjektiven Feststellung, auf verschiedenen physikalischen Prüfmethoden[266-268] aus denen MACHEMER[269] die Gleitwinkelmethode entwickelt hat. Diese beruht darauf, daß ein Holzklotz bei um so weniger geneigtem Winkel von dem zu prüfenden Textil abgleitet, je besser dieses aviviert ist.

Bleichkraft. Im allgemeinen geht man analog der Waschkraftbestimmung vor und verwendet ein mit bleichbarem Farbstoff (z. B. Immedialschwarz) gefärbtes Textil[270], wie es die EMPA liefert. GOTTSCHALDT[271] verwendet Teeanschmutzung, GRUEL[272] natürlich befleckles Textil, wobei die statistische Auswertung angewandt wird. Wichtig ist, daß die künstliche Befleckung ein Redoxpotential aufweist, das dem Durchschnitt der praktisch vorkommenden Befleckungen entspricht.

Schmutztragevermögen. Dieses wurde früher mit Schutzkolloidwirkung verglichen und verwechselt, später mit Dispergier- und Suspendiervermögen identisch gesetzt[273-276]. Durch gemeinsames Waschen von beschmutztem und unbeschmutztem Textil glaubt man durch optische Differenzausmessung zum Ziel zu gelangen[277,278], was durch STÜPEL und v. SEGESSER[270, 280] widerlegt werden konnte, da nach diesem Prinzip ein sehr schwach waschendes Produkt die beste Aussicht auf gute Wertung der Schmutztrageeigenschaften hätte. Auch das Maß der Flottentrübung sagt darüber nichts aus. Nur das Waschen vom Weißtextil zusammen mit Schmutz gibt ein praxisnahes Bild des Schmutztragevermögens. Dieses Prinzip wurde von VIERTEL[281], BARTHOLOMÉ[282] und nach alliierten Berichten[283] auch von der IG benützt, ehe es vom Verfasser im Detail zu einer reproduzierbaren Methode ausgebaut wurde[284].

Reaktion mit dem Textil. Die Feststellung von Textilschäden ist Aufgabe der Textilforschung. Für die Waschmittelprüfung werden Mehrfachwäschen (10- bis 100mal) herangezogen und an dem entsprechend behandelten Textil die Reißfestigkeit, der Polymerisationsgrad (bzw. Depolymerisationsgrad) der Celluloseketle durch Viskositätsmessung mittels der Cuproxammethode nach JAAG[285], die Falzzahl und aus verschiedenen Größen der Schädigungsfaktor bestimmt. Zu den Reaktionen mit dem Textil ist im physikalischen Sinn auch der Aschegehalt bzw. die Inkrustierung der Fasern zu zählen, der durch Veraschen von wiederholt gewaschenem Textil ermittelt wird.

IV. Probleme und Lösungen

Die Entwicklung des Waschens in mehr technischer Hinsicht und die dabei auftretende Probleme zeigt UHL[286]. In bezug auf Syndets handelt eine Reihe von Beiträgen in einer amerikanischen Zeitschrift[287-295] über die neuesten Probleme und Entwicklungen. Wir betrachten diese ohne eindeutige Gliederung nach einem bestimmten Gesichtspunkt:

1. Schmutztragevermögen wurde den Synthetika abgesprochen. Das stimmt nicht, und viele andere Autoren außer dem Verfasser[284, 296] konnten zeigen, daß z. B. manche nichtionische Synthetika, aber auch langkettige primäre Alkylsulfate bessere Resorptionsverhinderung für Schmutz verleihen als Seife.

2. Wirkung von Carboxymethylcellulose. Diese ist als Schmutzträger seit längerem bekannt und wird aus diesem Grund in Syndets, deren waschaktive Substanz, z. B. Alkylbenzolsulfonat, über kein gutes Schmutztragevermögen verfügt, inkorporiert. Der Wirkungsmechanismus wurde bisher im allgemeinen durch Adsorption auf der Faser und erhöhte elektrische Aufladung derselben aufgefaßt, wodurch Schmutz, der von Kolloidelektrolyten und Micellkolloiden umgeben und dadurch selber elek-

[266] ABBOT, *Textile Manuf. 12* (1951) 618; *Textil-Praxis 7* (1952) 472.
[267] MÖNCH, *Textil-Praxis 4* (1949) 178.
[268] SCHIEFER, *Textil-Rdsch. 6* (1951) 454.
[269] MACHEMER, GRIESS und MUGELE, *Fette u. Seifen 54* (1952) 766.
[270] STÜPEL, *Seifen-Industrie-Kalender 57* (1954).
[271] GOTTSCHALDT, *Über Sauerstoffbilanzen bei Waschversuchen mit selbsttätigen Waschmitteln*, Vortrag anläßlich der 25. Tagung des chemisch-technischen Arbeitsausschusses des Verbandes der Deutschen Seifenfabrikanten und der 10. Sitzung der Ausschüsse VI und VII der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft am 24./25. April 1952 in Rothenburg ob der Tauber.
[272] GRUEL, *Bulletin Mens. Inf. ITERG 7* (1953) 186.
[273] LINDNER, *Fette u. Seifen 43* (1936) 214, 253, 44 (1937) 47; *Seifensieder-Ztg. 72* (1946) 175; *Melliand Textilber. 31* (1950) 58; *Fette u. Seifen 53* (1951) 213.
[274] SNELL, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 26* (1949) 68, 98, 338; *Chem. Ind. 1949*, 539.
[275] GREINER und VOLD, *J. Physic. Coll. Chem. 53* (1949) 67.
[276] MERRILL und GETTY, *J. Physic. Coll. Chem. 54* (1950) 489; *Ind. Eng. Chem. 42* (1950) 856.
[277] VOSS, *Melliand Textilber. 30* (1949) 197.
[278] GRIESINGER und NEVISON, *J. Amer. Oil Chem. Soc. 27* (1950) 96.
[279] v. SEGESSER und STÜPEL, *Textil-Rdsch. 7* (1952) 93.
[280] STÜPEL, *Fette u. Seifen 54* (1952) 143.
[281] VIERTEL, *Melliand Textilber. 28* (1947) 345.
[282] BARTHOLOMÉ und BUSCHMANN, *Melliand Textilber. 30* (1949) 249.
[283] BRANDNER, LOCKWOOD, NAGEL und RUSSELL, *Synthetic Detergents and Related Surface Active Agents in Germany*, F.I.A.T. Final Report No. 1141, Seite 4.
[284] STÜPEL, *Textil-Praxis 9* (1954) 264, 364.
[285] JAAG, *Schweiz. Chem.-Ztg. 29* (1946) 307.
[286] UHL, *Wäscherei-Technik u. Chem. 1953*, 764; *Seifen-Öle-Fette-Wachse 77* (1951) 375.
[287] SNELL, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1914.
[288] FLETT, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1915.
[289] HILL, WILSON und STEINLE, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1917.
[290] BRAMSTON-COOK und EIWELL, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1922.
[291] KIRCHER, MILLER und GEISER, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1925.
[292] JELINEK und MAYHEW, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1930.
[293] VAUGHN, SUTER und KRAMER, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1934.
[294] HAFFORD, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1938.
[295] HARRIS, SULLIVAN und WEEKS, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1942.
[296] STÜPEL, *Fette u. Seifen 55* (1953) 501, 583.

trisch negativ aufgeladen wurde, am Wiederabsetzen verhindert werden sollte. STÜPEL und ROHRER[297] haben durch eine neue fluoreszenzmikroskopische Methode den Nachweis erbracht, daß die resorptionsverhindernde Wirkung von Carboxymethylcellulose nur auf der Umhüllung des abgelösten Schmutzes in der Flotte beruhen kann. STACKELBERG und Mitarbeiter[87] stellen bei elektrophoretischen Messungen fest, daß Fasern durch Natriumglykolatlösungen durch Adsorption stark aufgeladen werden, was ohne quantitative Adsorptionsfeststellung gelten mag, wohingegen KRAEMER und HOEPFNER[298] durch Verwendung strahlender Isotopen keine CMC-Adsorption bzw. Verdrängung adsorbierter grenzflächenaktiver Substanzen von Cellulosefasern finden können und damit die neuen Ergebnisse des Verfassers stützen.

3. Hautwirksamkeit wird den Seifen wegen ihrer Alkalität und den Syndets wegen ihres Entfettungsvermögens nachgesagt. Daß eine Reihe von hautwirksamen Funktionen unterschieden werden müssen, daß Quellung, Irritation, Schädigung des Pufferschutzes, Beeinträchtigung des Lipoidregenerationsvermögens auseinanderzuhalten sind, hat der Verfasser gezeigt[299]. Bei all diesen Wirkungen und den vorliegenden dermatologischen Ergebnissen ist die Unsicherheit der histochemischen und hautphysiologischen Grundlagen sowie die der Untersuchungsmethoden in Betracht zu ziehen. Allmählich beginnt in der Hautphysiologie die dynamische Betrachtungsweise von SZAKALL vorzudringen, wonach das Hautorgan auch in seiner biologisch-zeitlichen Resistenz und Reaktionsfähigkeit ins Kalkül gezogen werden muß. STÜPEL[300] kommt in einer zusammenfassenden Arbeit zur Schlußfolgerung, daß ein allgemeines Urteil, ob Seifen oder Syndets für die Haut schädlicher sind, nicht gefällt werden kann. Damit werden vom theoretischen Gesichtspunkt die statistischen Versuche des englischen Untersuchungsausschusses über die Schädlichkeit von Syndets[301] und die statistischen Untersuchungen an 5000 Hausfrauen von JOHNSON[302] bestätigt, die beide zum selben Urteil kommen: Syndets sind für die Haut nicht schädlicher als Seifenwaschmittel.

4. Korrosion. Den Syndets wird auch nachgesagt, daß sie korrodierend wirken. Der Großteil dieser Aussagen stammt von der richtigen Beobachtung, daß Syndets durch ihr hohes Kalk- und Kalkseifenlösevermögen, die durch Seifenwaschmittel verursachten Schmutz-, Kalk- und Fettkrusten von den Waschmaschinenwandungen ablösen, so daß diese ihrer unwillkommenen, aber natürlichen Schutzschichten beraubt werden und dauernd mit Wasser in Berührung kommen. Daneben ist den polymeren Phosphaten, die in allen Syndets enthalten sind, eine spezifisch metallösende Wirkung eigen, wodurch Korrosionen auftreten können[303]. Andere Faktoren, wie Alkalität[304], alkalische Waschmittel[305–307] und vor allem die Wirkung der einzelnen grenzflächenaktiven Substanzen, wurden von PIATTI[308], HOLNESS und ROSS[309] studiert, ohne zu Ergebnissen zu kommen, die für die Waschmittelindustrie von unmittelbarem Interesse wären. Jedenfalls kann gesagt werden, daß geringe Wasserhärte, starke Komplexwirkung durch polymere Phosphate und sauerstoffaktive Bleichmittel die Korrosion vieler Metalle fördern, wiewohl durch Silikate und andere Zusätze die Korrosionswirkung zurückgedrängt werden kann.

5. Bleichwirkung und Faserangriff. Daß bei der chemischen Bleiche auch die Faser mehr oder weniger in Mitleidenschaft gezogen wird, ist klar. Die Einflüsse von Wasch- und Bleichprozessen auf Weiß- und Feinwäsche hat SCHNYDER in der ersten dieses Gebiet umfassenden Monographie behandelt[310]. Die Schwierigkeit dieses Gebietes beginnt bereits mit der Beurteilung, die auf Grund der bekannten konventionellen Prüfmethoden nur große Differenzen nach mehrfacher Behandlung mit dem zu prüfenden Produkt zuläßt, und setzt sich in den vielen noch nicht bekannten Imponderabilitäten, welche die Einwirkung von aktivem Sauerstoff auf die Faser beeinflussen, fort und endet schließlich in der Verschiedenartigkeit sowie verschiedener mechanischer Beanspruchung des Fasermaterials. Es ist bekannt, daß die meisten Synthetika auf den Sauerstoffzerfall stabilisierend wirken, was auch der Verfasser in letzter Zeit bestätigen konnte[270]. UHL[311] zeigt, daß mit Alkylarylsulfonaten durch entsprechenden Aufbau, trotz großen Mengen Natriumcarbonat, mit Silikaten, Magnesiumsalzen, Pyrophosphat und einem organischen Komplexbildner gute Resultate bezüglich Faserschädigung erreicht werden können. Über die Wirkung polymerer Phosphate gehen die Meinungen noch auseinander, doch legt UHL[312] beachtenswerte Richtlinien fest. JAAG[313] zeigt, wie Seife durch fortschreitende, den Bleicheffekt verbessernde Zusätze einem Optimum an Textilschonung zugeführt werden kann. Außer Magnesiumsalzen und besonders Magnesiumsilikaten sind viele andere faserschonende Zu-

[297] STÜPEL und ROHRER, *Fette u. Seifen 56* (1954) 588; *Melliand Textilber. 36* (1955) 355.

[298] KRAEMER und HOEPFNER, *Fette u. Seifen 57* (1955) 340.

[299] STÜPEL, *Chem.-Ztg. 77* (1953) 714, 755, 782; *Parfümerie u. Kosmet. 35* (1954) 168, 219, 262.

[300] STÜPEL, *Soap, Perfum. Cosmet. 28* (1955) 58, 300.

[301] *Interim Report of the Committee on Synthetic Detergents*, Her Majesty's Stationary Office, London 1954.

[302] JOHNSON, KILE, KOOYMAN, WHITEHOUSE und BROD, *Arch. Dermatol. Syphilology 68* (1953) 643.

[303] ROBINSON, *Soap Sanit. Chemicals 28* (1952) No. 1, 34.

[304] CLEMENTS und KENNEDY, *Ind. Chemist* (London) *1952*, April, Juli.

[305] BAKER, *Ind. Eng. Chem. 27* (1935) 1358.

[306] THOMAS, *Canad. J. Res. 19* (1941) No. 7, 153.

[307] HUNZIKER, CORDES und NISSEN, *J. Dairy Sci. 12* (1929) 252.

[308] PIATTI, *Chimia 5* (1951) 8; *Werkstoffe u. Korrosion 2* (1951) 441, *3* (1952) 186.

[309] HOLNESS und ROSS, *J. Appl. Chem.* (London) *1* (1951) 158.

[310] SCHNYDER, *Einflüsse von Wasch- und Bleichprozessen auf Weiß- und Feinwäsche*, Mitteilungen aus dem Institut für Textilmaschinenbau und Textilindustrie an der ETH, Nr. 5, Verlag Leemann, Zürich 1952.

[311] UHL, *Fette u. Seifen 53* (1951) 84.

[312] UHL, *Fette u. Seifen 55* (1953) 109.

[313] JAAG, *Schweiz. Wäscherei- u. Färberei-Ztg. 50* (1955) 130.

sätze für Syndets und Seifenwaschmittel vorgeschlagen worden, worüber ein umfangreiches Patentschrifttum unterrichtet.

6. Das Waschen von synthetischen Fasern spielt eine immer größere Rolle. Aus den Bearbeitungen[279, 314–317] kann man bis jetzt als Fazit ziehen, daß niedrige Temperatur und deutliche Alkalität den Pigmentschmutz entfernen helfen, wobei die waschaktive Substanz nicht diese entscheidende Rolle spielt wie bei den Cellulosefasern. Anderseits ist es vielfach kaum möglich, in die Faser eingedrungenes Fett daraus zu entfernen. Öfteres Waschen mit einfachen Mitteln ist angezeigt.

7. Seife mit Synthetika bildet ein besonderes Kapitel, das die Praxis im allgemeinen negativ beantwortet hat, worauf weiter oben hingewiesen wurde. Wenn die Verwendung von Weichwasser feststeht, dann können sich solche Kombinationen gut bewähren. Ebenso als Toilettenseifenstücke, wo örtlich hohe Konzentrationen vorherrschen[318, 319].

8. Radioaktive Isotope werden auch in der Waschmittelchemie in steigendem Maß für analytische Untersuchungen herangezogen, so z. B. bei textilen Wasch- und Färbeprozessen[320]. Reinigungsmittel für radioaktiv «beschmutzte» Oberflächen wurden entwickelt[321], strahlende Isotope werden als Testbeschmutzung für Waschversuche[322] angewandt. Harris[192] gibt in seinem Buch eine Reihe von Verwendungen der «Tracer-Technik» zur Untersuchung von Wasch- und Reinigungsmitteln an.

[314] Mönch, *Textil- u. Faserstofftechnik 3* (1953) 221.
[315] Anon. in *Amer. Dyestuff Rep. 40* (1951) 312.
[316] Kee und Roseberry, *Rayon & Synthetic Textiles 32* (1951) No. 5, 62, No. 6, 54.
[317] Brennecke, *Melliand Textilber. 33* (1952) 946.
[318] Anon. in *Amer. Dyestuff Rep. 39* (1950) 780.
[319] Smith, *Amer. Perfumer Essent. Oil Rev. 58* (1951) 201.
[320] Jienwertz, *Textil och Konfektion 2* (1954) No. 2, 30.
[321] Snell, Segura, Tigman und Snell, *Soap Sanit. Chemicals 29* (1953) No. 10, 42; *Chem. Ind. 1953*, 1270.
[322] Lambert und Roeckner, *Nucleonics 12* (1954) No. 2, 40.

Gefahren des technischen Formaldehyds

Von Dr. A. Ebert, Basel

Zu den chemischen Produkten, deren Gesundheitsschädlichkeit im allgemeinen unterschätzt wird, zählt der Formaldehyd. Derselbe kommt in wäßriger Lösung mit einem Gehalt von 37 bis 40% als «Formol» oder «Formalin» in den Handel.

Die Eigenschaft des Formaldehyds, Eiweiß zu koagulieren, führte zu seiner Verwendung als Desinfektionsmittel, da er die Krankheitserreger unter Verhärtung unschädlich macht. Technische Anwendungen findet der Formaldehyd für die Härtung von Gelatine, in der Lederzubereitung, wo er die Schwellung der Häute vor dem Einlegen in die Gerbbrühe fixiert, ferner zur Herstellung von Äthylenglykol, Hexamethylen usw. Hauptanwendungsgebiet ist aber die Darstellung von Kunstharzen und Klebstoffen. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, seien hier nur Galalith (gehärtetes Milcheiweiß), die Phenoplaste (Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyd), Aminoplaste (Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate) erwähnt, Produkte, die in der Textilveredelung und zur Herstellung von Kunstfasern bzw. Kunstharzen dienen.

Eine Möglichkeit von Erkrankungen besteht, wenn mit Formaldehyd in wäßriger Lösung gearbeitet wird oder wenn der Organismus der langandauernden Einwirkung der Formaldehyddämpfe ausgesetzt ist.

Die Schädigungen äußern sich vornehmlich durch die Bildung von Hautekzemen, in Nagelentzündungen, Reizungen der Schleimhäute, Atemwege und der Augen. Wyss[1] ermittelte bei der Reihenuntersuchung von Chemiearbeitern, daß 57,6% derselben an Bronchitiden litten, 38,4% der Untersuchten wiesen entzündliche Ekzeme auf, bei 34,5% waren die Nasenschleimhaut, bei 30,7% die Mund- und Nasenschleimhäute, bei 19,2% die Bindehaut der Augen geschädigt. Über die Bildung von Hautgeschwüren bei längerer Arbeit mit Formaldehyd berichtet u. a. Gerngross[2]; Todesfälle unter Atemlähmung und Schädigung des Zentralnervensystems gaben Scheidegger[3] und Autenrieth[4] bekannt.

Währenddem nach den Angaben von Zollinger-Borbély[5] in den Jahren 1933/34 nur zwei Fälle von gesundheitlichen Schädigungen durch Formaldehyd ermittelt werden konnten, hat sich seither diese Zahl durch die vermehrte Verwendung des technischen Produktes wesentlich erhöht. Langdauernde und bleibende Erkrankungen sind häufig auftretende Folgen. Sie sind darauf zurückzuführen, daß der technische Formaldehyd, dessen gesundheitlich zulässige Höchstgrenze bei achtstündiger Arbeitszeit 5 cm³/m³ Raumluft beträgt, noch 9 bis 13% *Methanol* (Höchstwert für 8 Stunden 200 cm³/m³) enthält.

Der Anteil des Methanols, welches im technischen Formaldehyd als Stabilisator zugegen ist, schwankt je nach der herrschenden Außentemperatur. Ohne die stabilisierende Wirkung des Methanols lagert sich Formaldehyd bei längerem Stehen oder unter dem Einfluß der Wärme zu ketten- oder ringförmigen Verbindungen um, so zu Trioxymethylen, zu Tetramethylen usw., d. h. zu

[1] Wyss, *Rass. Med. Ind. 19* (1950) Heft 6.
[2] Gerngross, *Handbuch der Gerbereichemie*, 2. Band, II, 380 (1939).
[3] Scheidegger, *Führer-Wieland's Samml. Vergiftungsfällen 7* (1936) A 627.
[4] Autenrieth/Bauer, *Auffindung der Gifte*, 6. Auflage, 1943.
[5] Zollinger/Borbély, *Ärztl. Mh. 5* (1949) Heft 2.

Polymerisaten, die mit dem Sammelbegriff Polyoxymethylenglykole bezeichnet werden.

Der technische Formaldehyd wirkt somit in doppelter Hinsicht schädlich; einmal durch seinen Formaldehydgehalt, dann durch das Methanol, dessen Giftigkeit hinlänglich bekannt ist. Die erwähnten Reizungssymptome, welche der Formaldehyd verursacht, werden noch durch das gesundheitsschädliche Methanol vermehrt.

Die Krankheitserscheinungen, welche der technische Formaldehyd hervorruft, sind daher (außer den Reizungen) noch Kopfschmerzen, Benommenheit, Schwindelanfälle, Gleichgewichtsstörungen, Erbrechen, Stuhlverhaltung neben Durchfällen, Schwächung der Arm- und Beinmuskeln sowie Schädigungen der Lungen und des Magen-Darm-Traktes.

Welche Ausmaße diese gesundheitlichen Störungen annehmen können, geht aus einem Bericht hervor, der uns zur Verfügung gestellt wurde. Danach erlitten im Verlaufe von einigen Jahren in einem Betriebe, der technischen Formaldehyd verwendete, in den verschiedenen Abteilungen vierzig Personen mehr oder weniger schwere Schädigungen, von denen vier tödlich verliefen. Trotz anderweitiger Beschäftigung läßt sich bei der Mehrzahl der Überlebenden keine völlige Wiederherstellung der Gesundheit mehr erwarten.

In dem erwähnten Betriebe wurde die Härtung des zu verarbeitenden Rohmaterials nicht nur in geschlossenen Apparaten vorgenommen, sondern das Produkt nach erfolgter Behandlung mit Formaldehyd tunlichst durchlüftet, bevor es zur Weiterverarbeitung gelangte. Trotzdem ließ es sich nicht verhindern, daß – je nach Temperatur und Witterung – schwankende Mengen von unverbrauchtem Formaldehyd in die Arbeitsräume entwichen. Die chemische Prüfung von 100 g Fertigfabrikat zeigte, daß dieses bei 40 °C an einen durchgeleiteten Luftstrom in den ersten 6 Stunden 0,025 g, in den darauffolgenden 8 Stunden 0,037 g und während abermals 8 Stunden noch 0,017 g Formaldehyd abgab (die entsprechende freiwerdende Menge Methanol wurde nicht bestimmt).

Das Beispiel zeigt, daß beim Hantieren mit technischem Formaldehyd alle erdenklichen Maßnahmen zur Verhütung von Gesundheitsschäden ergriffen werden müssen. Es genügt nicht, in geschlossenen Apparaten zu arbeiten. Die Dämpfe müssen durch Absaugevorrichtungen, eventuell mit angeschlossenem Rieselturm, aus den Arbeitsräumen entfernt werden. Auch durch Aerosolisieren von Ammoniak lassen sich die Formaldehyddämpfe unschädlich machen. Schließlich muß durch eine gründliche Durchlüfung der Arbeitsräume für eine ständige und hinreichende Frischluftzufuhr gesorgt werden.

Muß Ware, die noch dampfförmigen oder flüssigen Formaldehyd enthält, aus den Apparaten entnommen werden, so darf dies erst nach einer hinreichenden Wartefrist geschehen. Wo solche Sicherheitsmaßnahmen aus technischen Gründen undurchführbar sind, sollte die betreffende Belegschaft mit gutsitzenden persönlichen Atemschutzmasken (Einsatz A) ausgerüstet und einer periodischen ärztlichen Untersuchung unterzogen werden. Besondere Aufmerksamkeit muß auch der Verhütung von Hautschäden (Ekzemen) geschenkt werden. Häufiges Waschen und Baden, der vermehrte Wechsel der Leibwäsche steuern erfolgreich der Bildung von Ekzemen, wobei das Auftragen einer leichten Schicht einer reizlosen Schutzcrème auf die Hände, Arme und das Gesicht sich als wertvolle Maßnahme erwiesen hat.

Chronique Chronik Cronaca

Deutsches Kunststoff-Institut. Auf dem Gelände der Technischen Hochschule Darmstadt wurde am 26. Mai 1955 der Grundstein zum Gebäude dieses Institutes gelegt. Unter Leitung von Professor Hellwege hat es seine Arbeit bereits aufgenommen, und zwar vor allem auf dem Gebiet der Dokumentation. Seit dem 1. April dieses Jahres gibt das Institut einen Literatur-Schnelldienst über Kunststoffe heraus, der sehr kurz nach Erscheinen der in- und ausländischen Originalliteratur in Kurzreferaten über Zeitschriften- und Buchveröffentlichungen, Patente und Firmenschriften berichtet.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Dr. Paul Lanz †

Mit Dr. Paul Lanz ist eines der verdienstvollsten früheren Vorstandsmitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes dahingegangen.

Als leitende Persönlichkeit der Öl- und Chemiewerke AG in Hausen bei Brugg verfügte der Verstorbene über wertvolle praktische Erfahrungen, die er auch uns in seiner zuvorkommenden Weise jederzeit bereitwilligst zur Verfügung stellte. Sein erster Mitarbeiter wurde unser Sekretär, und mit den Hilfskräften seiner Verwaltungsabteilung entstand in Hausen eine Geschäftsstelle für unsern Verband, die uns vollständig kostenlos zur Verfügung stand. Selbst Reisespesen von Dr. Lanz und seinen Mitarbeitern hatten wir nicht zu tragen.

Leider geriet das Unternehmen in Hausen nach dem Krieg in Schwierigkeiten wegen der zunehmenden ausländischen Konkurrenz auf dem Gebiet der Erdölindustrie. Dr. Lanz glaubte nun in seiner feinen Lebensauffassung, unserem Vorstand nach diesem Mißgeschick nicht mehr weiter angehören zu können, und reichte seine Demission ein. Wir konnten ihn nicht mehr dazubringen, seinen Entschluß rückgängig zu machen.

Mit großer Ausdauer ging er an den Aufbau einer neuen Existenz, die er denn auch nach einiger Zeit als Leiter einer Fettindustrie in Basel fand. Auf seine Gesundheit nahm er dabei wenig Rücksicht und erlag mitten in seiner Tätigkeit einem Herzschlag.

Alle, die unseren liebenswürdigen Kollegen Paul Lanz näher kennenlernten, werden ihm ein gutes Andenken bewahren.

Ch. Schweizer

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 15. Juni 1955

F. A. HENGLEIN (Karlsruhe), *Über Umesterungsreaktionen zum Aufbau makromolekularer (silikonähnlicher) Stoffe*

Der durch seinen *Grundriß der Chemischen Technik* bekannte Referent berichtete über neuere Untersuchungen auf dem Gebiet der silikonähnlichen Stoffe. In den Umesterungsreaktionen ist dabei ein geeigneter Weg zum Aufbau makromolekularer Stoffe gefunden worden. Die bei diesen Umesterungen entstehenden leichtflüchtigen Ester können in einfacher Weise vom Kondensationsprodukt abgetrennt werden. Die Methode wurde ferner zur Herstellung von Stoffen angewandt, welche nebst Silicium auch Bor oder Antimon enthalten. Es ergeben sich daraus zahlreiche Möglichkeiten, wie vom Referenten an Hand von drei ausgewählten typischen Beispielen experimentell gezeigt worden ist.

Dimethyldiäthoxysilan wurde mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure verestert:

$$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2 + 2(CH_3CO)_2O \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2 + 2CH_3COOC_2H_5$$

worauf sich das entstandene Dimethyldiacetoxysilan mit weiterem Dimethyldiäthoxysilan kondensierte:

$$x\,(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2 + x\,(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Si-O \\ | \\ CH_3 \end{array}\right]_x + 2x\,CH_3COOC_2H_5$$

Nach dem Abdestillieren des Äthylacetates blieb ein silicongummiähnliches Produkt zurück. Die Umesterungen können auch mit Hilfe von Methylenglykoldiacetat erfolgen. Außer auf Schwefelsäure erstreckten sich die Katalysatoruntersuchungen auf eine Anzahl weiterer Stoffe, so besonders auf Alkalimetalläthylate.

In einem zweiten Versuch wurde die Umesterung von Dimethyldiäthoxysilan mit Borsäuretriäthylester gezeigt:

$$3x\,C_2H_5O-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-OC_2H_5 + 2x\,B(OCOCH_3)_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \left[\begin{array}{c} \cdots O-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}-O-B-O-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}-O\cdots \\ \quad\quad\quad\

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Der Kalium-Natrium-Austausch als Energieprinzip in Muskel und Nerv. Zugleich ein Grundriß der allgemeinen Elektropharmakologie. Von A. FLECKENSTEIN. VIII + 157 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 33.–. – Zusammenfassende Darstellung eines zurzeit sehr aktuellen Gebietes der Physiologie. – Die Einführung neuer elektrophysiologischer Methoden und die Anwendung von radioaktiven Isotopen führten in den letzten Jahren zur Aufklärung der während der Erregung an Nerv und Muskel ablaufenden Prozesse (HODGKIN und Mitarbeiter). Danach ist die erregbare Membran im Ruhezustand permeabel für K-, jedoch praktisch impermeabel für Na-Ionen. Die hohe K-Konzentration, die im Inneren der Zelle relativ zur umgebenden physiologischen Lösung vorhanden ist, verursacht an der Membran ein Konzentrationspotential (Ruhepotential), dessen Größe nach der NERNSTschen Formel theoretisch abgeleitet werden kann. Während der Erregung wird die Membran stark permeabel für das nur in der Außenlösung in hoher Konzentration vorhandene Na-Ion. Das K-Potential bricht zusammen. Es kommt zur Umkehr der Membranladung und zur Bildung des Na-Potentiales (Aktionspotential). Durch Inaktivierung des Na-Stromes und Erhöhung der K-Permeabilität wird schließlich der Ruhezustand wieder hergestellt. Eine «Pumpe» sorgt für die dauernde Aufrechterhaltung der Ionenkonzentrationsgradienten. Diese grundlegenden Entdeckungen haben die Na- und K-Ionen in den Mittelpunkt der Membranphysiologie gerückt. Der Verfasser hat nun versucht, diese Ergebnisse und die damit zusammenhängenden Probleme in einem allgemeinen Rahmen darzustellen, wobei er besonders auf medizinische, pharmakologische und vor allen Dingen energetische Fragen im Zusammenhang mit dem Na-K-Stoffwechsel einging. Es entstand so ein Buch, das sowohl den praktischen Medizinern als auch den Pharmakologen, Physiologen und Biochemikern viele neue Tatsachen und zahlreiche Anregungen zu geben vermag. – Im ersten Abschnitt wird die Bedeutung der Kationen für die Muskel- und Nervenfunktion besprochen, die Lähmung durch extrazellulären Na-Entzug oder K-Zusatz sowie die Wirkung veränderter extrazellulärer Ca-Konzentrationen. Hier findet man auch Hinweise für den praktischen Mediziner. So konnten FLECKENSTEIN und Mitarbeiter wahrscheinlich machen, daß die hohen K-Konzentrationen im Plasma nebenniereninsuffizienter Tiere die Ursache der Muskeladynamie ist. Der Wirkungsmechanismus der Lokalanästhetika wird untersucht, und die restitutiven Na- und K-Verschiebungen werden erwähnt. Der zweite Abschnitt hat die Elektrophysiologie der Kationenverschiebung zum Thema. Im ersten Teil werden die Beweise für die am Anfang des Referates gebrachte Na-Hypothese ausführlich geschildert, und im zweiten Teil wird auf die Pharmakologie erregender und erregungshemmender Stoffe eingegangen. Der Verfasser unterscheidet Katelektrotonika (depolarisierende Substanzen, deren spezifischer Effekt meist durch die Gleichstromanode neutralisiert werden kann) und Anelektronika (depolarisationshemmende Substanzen, deren Wirkung dem Effekt der Katelektrotonika entgegengerichtet ist). Diese Einteilung ist für die erste Übersicht sehr gut; für ein tieferes Verstehen der Wirkungsmechanismen erweist sie sich jedoch als zu einfach, da neuere Untersuchungen gezeigt haben, daß z. B. die Wirkung der beiden «Anelektrotonika» Ca und Cocain auf den Na-Transport grundsätzlich verschieden ist. – Im dritten Abschnitt des Buches wird die Ionenverteilung zwischen der Zelle und der Umgebung als primärer Energiespeicher (Summe der Konzentrationsarbeit für die K-Stapelung und Na-Elimination) betrachtet und den bisher bekannten Energiespeichern (ATP, KP, Milchsäure, Glucose) gegenübergestellt. Die in zahlreichen Experimenten gefundene Parallelität zwischen dem Ruhepotential und dem konktraktilen Mechanismus sowie papierchromatographische Versuche, nach denen während der pharmakologischen Kontraktur oder kurzzeitigen tetanischen Kontraktion der Gehalt des Muskels an ATP und ADP konstant bleibt, veranlaßten den Verfasser zu der interessanten Hypothese (Ionentheorie der Muskelkontraktion), daß ATP nicht direkt, sondern über die Wiederaufladung des K-Energiespeichers auf den kontraktilen Mechanismus einwirkt. Er befindet sich hier im Gegensatz zu der vor allen Dingen von H. H. WEBER nach Versuchen an Aktomyosinfäden gewonnenen Vorstellung von der direkten Wirkung der ATP auf das Myosin. Der Leser sei deshalb auf die Arbeiten von WEBER verwiesen, in denen Einwände gegen die Hypothese von FLECKENSTEIN zu finden sind.

H. LÜTTGAU

Chemie und Technik der Vitamine. Von H. VOGEL. 3. Auflage, bearbeitet von H. KNOBLAUCH. II. Band: *Die wasserlöslichen Vitamine*, 3. Lieferung. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1955. Broschiert DM 30.–. – Mit der vorliegenden dritten Lieferung ist der erste Teilband des Bandes II der *Chemie und Technik der Vitamine* abgeschlossen. Dank der Beigabe eines Sachregisters zu diesem Teilband I wird die Benützung der bisher erschienenen Lieferungen (Vitamin B_1, B_2, B_{12} und Pteroylglutaminsäuren) erheblich erleichtert. – Die zu besprechende dritte Lieferung umfaßt die *p*-Aminobenzoesäure und die Pteroylglutaminsäure. Wie schon in den früheren Lieferungen bietet der Autor auch in den beiden neuen Kapiteln eine sehr umfassende und klare Darstellung auch der neuesten Forschungsergebnisse. Die günstige Beurteilung der bereits früher veröffentlichten Kapitel darf auch für die neuen Abschnitte wiederholt werden. Sie bieten zudem eine sehr umfangreiche Literaturübersicht, welche die einschlägigen Originalarbeiten leicht zugänglich macht. Die Literaturangaben sind sehr kritisch gesichtet und ausgewertet. Die Ausführungen über die behandelten Vitamine geben einen sehr wertvollen Überblick, der nicht nur dem technischen Chemiker, sondern auch dem Apotheker, Biologen und Mediziner wertvolle Dienste leisten kann.

J. BÜCHI

Farbwarenkunde. Von H. WULF. 400 Seiten + 17 Farbtafeln. Verlag Rudolf Müller, Köln-Braunsfeld 1954. Gebunden DM 16.80. – Laut Angaben des Verfassers stellt die *Farbwarenkunde* eine Neuausgabe des bekannten Buches *Werkstoffkundliche Merkblätter für Maler, Lackierer und Farbenverkäufer* in veränderter Form dar. Während jedoch die Merkblätter in der Hauptsache als Nachschlagewerk gedacht waren, ist in diesem Buch eine zusammenfassende Übersicht geschaffen worden. Dadurch ist aus einem Nachschlagewerk ein Lehrbuch geworden. Die praktische Seite der Werkstoffe wird stärker betont als die chemische. Die *Farbwarenkunde* ist in erster Linie ein Buch für den Praktiker. Daß das Buch in vier Jahren in vier Auflagen erschienen ist, ist ein Beweis für den Anklang, den es gefunden hat. Das Buch stellt eine kurzgefaßte und präzise Übersicht über die wichtigen Farben und Lacktypen und deren Rohstoffe dar. Außerdem gibt es Auskunft über die wichtigsten Spezialfabrikate und deren Marken bzw. Typenbezeichnungen. Diese Bezeichnungen sind auf deutsche Fabrikate abgestimmt. Ein Leitzahlsystem ermöglicht das Auffinden der Hersteller der verschiedenen Produkte. Das Buch ist sehr zu empfehlen für alle Maler und Sachbearbeiter, die, ohne Farbenchemiker zu sein, sich doch mit Farben zu beschäftigen haben.

P. COLOMB

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Ergänzungswerk, herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. II. Band: *Lobelin und Lobeliaalkaloide*, von W. GRAUBNER und G. PETERS. VIII + 74 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Broschiert DM 14.80. – In ungezwungener Reihenfolge erscheinen in Form monographischer Abhandlungen Ergänzungsbände zum Hauptwerk des HEFFTER-HEUBNERschen *Handbuches der experimentellen Pharmakologie*. Der II. Band behandelt das Gebiet der *Lobelia*-Alkaloide, das wie selten ein anderes chemisch von einem einzelnen Forscherkreis, nämlich von HEINRICH WIELAND und seinen Mitarbeitern, sowohl in bezug auf Isolierung der *Lobelia-inflata*-Alkaloide wie auch auf ihre Konstitution weitgehend erschöpfend bearbeitet wurde, während HERMANN WIELAND (Bruder des Chemikers) die pharmakologische Seite untersuchte. Es war die praktisch verwertbare Beobachtung der atemanregenden Wirkung, die den Anstoß zur intensiven chemischen und pharmakologischen Bearbeitung gab, während heute die zuerst verwendete antiasthmatische Wirkung von der Pharmakologie offenbar nicht mehr anerkannt wird. – Der Band behandelt vor allem eingehend die Pharmakologie des Hauptalkaloids, des l-Lobelins, sowie kurz auch dessen Chemie, Synthese, Identifizierung, Nachweis und Bestimmung. Dann bleiben aber auch die Nebenalkaloide sowie Alkaloide anderer *Lobelia*-Arten (diese jedoch nicht vollständig aufgezählt), galenische Zubereitungen und synthetische Derivate wie auch der geschichtliche Teil nicht unberücksichtigt. Das Literaturverzeichnis umfaßt mehr als 400 Angaben. Berichtigend sei beigefügt, daß *Lobelia inflata* nicht nur in der portugiesischen und französischen Pharmakopöe enthalten, sondern auch in der Schweiz noch offizinell ist. – Jedem, der sich mit *Lobelia*-Alkaloiden zu befassen hat, kann der Band bestens empfohlen werden.

E. STEINEGGER

Modern Gas Analysis. Von P. W. MULLEN. (Interscience Manual 6.) IX + 354 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Gebunden $ 5.50.– Der Autor gibt in seiner kurz gefaßten Schrift eine Übersicht über die wichtigsten gasanalytischen Methoden und schildert in einem ersten Teil die klassischen Verfahren nach HEMPEL, ihre modernere Ausführung, die ORSAT-Technik und die Mikromethodik der volumetrischen Gasanalyse. – Im zweiten Teil werden physikalische Methoden angeführt. An neueren Verfahren sind insbesondere die Schallmessung, magnetische Suszeptibilität, Interfereometrie, thermische Leitfähigkeit, Massenspektrometrie, Gaswaage und spektrophotometrische Messungen behandelt. – Das handliche kleine Laboratoriumsbuch füllt eine Lücke in der Literatur über Gasanalyse aus und kann dem Praktiker, der sich mit analytischen Problemen beschäftigt, bestens empfohlen werden. O. GÜBELI

Potassium Symposium 1954. 21 Papers read at the Annual Meeting of the Board of Technical Advisers of the International Potash Institute. Zürich 1954. XX + 445 Seiten. Herausgeber: Internationales Kali-Institut, Bern. Gebunden Fr. 15.–. – Der bereits anläßlich des Internationalen Kali-Kongresses 1954 in Zürich angekündigte, vorzüglich ausgestattete und illustrierte Band enthält die Vorträge in den Originalsprachen mit Beifügung von Zusammenfassungen in vier Sprachen. Die Vorträge behandeln die vier Gebiete des Kaliums im Boden, in den Organismen und in der Landwirtschaft sowie die Analyse des Kaliums. Im Boden ist vor allem die Frage des Ionenaustausches von Bedeutung, wozu H. DEUEL und K. HUTSCHNEKER (Zürich) eine Arbeit *Über die Selektivität von Ionenaustauschern* beitragen. Unter den Artikeln über die Kalidüngung in verschiedenen Ländern wird die Schweiz von L. GISIGER (Liebefeld-Bern) behandelt. Spezielles Interesse bietet dem Chemiker der analytische Teil mit der einleitenden Arbeit von O. GÜBELI (Zürich) über *Chemische Methoden zur Bestimmung des Kaliums.* Die ausführlichen Register geben einen Begriff von dem im Symposium behandelten vielseitigen und umfangreichen Stoff. A. BIELER

Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. Von J. A. RIDDICK und E. E. TOOPS bearbeitete zweite Auflage des Werkes von A. WEISSBERGER und E. S. PROSKAUER. Vol. VII der Reihe «Technique of Organic Chemistry. VII + 552 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Gebunden $ 8.50. – Das zwanzig Jahre nach der ersten Auflage revidierte und erweiterte Buch ist als Nachschlagewerk für den in der organischen Synthese und auf dem Gebiet der nichtwässerigen Lösungsmittel tätigen Chemiker gedacht. Der nach chemischen Gesichtspunkten durchgeführten Klassifikation von 254 Lösungsmitteln folgt als erster Hauptteil die tabellarische Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften. Für jeden Stoff sind, soweit vorhanden, 28 aus der Literatur belegte Daten berücksichtigt. Der zweite Hauptteil behandelt die Kriterien der Reinheit und die Reinigungsmethoden der Lösungsmittel, wobei besonderes Gewicht auf den Wassergehalt und die Trocknung gelegt wird. Bei der Gefährlichkeit zahlreicher Lösungsmittel hinsichtlich Vergiftungen und Explosionen sind auch die präzisen Angaben über Toxikologie und Zündgrenzen in Luft willkommen. Die 2147 zitierten Publikationen geben einen Begriff vom Umfang des im vorliegenden Werk verarbeiteten Stoffes, dessen Aufsuchen in der Originalliteratur dem Chemiker und Physiker in vielen Fällen erhebliche Schwierigkeiten bereiten dürfte. A. BIELER

Erzaufbereitungsanlagen in Westdeutschland. Ein Führer durch die wichtigsten Betriebe für die Aufbereitung von Erzen und anderen mineralischen Rohstoffen. Schriftleitung: W. GRÜNDER. XV + 355 Seiten. 247 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 60.–. – Das anläßlich des Internationalen Kongresses für Erzaufbereitung 1955 in Goslar erschienene Werk soll einen Einblick in den gegenwärtigen Stand der westdeutschen Erzaufbereitungsanlagen geben. Die Bearbeiter der 25 Artikel haben sich an eine gewisse Disposition gehalten und berichten über Lagerstätten, Beschaffenheit und Aufbereitung der Erze in den einzelnen Anlagen. Den Hauptteil der Beschreibungen bestreiten die Blei-Zink-Erze, dann die Eisen- und die Kupfererze. In einem Anhang sind ferner Aufbereitungsanlagen für Flußspat, Schwerspat und Kalisalze beschrieben, von denen die letzteren hauptsächlich nach den Methoden der Salzflotation, mit gesättigter Salzlösung als Trägerlauge, behandelt werden. Die einheitlich gezeichneten Fließbilder der Anlagen, die Mikroaufnahmen der Erze und die zahlreichen Abbildungen von Einrichtungen und Apparaten illustrieren in vortrefflicher Weise das Werk, welches dem Ingenieur und Verfahrenstechniker als Nachschlagewerk in Fragen der Erzaufbereitung gute Dienste leisten wird. A. BIELER

Abstracts of the Literature on Semiconducting and Luminescent Materials and their Applications, 1953 Issue. Herausgegeben vom Battelle Memorial Institute. X + 169 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Mit Spiralheftung $ 5.00. – Die Zahl der Publikationen auf dem gesamten Gebiete der Halbleiterphysik hat in den letzten Jahren in einem Maße zugenommen, daß es selbst für den Fachmann schwer wird, sich jederzeit auf dem laufenden zu halten. Es ist daher außerordentlich zu begrüßen, daß ein praktisch vollständiges Literaturverzeichnis erstellt wurde und im Handel erhältlich ist. Mehr als 700 Arbeiten von über 800 Autoren werden aufgeführt. – Die Arbeiten sind im wesentlichen nach Substanzen und deren Bedeutung für Physik und Technik geordnet worden, beginnend mit Germanium, Silicium, Kohlenstoff, Bor usw. Dann folgen Publikationen über Selenide, Telluride, Antimonide und andere intermetallische Verbindungen, schließlich Oxyde, Sulfide, Halogenide und andere. Die rein theoretischen Arbeiten sind in einem Schlußabschnitt untergebracht. Mit den meisten Zitaten ist auch eine kurze Inhaltsangabe verbunden, so daß man sich rasch über das Wesentliche der Arbeiten orientieren kann. – Der Wert dieser Bibliographie für Arbeiten in Forschungs- und Entwicklungslaboratorien steht außer Zweifel, und es ist nur zu hoffen, daß sich jedes Jahr Autoren finden, welche sich der mühsamen Arbeit solcher Literaturzusammenstellungen unterziehen. G. BUSCH

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESENIUS und G. JANDER. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. – In Fortsetzung des II. Teils (Qualitative Nachweisverfahren) sind neu erschienen:

Band IIb: Elemente der ersten Nebengruppe. XIII + 144 Seiten. Broschiert DM 30.–. Der Band, der die Nachweisverfahren für Kupfer, Silber und Gold umfaßt, ist von H. BODE bearbeitet. Besonders hervorzuheben ist die Einbeziehung radiochemischer und papierchromatographischer Methoden, die neben den elektrochemischen Verfahren den klassischen Methoden oft überlegen sind. Wertvoll sind auch die Kapitel über die technische Verwendung und den Nachweis in der älteren Zeit.

Band IIc: Elemente der zweiten Gruppe. XIV + 400 Seiten. Broschiert DM 78.–. Die Hauptgruppe mit den Elementen Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium ist von H. HARTMANN bearbeitet. Für die Elemente Zink und Cadmium zeichnen H. WENDT und A. BRECHLIN, für Quecksilber J. JANDER und H. H. SCHÖNE. Während bei den Elementen der Hauptgruppe neben den Spektralanalysen nur die üblichen Methoden berücksichtigt wurden, sind beim Zn und Cd auch spezielle Methoden, wie Chromatographie auf Al_2O_3, Nachweis mittels Fluoreszenz, Kontaktabdruck sowie elektrochemische Methoden beschrieben. Beim Quecksilber sind zusätzlich die papierchromatographischen Verfahren ausführlich dargestellt sowie, seiner Bedeutung in der Toxikologie entsprechend, zahlreiche spezielle Analysenvorschriften.

In besondern Kapiteln werden in beiden Bänden Vorkommen, das allgemeine Verhalten und das Verhalten in der analytischen Gruppe sowie Aufschlußverfahren behandelt. Hinweise auf unsichere Reaktionen und Nachweisverfahren in Sonderfällen sowie beim Quecksilber Vorschläge zur Reinheitsprüfung bilden wertvolle Ergänzungen. Es besteht kein Zweifel, daß auch diese beiden Bände für jeden Chemiker, der mit dem qualitativen Nachweis dieser Elemente in Berührung kommt, ein unentbehrliches Nachschlagewerk darstellen. Eine Unsumme an analytischer Erfahrung liegt hier systematisch gesammelt und kritisch verarbeitet vor. W. BUSER

Synthetic Methods of Organic Chemistry, Vol. 9. Von W. THEILHEIMER. XVI + 491 Seiten. Verlag S. Karger, Basel/New York 1955. Gebunden Fr. 78.–. – Der neue Band dieser Serie, über deren Anlage an dieser Stelle schon wiederholt berichtet wurde, bringt hauptsächlich mit Strukturformeln und kurzem, aber klarem Text illustrierte Referate von Arbeiten aus den Jahren 1952 bis 1954. Wiederum wurden praktisch alle wichtigen, in dieser Zeitspanne neu entwickelten oder verbesserten Methoden aus dem gesamten Gebiet der organischen Chemie (Aliphaten, Aromaten, Alkaloide, Steroide, Tropolone, Peptide usf.) aufgenommen, wovon an die 1000 Zitate Zeugnis ablegen. Auch dieser Band enthält ferner einen kurzen Überblick über die wichtigsten während der letzten Zeit (1954 und Anfang 1955) erzielten Fortschritte allgemeinen Interesses, wodurch das Buch von unmittelbarer Aktualität ist. Ein ausführliches Sachregister, ein Verzeichnis der bei Synthesen verwendeten Hilfsstoffe und der Ergänzungszitate in den Bänden 6 bis 9 schließt das sauber gedruckte, allerdings nicht gerade billige Werk. Die zahlreichen Freunde des «Theilheimer» werden das Erscheinen des 9. Bandes mit Freude begrüßen. H. SCHMID

Arbeitsschutz in USA. Rationalisierungs-Kuratorium der Deutschen Wirtschaft, Auslanddienst, Heft 28. 121 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1955. Broschiert DM 5.80. – Das Bändchen enthält einen Bericht deutscher Teilnehmer an einer Studienreise der OEEC. Es vermittelt einen kurzen Querschnitt über den Stand des Arbeitsschutzes in den USA. Im ersten Teil wird die Gesetzgebung, Organisation und Durchführung des staatlichen Arbeitsschutzes in den Betrieben skizziert, wobei auch der Erziehung zur Sicherheit der ihr gebührende Platz eingeräumt wird. Ein weiterer Teil befaßt sich mit dem sozialen Arbeitsschutz, der Arbeitsplatzgestaltung und den persönlichen Schutzausrüstungen. In der zweiten Hälfte werden die Unfallverhütung im allgemeinen und die in einigen besichtigten Betrieben getroffenen Maßnahmen zur Verhütung von Unfällen, Explosionen und Berufskrankheiten beschrieben. Unter dem Titel *Silikose in der keramischen Industrie* wird gesagt, daß in einem Betrieb Abluft, die Staubteilchen von weniger als 5 μ Durchmesser aufweist, in den Arbeitsraum zurückgeführt wird, was nach schweizerischer Beurteilung als gefährlich anzusehen ist. Im übrigen bietet das Bändchen interessante Vergleichsmöglichkeiten zwischen unsern und amerikanischen Verhältnissen und kann allen, die sich mit dem Arbeitsschutz in den Betrieben befassen, bestens empfohlen werden.

W. R. Burri

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage. Band IV: *Allgemeine chemische Methoden*, Teil 2. Herausgegeben von E. Müller. XXVIII + 1004 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955. Gebunden DM 152.–. – Der neue, reichhaltige Band des neuen Houben-Weyl ist, wie schon der Titel sagt, der zusammenfassenden Schilderung der grundsätzlichen, allgemein anwendbaren Methoden der organischen Chemie gewidmet. Fast die ganze erste Hälfte des Buches betrifft die katalytischen Verfahren. Als Einleitung hiezu werden in zwei ersten, kürzeren Kapitel die zahlreichen und wichtigen durch Protonen- und Lewissäuren sowie durch Basen katalysierten Umsetzungen besprochen. Die hier gegebenen Deutungen der Reaktionsmechanismen bedienen sich oft zu formaler, die kinetischen und sterischen Charakteristiken der einzelnen Reaktionen ungenügend berücksichtigender elektronentheoretischer Vorstellungen und vermögen deshalb nicht ganz zu befriedigen. Ganz für den praktisch arbeitenden Chemiker geschrieben sind die drei folgenden von Spezialisten der BASF verfaßten Artikel über die Herstellung und Verwendung von Katalysatoren und Mischkatalysatoren. Man findet hier die Herstellung der wichtigen Hydrierungs-, Dehydrierungs-, Oxydations-, Isomerisierungs- und anderer Katalysatoren, allgemeine Anleitungen zur Ausführung katalytischer Reaktionen, die Beschreibung der hiezu nötigen Apparaturen und detaillierte durch zahlreiches Tabellenmaterial ergänzte Schilderungen der einzelnen Reaktionen zusammengefaßt. Bei der stets zunehmenden Bedeutung katalytischer Verfahren kann der praktische Wert dieser drei Kapitel gar nicht hoch genug eingeschätzt werden. Die Zusammenfassung eines in der Literatur verstreut vorliegenden Gebietes wird auch viele Anregungen zu geben vermögen. Es folgen Kapitel über pyrochemische Reaktionen, z. B. der Ketengewinnung, und über elektrochemische Verfahren. Im speziellen Teil des letzteren hätten aber die wertvollen Arbeiten von Clauson-Kaas über die z. B. elektrolytische Methoxylierung von Furan Aufnahme finden sollen. Ein weiteres wichtiges Kapitel betrifft die Methoden zur Spaltung von Racematen in die optisch aktiven Antipoden. Fast ein «Buch im Buche» und von aktuellem Interesse ist die Wiedergabe der Darstellung von organischen Verbindungen, die stabile oder labile Isotopen enthalten. Nach allgemeinen Bemerkungen über die methodischen Grundlagen werden die meist mikropräparativen Herstellungsverfahren ausführlich diskutiert. Der wertvolle Beitrag wird durch eine nach der Summenformel geordneten Tabelle sämtlicher bis 1953 hergestellten ^{14}C-Verbindungen ergänzt. Die eigentlich chemischen Verfahren werden durch einen souverän und sehr anregend abgefaßten Beitrag über die Herstellung und Umwandlungen von organischen Verbindungen mit vielgliedrigen Ringen abgeschlossen, einem Kapitel, das bei der nicht nur rein wissenschaftlichen Bedeutung solcher Gebilde auf das größte Interesse stoßen wird. Das Buch schließt mit zwei gleichfalls aktuellen Kapiteln, die der Ausführung biochemischer und mikrobiologisch-chemischer Reaktionen gewidmet sind, und einem ausführlichen und zuverlässigen Namen- und Sachregister. – Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch dieser Band des Houben-Weyl einen sehr guten Eindruck hinterläßt und daß die Leistungen der Herausgeber und Autoren in der Organisation und Abfassung der einzelnen Kapitel und des Verlages in der Ausstattung Anerkennung verdienen. Dem praktisch tätigen Organiker wird das für den täglichen Gebrauch bestimmte Buch nicht nur von unmittelbarem Nutzen sein, sondern es wird auch stets viele Anregungen vermitteln.

H. Schmid

Verteilungsverfahren im Laboratorium. Monographien zu *Angewandte Chemie* und *Chemie-Ingenieur-Technik*, Nr. 67. Von E. Hecker. 229 Seiten + Tabellenheft. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Broschiert DM 19.–. – So wie vor einigen Jahrzehnten die Adsorptionschromatographie bei der Zerlegung von Gemischen organischer Stoffe rasch bedeutende Anwendung fand, wird in letzter Zeit die multiplikative Verteilung in verschiedensten Gebieten der Chemie mit großem Erfolg verwendet. Es ist dies die vielstufige Ausnützung der Trennmöglichkeiten des Scheidetrichters mit Hilfe sinnreicher, arbeitsparender Apparate. Der Autor, dem man auf diesem Gebiete wertvolle wissenschaftliche Fortschritte verdankt, stellt sich mit dem Buch die Aufgabe, die weitere Anwendung und Ausbreitung der multiplikativen Verteilung zu fördern. Er behandelt die theoretischen Grundlagen der Verfahren mit schubweise und gleichförmig bewegten Flüssigkeiten kurz und klar, bespricht dann die einzlnen Apparatetypen und ihre Handhabung, während im letzten, speziellen Teil die bisherigen Anwendungen in der organischen und anorganischen Chemie zusammengestellt und erläutert werden. Das Buch wird jedem vorzügliche Dienste leisten, der sich mit den neuen Verfahren nur bekanntmachen oder sie gar für eigene Trennprobleme anwenden will.

R. Signer

Prüf-, Meß- und Kontroll-Geräte-Lexikon 1954. Von H. Hadert. XII + 748 Seiten. Hadert-Lexikon-Verlag, Berlin W 30, 1954. Gebunden DM 38.–. – Der Herausgeber hat sich die nicht einfache Aufgabe gestellt, dem Fachmann eine umfassende Übersicht über die Methoden zum Messen, Prüfen und Analysieren, die Leistungsfähigkeit dieser Methoden und die dazu im Handel verfügbaren Geräte zu geben. Er behandelt fast alle Gebiete von der Spektrographie bis zur werkstattmäßigen Toleranzmessung, von der Korrosionsprüfung bis zur Vitaminbestimmung, von der Hühnerwaage zum medizinischen Instrument. – Das Ziel einer universellen Erfassung und einwandfreien Umschreibung der Methoden wurde dabei allerdings nur teilweise erreicht. So ist die Behandlung sehr unterschiedlich und reicht mit großen Lücken (z. B. Beschränkung der Teilchengrößebestimmung auf Pigmente, der Staubmeßgeräte auf ein einziges, wenig repräsentatives Gerät) vom laienhaften Prospekttext (z. B. bei Galvanometern) bis zur ernsthaften Funktionserläuterung (bei Interferenzlichtfiltern). – Das Buch kann als erster Versuch zu einer interessanten Lösung gelten. In der Hand des kritischen Fachmannes stellt es ein brauchbares, wenn auch nicht vollständiges Orientierungsmittel dar. So bleibt zu hoffen, daß es dem Herausgeber in späteren Auflagen gelingt, eine straffe und einheitliche Behandlung des Stoffes mit systematisch aufgebauten Gerätebeschreibungen zu erreichen.

J. R. de Fries

Organic Reactions, Vol. VIII. Herausgegeben von R. Adams *et al.* VIII + 437 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.00. – Im vorliegenden achten Band aus dieser bekannten Serie werden folgende Reaktionen besprochen: die katalytische Hochdruckhydrierung von Estern zu primären Alkoholen mit Kupferchromitkatalysatoren und die Herstellung von Ketonen durch Einwirkung von metallorganischen Verbindungen (Grignard-Reagenzien, Zink- und Cadmiumalkyle) auf Säurechloride. Man hätte begrüßt, wenn auch die zu Ketonen führenden Umsetzungen von Grignard-Verbindungen mit dialkylierten Säureamiden und Lithiumalkylen mit Carbonsäuren hier mit einbezogen worden wären. Sehr gut ist der folgende Abschnitt über die Acylierung von Ketonen zu β-Diketonen und β-Ketoaldehyden, von Stoffen, die synthetisch in der aliphatischen wie in der aromatischen Reihe von großer Bedeutung sind. Fast 600 Literaturzitate unterstreichen die Bedeutung dieses Kapitels, in dem die Kostanecki-Reaktionen, die Baker-Venkataraman-Umlagerungen u. a. m. selbstverständlich eingeschlossen sind. Die nächsten Abschnitte sind der Gewinnung von Aldehyden aus Arylmethylhalogeniden und Hexamethylentetramin (Sommelet-Reaktion) und aus Carbonsäuren und ihren Derivaten durch spezifische Reduktionsverfahren (Lithiumaluminiumhydrid, Zinn(II)-chlorid u. a. m.) gewidmet. Weiter werden die Bereitung von Organolithiumverbindungen und die Darstellung und Umsetzungen der neuerdings wegen ihrer Reaktionsfreudigkeit wichtig gewordenen β-Lactone und zum Schluß die Umsetzungen von Diazomethan mit Aldehyden und Ketonen besprochen. Die einzelnen Kapitel mit allgemeiner Besprechung der Reaktion, Absteckung ihres Anwendungsbereiches, kurzer Diskussion des Reaktionsmechanismus, Aufführung von Arbeitsvorschriften und tabellarischer Zusammenfassung der in der Literatur beschriebenen Anwendungsbeispiele sind durchaus lesbar abgefaßt und halten den hohen Standard, durch den sich schon die früheren Bände der *Organic Reactions* auszeichneten.

H. Schmid

Structure of Molecules and Internal Rotation. Von SAN-ICHIRO MIZUSHIMA. X + 244 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 6.00. – Insbesondere im Zusammenhang mit der Konstellationsanalyse aliphatischer und alizyklischer Verbindungen der organischen Chemie ist der Begriff der Hinderung der freien Drehbarkeit von eminenter Wichtigkeit geworden. Im vorliegenden Werk wird nun dieser Begriff der freien sowie der gehinderten Drehbarkeit an zahlreichen Beispielen sowohl vom experimentellen als auch vom theoretischen Standpunkt her behandelt. Eingehende Anwendungsbeispiele der so abgeleiteten Begriffe bei der Deutung der physikalischen Eigenschaften von Paraffinen und ihrer Halogenderivate sowie bei der Konfigurationsbestimmung von Polypeptiden geben einen vorzüglichen Einblick in die Leistungsfähigkeit der so geschaffenen Betrachtungsweise. Entsprechend der einschränkenden Zielsetzung des Buches fehlen Beispiele aus der eingangs zitierten Konstellationsanalyse im Sinne von D.H.R. BARTON. – Wie alle jene Monographien, in denen ein Autor, der wesentlich zur Weiterentwicklung einer bestimmten Forschungsrichtung beigetragen hat, fast ausschließlich die Resultate der eigenen Forschungsgruppe präsentiert, verlangt dieses Buch oft ein Lesen zwischen den Zeilen und einen kritischen Vergleich mit den Arbeiten und Ansichten der anderen auf dem gleichen Gebiet tätigen Forscher. Gerade dadurch wird ein solches Werk zur stimulierenden Lektüre, die im hier besprochenen speziellen Fall all jenen, die sich für Fragen der Zusammenhänge zwischen Struktur und physikochemischen Eigenschaften interessieren, wärmstens empfohlen werden kann. E. HEILBRONNER

Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben. 4. Auflage. Von A. EUCKEN und R. SUHRMANN. XII + 329 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1954. Gebunden DM 15.–. – Die vierte Auflage erscheint fast unverändert und bloß zwei Jahre nach der dritten, was für die weite Verbreitung und allgemeine Beliebtheit des Buches spricht. – Die Aufgabensammlung zeichnet sich dadurch aus, daß zu jedem Sachgebiet mehrere Aufgaben von verschiedenem Schwierigkeitsgrad angeführt sind. Sie bietet damit dem Leiter eines physikalisch-chemischen Praktikums die Möglichkeit, einerseits die Schwierigkeit der Aufgabe den Fähigkeiten des Praktikanten anzupassen, andererseits parallel arbeitenden Praktikanten gleichartige, aber verschiedene Aufgaben zuzuteilen, was den gegenseitigen Erfahrungsaustausch der Praktikanten unter sich nicht unerwünscht, sondern höchst nützlich gestaltet. – Die große Zahl von Aufgaben (121 Nummern) bringt es mit sich, daß die einzelnen experimentellen Anordnungen und Maßnahmen zum Teil nicht sehr ausführlich beschrieben sind. Die Vorschriften sind denn auch erfahrungsgemäß nicht immer so narrensicher wie etwa diejenigen des allerdings in vielen Teilen veralteten und überdies vergriffenen «Fajans-Wüst». K. HUBER

Outlines of Enzyme Chemistry. Von J.B. NEILANDS und P.K. STUMPF. X + 315 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 6.50. – Kurzgefaßte Monographien der Fermentchemie, wie sie das vorliegende Werk darstellt, gibt es bereits mehrere. Die Autoren haben jedoch insofern neue Wege beschritten, als sie auf eine ausführliche Systematik verzichten und diese durch übersichtliche Tabellen ersetzt haben. Auch die Grundtatsachen der allgemeinen Enzymologie sind in den beiden ersten Abschnitten (General Principles; Physical Chemistry) eher knapp, aber klar und prägnant abgehandelt worden. Demgegenüber wird – der heutigen Tendenz entsprechend – den biologischen Aspekten der Enzymologie breiter Raum zugestanden; dies aus der Überzeugung heraus, daß die Kenntnis des Zusammenwirkens der Fermente und der Regulationsmechanismen für das Verständnis ausschlaggebend ist. In diesem Sinne sei der letzte Abschnitt «Metabolic Patterns» lobend erwähnt, in welchem die wichtigsten Multi-Enzym-Systeme des Stoffwechsels übersichtlich und ansprechend zur Darstellung gebracht worden sind. In formaler Hinsicht sind es neben der klaren Gliederung des Textes vor allem die recht zahlreichen Photographien, Diagramme und Tabellen, welche dieses Werk für den interessierten Studenten wie auch für alle mit der Materie weniger Vertrauten zu einem geschätzten, zuverlässigen und erschwinglichen Ratgeber machen. H. AEBI

Dechema-Werkstoff-Tabelle, 3. Bearbeitung, 4. Lieferung. Bearbeiter: E. RABALD und H. BRETSCHNEIDER. 100 Einzelblätter. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Unkostenbeitrag pro Blatt DM 0.30 (Dechema-Mitglieder DM 0.24). – Von der hier bereits besprochenen Dechema-Werkstoff-Tabelle sind weitere 100 Blätter erschienen, welche die Stichworte «Butan» bis «Cavit» umfassen. Der größte Teil der Blätter entfällt auf die Derivate des Butans und die Calciumverbindungen. Der Nahrungsmittelindustrie dienen die Tabellen über «Butter» und «Casein». A. BIELER

Progress in Stereochemistry 1. Herausgegeben von W. KLYNE. VIII + 378 Seiten. Butterworths Scientific Publications Ltd., London 1954. Auslieferung: I.R. Maxwell & Co., Ltd., London. Gebunden 50 s. – Es sind nun mehr als fünfundzwanzig Jahre verstrichen, seit im FREUDENBERGschen Handbuch *Stereochemie* das gesamte stereochemische Wissen der Zeit systematisch gesammelt und dargestellt wurde. Trotz wichtigen Fortschritten, die unterdessen in zahlreichen Richtungen gemacht wurden (z. B. Reaktionsmechanismen, Konstellationsanalyse, absolute Konfiguration), ist es seither nur bei einzelnen Monographien über Teilgebiete geblieben; umfassende Übersichten, wie sie FREUDENBERG ursprünglich als Ergänzung seines Werkes vorgesehen hatte, unterblieben. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß KLYNE sich entschlossen hat, die wichtigsten Abschnitte der zerstreuten modernen stereochemischen Literatur durch prominente Mitarbeiter handbuchmäßig darstellen zu lassen. Dabei wurden besonders diejenigen Gebiete berücksichtigt, auf denen in den letzten Jahren prinzipielle Fortschritte erzielt wurden, nämlich: Die Form von einfachen Molekeln (WALSH); die Konstellation von Sechsringen (KLYNE); Reaktionsmechanismen und Kinetik (DE LA MARE); Stereochemie und spektroskopische Eigenschaften organischer Verbindungen (BRAUDE und WAIGHT); Konfigurationsbeziehungen (MILLS und KLYNE); die Stereochemie der Wasserstoffbindung (HUNTER); die Stereochemie von hochmolekularen Verbindungen (AMBROSE); die Stereospezifität von Enzymen (WHITTAKER); die Stereochemie von Komplexverbindungen (NYHOLM). – Dank der geschickten Auswahl ist das Buch vielseitig interessant, nicht nur für Spezialisten. Die Artikel sind klar und übersichtlich geschrieben, gut aufeinander abgestimmt und führen durch zahlreiche Zitate sowohl auf die Originalliteratur als auch auf Monographien; die Literatur ist bis Ende 1953, zum Teil sogar bis 1954 berücksichtigt. Das Buch weist – wie es für ein solches Gebiet unerläßlich ist – zahlreiche Formelillustrationen auf und ist auch sonst sehr ansprechend ausgestattet. Es ist nur zu hoffen, daß, wie der Titel anzudeuten scheint, eine Fortsetzung dieses wertvollen Werkes vorgesehen ist. H. DAHN

Reaktionen in und an festen Stoffen. Von K. HAUFFE. XI + 696 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 78.–. – Die Erforschung der Reaktionen mit festen Stoffen schwillt in den letzten Jahrzehnten und besonders seit Kriegsende lawinenartig an, und ein Ende der Ausweitung ist vorläufig nicht abzusehen. Es ist daher eine schwierige, aber auch äußerst dankenswerte Aufgabe, den momentanen Stand der raschen Entwicklung wie mit Hilfe einer Blitzlichtaufnahme, die scharf und klar die hintersten Winkel ausleuchtet, festzuhalten. Dem Autor des Buches ist die Lösung weitgehend gelungen. Eine Fülle von Ergebnissen auch aus allerneuester Zeit ist nicht nur zusammengetragen, sondern auch übersichtlich geordnet und in so durchdachter Weise vorgetragen, daß die Lektüre des Buches zum Genuß wird. Nach einem einleitenden Kapitel (1) berichtet er zunächst über Fehlordnungserscheinungen in Kristallen (2) und den Zusammenhang zwischen Fehlordnung und dem elektrischen Verhalten (3). Darauf folgt (4) eine Besprechung des Einflusses von Randschichten auf Festkörperreaktionen, an dessen Herausarbeitung HAUFFE selber maßgeblich beteiligt ist. Eine Diskussion der Diffusionsvorgänge in festen Stoffen einerseits vom Standpunkt der Phänomenologie, anderseits von dem der atomistischen Theorie aus schließt die Reihe der vorbereitenden Kapitel (5). Die so erarbeiteten Grundlagen werden sodann ausgewertet in der Besprechung der Oxydationsvorgänge an Metallen und Metallegierungen (6), des Mechanismus der Bildung von Ionenverbindungen höherer Ordnung (7) und der industriell wichtigen Reduktions- und Röstprozesse (8). Schlußbetrachtungen (9) und ausreichende Register beschließen das Buch. Von Nutzen schiene uns, wenn eine tabellarische Zusammenstellung der verwendeten Symbole beigefügt würde. – Nachdem wir dem Werk die gebührende Anerkennung gezollt haben, dürfte es auch erlaubt sein, gewisse Bedenken anzumelden. HAUFFE wählt, wie er auch im Vorwort ausdrücklich erwähnt, die so fruchtbare WAGNER-SCHOTTKYsche Fehlordnungstheorie als roten Faden seiner Ausführungen. Dagegen ist gewiß nichts einzuwenden. Dabei aber stehen bleiben würde häufig der Wirklichkeit nicht gerecht werden. Wir möchten dies an einem Beispiel, das uns aus eigenen Untersuchungen wohlvertraut ist, erläutern, nämlich an der Oxydation von Zink (Dissertation LASKE, Bern 1954). Anlauf- und Zunderschichten mögen oftmals annähernd strukturlose, kompakte Schichten monotoner Dicke sein. Oxydschichten, die sich bei der Oxydation von Zink an der Luft bei Temperaturen bis 350 °C bilden, sind es jedenfalls nicht. Aus elektronenmikroskopischen und -diffraktographischen Untersuchungen folgt: Die Schichten sind mehr oder weniger locker gebaut, wobei die

Kristallitgröße mit der Oxydationstemperatur zunimmt. Bei 350°C wachsen außerdem bis mehrere μ lange Nadeln aus der Schicht heraus, die übriges auch von G. PFEFFERKORN beschrieben worden sind. Je nach der Orientierung des Muttermetalls sind die Oxydkristallite (nicht aber die Nadeln) mehr oder weniger gut nach dem Metallgitter orientiert, und zwar auf der Metallseite der Oxydschicht besser als auf der Außenseite, wobei der Grad der Durchorientierung wieder temperaturabhängig ist. Ein bei tieferer Temperatur noch vorhandener amorpher Anteil verschwindet mit steigender Temperatur bei etwa 300°C. – In Anbetracht dieser Ergebnisse versteht man es, wenn HAUFFE bei der Besprechung der Oxydation des Zinks (S. 468 ff. für eine Temperatur von 390°C) von einer «nicht guten Reproduzierbarkeit» spricht. Ja, man wird sich fragen müssen, wie weit es in solchen Fällen noch sinnvoll sein kann, aus der Gesamtschichtdicke, ohne Berücksichtigung der speziellen morphologischen Beschaffenheit, eine Zunderkonstante zu berechnen und sie mit aus der Fehlordnungstheorie berechneten Werten zu vergleichen. K. HUBER

Einführung in die Energetik und Kinetik biologischer Vorgänge. Von W. BLADERGROEN. IX + 368 Seiten. Verlag Wepf, Basel 1955. Gebunden Fr. 29.–. – Das vorliegende Werk darf wohl als Fortsetzung des Buches *Physikalische Chemie in Medizin und Biologie* betrachtet werden. Wie jenes stellt es im wesentlichen eine zusammenfassende, aber auch erweiterte Sammlung der in den vergangenen Jahren vom wissenschaftlichen Bureau der Sandoz AG herausgegebenen Broschürenreihe über «Ausgewählte Kapitel aus der allgemeinen Biochemie» dar, welche dem Mediziner bereits wohlbekannt ist. In den siebzehn Kapiteln, welche in bunter Reihenfolge aneinandergereiht sind, hat es der Autor verstanden, Grundtatsachen und aktuelle Probleme der biologischen Energetik, der Enzymologie, der Ernährungslehre und anderer Wissenszweige der Biologie in knapper und leichtfaßlicher Form darzustellen. Zum guten Verständnis tragen nicht zuletzt die klare Gliederung des Textes und die reichliche Illustration mit Formelbildern, Tabellen und Diagrammen bei. Jedem Kapitel ist ein recht umfangreiches Literaturverzeichnis beigegeben, während am Schluß eine Tafel der Symbole und Einheiten, ein Autoren- und Sachregister zu finden sind. Da der Autor – wie er im Vorwort selbst unterstreicht – damit gar kein Lehrbuch schaffen wollte, durfte er es sich erlauben, bei elementaren Dingen gelegentlich unvollständig zu bleiben, um dann dafür teilweise recht ausführlich bei speziellen Fragen und Experimenten zu verweilen. Gerade diese wohlabgewogene Auflockerung des gebotenen Stoffes macht es nun wohl aus, daß die Lektüre dieses Buches, das sich vor allen an den Biologen und Mediziner wendet, so anregend ist. H. AEBI

Compounds with Condensed Thiophene Rings. Von H. D. HARTOUGH und S. L. MEISEL. XV + 515 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 16.50. – Das vorliegende Buch stellt eine Fortsetzung des in der gleichen Reihe von H. D. HARTOUGH verfaßten Werkes über Thiophen und seine Derivate dar. In einem der ersten Kapitel wird die chemische Reaktivität von Thiophensystemen auf Grund neuerer Vorstellungen kurz diskutiert. Es folgt die Darstellung der Chemie (Herstellungsverfahren, Eigenschaften und Umsetzungen) von Thionaphten, Dibenzthiophen und Thiophenen mit mehreren ankondensierten carbozyklischen Ringen sowie von Thiophenderivaten mit kondensierten heterozyklischen Ringen. Beim Lesen der einzelnen Abschnitte wird man vom Bestreben der Autoren beeindruckt, alles bisher Bekanntgewordene über diese Verbindungsklasse zwar kritisch, doch möglichst erschöpfend darzustellen, wodurch diese erstmalige Übersicht einen erhöhten Wert gewinnt. Das Buch enthält ferner einen Abschnitt über Thioindigo und verwandte Farbstoffe, der naturgemäß keine vollständige Behandlung erfahren konnte. Das vom Verlag gut ausgestattete Werk wird von all denen, die mit der Thiophenchemie in näherer Berührung stehen, warm begrüßt werden. H. SCHMID

Solubilization and Related Phenomena. Von MARY EVELYN LAING McBAIN und E. HUTCHINSON. XV + 259 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden $ 8.00. – Der bekannte Kolloidchemiker J. W. McBAIN, früher Professor an der Stanford University, Kalifornien, hat einen großen Teil seines Lebenswerkes der Untersuchung der kolloiden Elektrolyte, speziell der Seifen, gewidmet. Er hatte begonnen, das experimentelle Material zu einem Buch kritisch zusammenzufassen, um ein Bild der gesicherten Vorstellungen über die Struktur und Eigenschaften dieser Systeme zu geben. Der Tod hinderte ihn 1953, das Werk zu vollenden. Seine Mitarbeiter haben jedoch die Arbeit mit dem vorliegenden Buch zu Ende geführt. – «Solubilization» ist ein Begriff, der von McBAIN geprägt wurde und der sich in der englischen Fachliteratur allgemein eingeführt hat. Er bezeichnet die Lösung von Stoffen in einem an sich nicht lösenden Medium mit Hilfe kolloider Elektrolyte, z. B. die Lösung eines Kohlenwasserstoffes mit Seifen in Wasser. Diese Lösungen stehen zwischen echten Lösungen molekular disperser Stoffe und den Emulsionen, in denen das Gelöste in mikroskopisch sichtbaren Tröpfchen verteilt ist. Bei der Solubilization sind Micellen für den Lösungseffekt verantwortlich. – Im Buch sind nach einführenden Kapiteln die physikalische Chemie und Thermodynamik kolloider Elektrolyte dargestellt, wobei auf die Bedeutung der kritischen Micellbildungskonzentration hingewiesen wird. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen über Solubilization werden übersichtlich und kritisch zusammengestellt, um dann den Mechanismus der Lösungsvorgänge mit Micellen und deren noch umstrittenen Bau zu diskutieren. – Der Solubilization sind andere Lösungseffekte verwandt, wie «Co-Solvency» und «Blending» (Lösung mit Lösungsmittelgemischen) und «Hydrotropy» (Erhöhung des Lösungsvermögens von Wasser für organische Verbindungen durch bestimmte, hydrotrope Verbindungen, wie gewisse Salze und einige organische Verbindungen). Diese Erscheinungen werden kurz behandelt. Einige kleinere Kapitel befassen sich mit den praktischen Anwendungen und der physiologischen Bedeutung der Solubilization sowie dem Verhalten der Polyseifen und der Theorie der Lichtstreuung. – Das Buch ist als klare und wohlabgewogene kritische Übersicht über die verwirrende Fülle der experimentellen Untersuchungen an kolloiden Elektrolyten zu empfehlen. P. v. TAVEL

Sicherheit im Chemiebetrieb. Ein Handbuch der Betriebsgefahren in der chemischen Industrie. Herausgegeben in Zusammenarbeit und unter Förderung der chemischen Industrie von GUGGER, HEERING, MÜLLER, PRAHL, SCHILDT, VOLKMANN und WEBER. 506 Seiten. Econ-Verlag, Düsseldorf 1954. Gebunden DM 14.80. – Das längst vergriffene Buch von MARTIUS *Betriebsgefahren in der chemischen Industrie* wurde durch die Verfasser erweitert und umgestaltet. Dem allgemeinen Abschnitt über die Unfallsicherheit im Betriebe folgen die Schutzmaßnahmen gegen Brände und Explosionen sowie besonders solche gegen mechanische und elektrische Gefahren. Soweit wird das Buch jedem industriellen Betrieb gerecht. Betrachtet man aber die Angaben über die durch chemischen Produkte verursachten Unfallmöglichkeiten, so kommen die daraus erwachsenden Gefahrenquellen, die auf rund 80 Seiten behandelt werden, zweifellos zu kurz. Darüber kann auch die Angabe nicht hinwegtäuschen, daß gemäß der Statistik «nur» rund 12% aller gemeldeten Unfälle in der chemischen Industrie auf diese Ursachen, d. h. «gesundheitsschädliche Einwirkungen» sowie «brennbare und explosive Stoffe» zurückzuführen sind. Dies insbesondere, wenn man bedenkt, daß rund 15% dieser beiden Gruppen, bezogen auf die gesamte Unfallzahl, einen tödlichen Ausgang nahmen. – Beachtenswert sind die zahlreichen Beispiele von Unfällen, die in den Text eingestreut sind. Es hätte immerhin nicht geschadet, wenn, wie dies üblich ist, auch die Quellen angeführt wären, anhand welcher man sich über Einzelheiten der betreffenden Vorkommnisse orientieren könnte. – Dem im Betriebe Tätigen (ohne Einschränkung auf den chemischen Betrieb) werden die Skizzen und Bilder wertvolle Anregungen liefern, die eine Verringerung der Gefahrenquellen ermöglichen. A. EBERT

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

The Roger Adams Symposium. Papers presented at a Symposium in Honor of ROGER ADAMS at the University of Illinois, September 3 and 4, 1954. IX + 140 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 3.75.

Analysis of Insecticides and Acaricides. Von F. A. GUNTHER und R. C. BLINN. XI + 696 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Gebunden $ 14.00.

Prüfung und Verarbeitung von Arzneidrogen. Von F. GSTIRNER. 1. Band: *Chemische Prüfung.* XI + 377 Seiten. Gebunden DM 36.–. 2. Band: *Verarbeitung.* V + 249 Seiten. Gebunden DM 24.–. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955.

An Introduction to Chemistry. Von H. L. RITTER. XI + 649 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 6.50.

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage. Herausgegeben von E. MÜLLER. Band III: *Physikalische Methoden,* Teil 2: *Elektrische, optische, magnetische und akustische Methoden.* XXVIII + 1078 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955. Gebunden DM 186.–.

New Methods in Analytical Chemistry. Von R. Belcher und C. L. Wilson. XII + 287 Seiten. Chapman & Hall Ltd., London 1955. Gebunden 30 s.

Chemical Properties of Organic Compounds. An Introduction. Von E. N. Marvell und A. V. Logan. X + 326 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 4.75.

Silicium · Schwefel · Phosphate. Kolloquium der Sektion für Anorganische Chemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie, Münster (Westfalen), 2.–6. September 1954. XI + 292 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Broschiert DM 24.–.

Untersuchungen über den Einfluß dritter Analysenpartner auf die spektrochemische Analyse. Von J. von Calker und R. Wienecke. Nr. 141 der «Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen». 25 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 9.10.

Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wäßrigen Systemen. Von F. Seel. 348 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Gebunden DM 29.–.

Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution. Von L. J. Bellamy. Übersetzt von W. Brügel. XVI + 300 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955. Gebunden DM 24.–.

Hefe und Alkohol sowie andere Gärungsprodukte. Von H. Kretzschmar. XV + 648 Seiten und 3 Tafeln. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 66.–.

Untersuchungen über Reaktionen in flüssigem Ammoniak. Von O. Schmitz. Nr. 128 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. 82 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 17.75.

Die Berechnung von Federungselementen aus Gummi. Von C. W. Kosten und S. de Meij. 32 Seiten. Mitteilung Nr. 268 der Rubber-Stichting, Delft 1954. o. Pr.

Kleine Technologie des Erdöls. Von H. Ruf. 258 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel und Stuttgart 1955. Ganzleinen Fr. 26.–.

Die chemische Fabrik. Aufbau, Betrieb, Führung. Von H. Truttwin. VII + 220 Seiten und 5 Pläne. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1955. Ganzleinen DM 32.–, geheftet DM 29.30.

Über neue Sauerstoff- und Fluor-haltige Komplexe. Von W. Klemm. Nr. 160 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. 38 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 10.80.

Diffusion in Metallen. Von W. Seith. 2. Auflage, unter Mitarbeit von Th. Neumann. VI + 306 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Ganzleinen DM 39.–.

Handbuch der mikrochemischen Methoden, herausgegeben von F. Hecht und M. K. Zacherl. Band II, Teil 1: *Verwendung der Radioaktivität in der Mikrochemie.* Arbeiten von E. Broda und T. Schönfeld; T. Bernert, B. Karlik und K. Lintner; H. Lauda. V + 423 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1955. Subskriptionspreis (bei Verpflichtung zur Abnahme des ganzen Werkes): Ganzleinen Fr. 66.40, sonst Fr. 83.–.

Korrigendum

In der Besprechung des Buches *Ion Transport across Membranes* von H. T. Clarke (Academic Press Inc.), vgl. *Chimia 9* (1955) 68, hat sich leider ein Druckfehler eingeschlichen. Das Symposium an der Columbia-Universität fand im Jahre 1953 (also nicht 1950) statt.

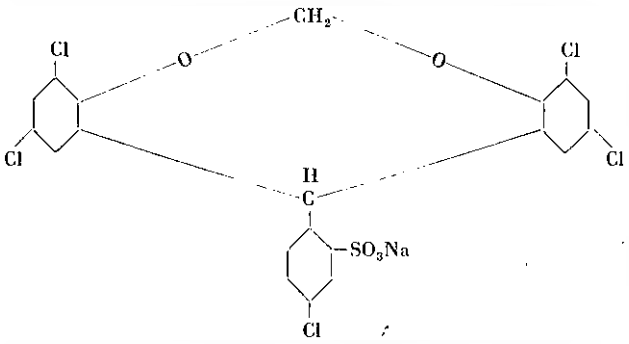
Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schädlingsbekämpfung

1. Halogenhaltige Mittel

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

304038 (P 51). Methylenäther des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5',4''-pentachlortriphenylmethan-6''-sulfonsauren Natriums der Formel



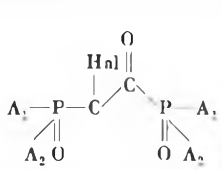
Durch Umsetzung von 2,2'-Dioxy-3,5,3',5',4''-pentachlortriphenylmethan-6''-sulfonsaurem Natrium mit einem Dihalogenmethan.

J. R. Geigy AG, Basel:

305049 (52). Kombination von 1,1-Di-(*p*-chlorphenyl)-2-chloräthanol mit einem inerten Verteilungsmittel.

Ciba AG, Basel:

303952 (51). Kombination einer Verbindung mit der Atomgruppierung



worin A_1 und A_2 über ein Heteroatom an das Phosphoratom gebundene organische Reste und Hal ein Halogenatom bedeuten, mit einem inerten Trägerstoff.

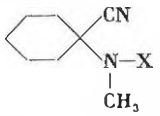
303656 (51). Halogen und Phosphor enthaltende Verbindung. Durch Umsetzung von 1 Mol des Kondensationsproduktes aus Dimethylphosphit und Chloral mit 1 Mol Triäthylphosphit.

303272 (51). Halogen und Phosphor enthaltende Verbindung. Durch Kondensation von 1 Mol Dimethylphosphit mit 1 Mol 1,1,3,3-Tetrachloraceton.

2. Andere Mittel

Cilag AG, Schaffhausen:

303183 (52). N-*n*-Butyroyl-N-(1-cyan-cyclohexyl)-methylamin. Insektenvergrämungsmittel. Umsetzung einer Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel

$$n\text{-}C_3H_7CO\text{-}Y,$$

wobei X und Y sich bei der Reaktion abspaltende Reste bedeuten.

304641 (52) Insektenabhaltendes Mittel, enthaltend ein acyliertes N-(1-Cyan-cyclohexyl)-alkylamin und ein insektenvergrämendes Dialkylamid einer einen aromatischen Rest aufweisenden Carbonsäure.

J. R. Geigy AG, Basel:

305358 (52). Herstellung von insektizid wirkenden, gut haftenden Belägen. Man bringt insektizide Verbindungen in heißflüssigem Zustand durch Versprühen auf die Oberfläche der zu schützenden Objekte auf.

Lancelot Wallace Hallchurch, Codsall near Wolverhampton:

303949 (P 51). Unkrautvertilgungsmittel, enthaltend eine das Unkraut abtötende Substanz und ein Haftmittel, das die Haftung an den Blättern und anderen Teilen des Unkrautes nach dem Aufbringen bewirkt.

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand:

303953 (P 51). Insektenvertilgungsmittel, enthaltend ein organisches Insektizid und aktivierende Stoffe, die zwei durch ein zwei-

wertiges, nicht aus Metall bestehendes Brückenglied verbundene Benzolringe aufweisen.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

303181 (P 44). Schützen von Pelzen, Fellen, Federn, Haaren und andern Waren gegen Fraßschädlinge durch Behandlung mit Amiden aliphatischer Sulfonsäuren.

Böhme Fettchemie GmbH, Düsseldorf:

303182 (P 51). Herstellung von Insektenbekämpfungsmitteln, indem man in der Wärme plastische Stoffgemische, die insektizide Wirkstoffe und Schwelmittel enthalten, bei 40–50° auf einer Strangpresse verformt und die gebildeten Stränge in Teile zerlegt.

Dr. Gustav Eduard Utzinger, Basel:

303184 (51). Mittel mit insektenabhaltender Wirkung. Kombination einer Verbindung mit der Konfiguration



worin R, R_2 und R_3 Alkylradikale und R_1 ein substituiertes Alkylradikal bedeutet, mit einem Trägerstoff.

Textilveredlung

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein:

304032 (P 50). Natriumsalz des Sulfoessigsäure-di-(2-äthyl-*n*-hexyl)-amids. Eine Halogenessigsäure wird durch Umsetzung mit Di-(2-äthyl-*n*-hexyl)-amin in das Halogenessigsäure-di-(2-äthyl-*n*-hexyl)-amid übergeführt, worauf im genannten Zwischenprodukt durch Behandlung mit Natriumsulfit das Halogenatom durch die $NaSO_3$-Gruppe ersetzt wird.

304693 (P 51). Produkt zur Herstellung von Pigmentdrucken und Überzügen auf Fasermaterialien, enthaltend als Bindemittel in wässeriger Dispersion Polymerisate mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, nicht vollständig auskondensierte Kondensationsprodukte und polyfunktionelle Verbindungen, die unter Addition vernetzend wirken.

Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main-Fechenheim:

305091 (P 51). Herstellung hochdisperser, in Wasser kolloidal löslicher Küpenfarbstoffpulver. Man knetet die Leukoverbindungen der Küpenfarbstoffe in Gegenwart von wasserlöslichen plastischen Massen, führt dann durch Zugabe von Oxydationsmitteln die Reoxydation der Leukoverbindungen zu den Küpenfarbstoffen aus und trocknet und mahlt die erhaltenen Produkte.

304715 (P 51). Fluoreszierende heterozyklische Verbindung. Man acyliert 2 Mol ω-Aminoacetophenon mit 1 Mol Terephtaloylchlorid, führt das erhaltene Terephtaloyl-di-ω-aminoacetophenon mit kondensierenden Mitteln in das entsprechende Bisoxazol über und sulfoniert dieses, wobei eine Disulfonsäure erhalten wird.

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

305396 (P 51). Färbepräparat, enthaltend einen sauren Farbstoff und eine Verbindung mit dem Amidosulfonsäurerest.

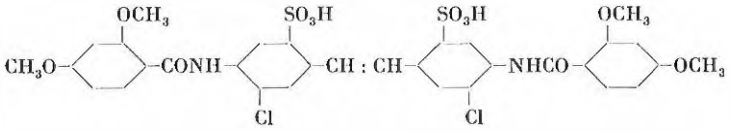
304719 (52). Glykolester, der eine Carbonsäureamidgruppe enthält. Durch Umsetzung von Kokosölfettsäureglykokollid mit 4 Mol Äthylenoxyd bzw. Glykol. Präparationsmittel für Zellwolle.

Colgate-Palmolive Company, Jersey City:

305692 (P 50). Reinigungsmittelmischung, die neben einem festen organischen Reinigungsmittel wenigstens einen die Wirkung desselben erhöhenden Hilfsstoff enthält, in Partikelform. Man vermischt den festen Hilfsstoff in feinverteilter Form in Gegenwart von Feuchtigkeit mit Partikeln des festen organischen Reinigungsmittels derart, daß sich der Hilfsstoff auf der Oberfläche der Reinigungsmittelpartikel agglomeriert.

American Cyanamid Company, New York:

301805 (P 51). Verbindung der Formel:



Durch Umsetzung eines 2,4- Dimethoxybenzoylhalogenids mit der 5,5'-Dichlor-4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfosäure. Optisches Bleichmittel.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

304363 (51). Färbepräparat, enthaltend eine Phosphorverbindung, die sich von einer Phosphorsäure mit mindestens zwei Phosphoratomen ableitet, und eine komplexe Kobalt-, Nickel- oder Kupferverbindung eines mindestens zwei Azogruppen enthaltenden Farbstoffes.

Böhme Fettchemie GmbH, Düsseldorf:

306030 (P 51). Waschmittel in Form von Stücken, Riegeln usw., enthaltend synthetische waschaktive Mittel und Polyalkylenoxydwachse mit einem Molekulargewicht von mindestens 900.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

304367 (P 50). Pigmentdruckpaste, enthaltend ein Polymerisat in emulgierter Form und eine basische höhermolekulare Verbindung.

Sandoz AG, Basel:

305693 (52). Färbebad, das den synthetischen Faseranteil von gemischtem Textilgut aus animalischen Fasern und synthetischen Polyamidfasern beim Färben mit sauren Wollfarbstoffen reserviert. Die Reservierung wird durch einen Gehalt des Bades an Ammoniumrhodanid bewirkt.

Bobingen AG für Textil-Faser, Bobingen:

303243 (P 50). Schlichtemittel auf Basis wasserlöslicher Celluloseäther, enthaltend ein wasserlösliches kapillaraktives Dispergiermittel und eine wasserunlösliche Verbindung mit einem höheren Kohlenwasserstoffrest und einer hydrophilen Gruppe im Molekül.

Nicolas Salkind, Vaucresson:

306350 (P 51 und 52). Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend eine wasserunlösliche nichtionische oberflächenaktive Verbindung mit einer Polyglykoläthergruppe von höchstens 5 Alkenoxyeinheiten und eine wasserlösliche nichtionische oberflächenaktive Verbindung mit einer Polyglykoläthergruppe von wenigstens 6Alkenoxyeinheiten.

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

306349 (P 51). Oberflächenaktives Gemisch mit verbessertem Schaumbildungsvermögen, enthaltend ein wasserlösliches oberflächenaktives Salz einer organischen Säure und ein Verbindung, die im Molekül einen hydrophoben Rest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, die Gruppe



und eine direkt mit zwei Kohlenstoffatomen verbundene SO_2-Gruppe enthält, wobei R ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest ist.

A. Halter

Informations Informationen Notizie

Kunststoffe 1955, die Fachmesse und Leistungsschau der Kunststoffindustrie wird am 8. Oktober in Düsseldorf eröffnet. Die Ausstellung dauert bis zum 16. Oktober.

Dokumentation in der angewandten Chemie. Ein erster internationaler Kongreß über dieses Thema wird vom 22. bis 25. November 1955, zusammen mit einer Ausstellung von Büchern und Geräten, in London stattfinden.

International Congress on Catalysis. Eine Tagung über Katalyse in Philadelphia (Pa) ist für den 10. bis 14. September 1956 in Vorbereitung.

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

CHIMIA

Volumen 9 Fasc. 9 1955 Pag. 195–222

Anwendung von zellmöglichen Alkaloidsynthesen auf einige Gebiete der Arzneimittelsynthese*

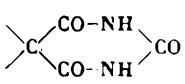
Von Dr. E. JUCKER

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium der Sandoz AG, Basel

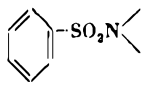
Leitung: Prof. Dr. A. STOLL

I. Einleitung

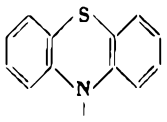
Die Arzneimittelforschung ist zurzeit in rapider Entwicklung begriffen; Forschungslaboratorien der pharmazeutisch-chemischen Industrie setzen ihren Apparat für die Schaffung von neuen totalsynthetischen Arzneimitteln ein, und täglich werden neue Verbindungen als Medikamente auf den Markt gebracht. Viele dieser Produkte sind, biologisch betrachtet, reine Kunstprodukte, d. h. sie stehen in keinem Zusammenhang mit irgendwelchen tierischen oder pflanzlichen Verbindungen. Als Beispiele seien nur die Barbiturate, die Sulfonamide und die in neuester Zeit als Neuroplegika bekanntgewordenen Phenothiazinderivate erwähnt:



Barbiturate

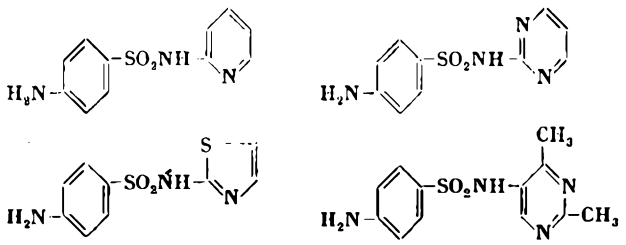


Sulfonamide



Phenothiazine

Vorausgesetzt, daß eine oder mehrere Molekülgruppierungen in einem größeren Verband als für die pharmakologische Wirkung verantwortlich erkannt sind, wird bei der Synthese dieser Heilmittel so vorgegangen, daß Variationen an der charakteristischen Gruppierung vorgenommen werden. So enthalten alle Sulfonamide die Gruppe Ar–$SO_2N<$; um diese sind die mannigfaltigsten Reste angeordnet:

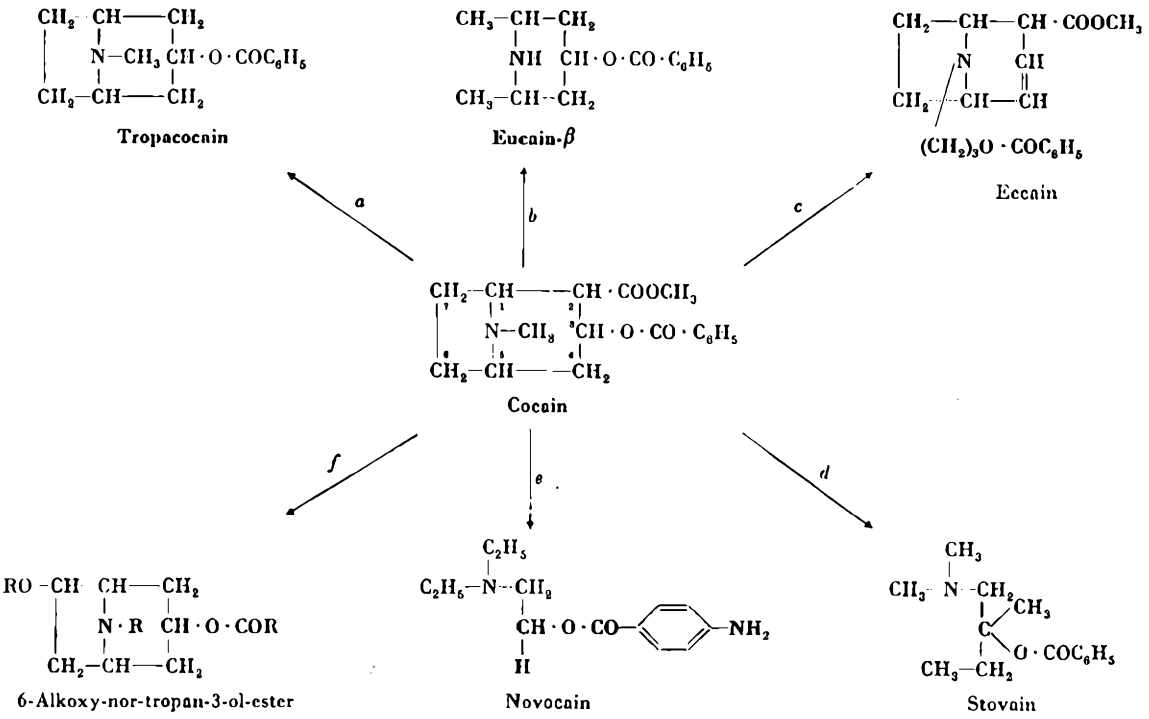


Eine andere Möglichkeit der Schaffung neuer Heilmittel besteht hingegen darin, daß als wirksam erkannte und in der Medizin als Heilmittel benutzte Verbindungen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs auf künstlichem Wege, d. h. synthetisch, nachgebildet werden. Das Ziel der chemisch-synthetischen Arbeit ist dann einerseits die Total- oder Partialsynthese des Naturstoffes selbst, anderseits die Herstellung von Modellsubstanzen. Solche Modellsubstanzen enthalten gewisse Atomgruppierungen des natürlichen Vorbilds, von denen bekannt ist oder angenommen wird, daß sie für die pharmakologische Wirkung verantwortlich sind. Sie besitzen eine dem Aufbau des natürlichen Produktes entsprechende Molekel, die aber diesem gegenüber durch Variierung gewisser Gruppen oder durch Einführung neuer Substituenten verändert ist, oder einen einfacheren, der Synthese leichter zugänglichen Molekülverband. Hierbei wird so vorgegangen, daß die Konstitutionsformel auf dem Papier in Bruchstücke zerlegt und dann versucht wird, diese einzelnen Bruchstücke zu synthetisieren und anschließend auf ihre pharmakodynamischen Eigenschaften hin zu prüfen. Dieses Verfahren ist schon wiederholt mit Erfolg angewendet worden, wobei nur die Beispiele des Cocains und des Morphins zitiert werden sollen. Es sei aber hier schon darauf hingewiesen, daß, wenn auch den einzelnen nach diesen Überlegungen hergestellten Bruchstücken eine ausgesprochene pharmakologische Wirkung zukommt, sich diese nicht unbedingt mit der angestrebten Wirkung des als Vorbild dienenden Naturstoffes zu decken braucht. Vielmehr ist es auf diese Weise oft möglich gewesen, bei den Nachbildungsprodukten unerwartete, zum Teil wertvolle, praktisch verwertbare Wirkungen zu entdecken. Wir wollen diesen Weg zur Schaffung von neuen Heilmitteln an den Beispielen des Cocains[1] und des Morphins[2] schildern:

* Nach einem Vortrag, gehalten am 17. Juni 1955 am Chemischen Institut der Universität Basel.

[1] J. BÜCHI, *Arzneimittelforsch.* 2 (1952) 1.

[2] J. LEE, *Medicinal Chemistry*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York 1951.



Das obenstehende Schema zeigt, daß die Cocainmolekel in folgenden Richtungen nachgebildet werden kann:

a Eliminierung der veresterten Carboxylgruppe an C2 und Veresterung des C3-Hydroxyls mit verschiedenen Säuren (Benzoesäure: Tropacocain).

b «Öffnen» der Bindung C6–C7 führt zu «offenen» Cocainen, z. B. Eucain-*β*.

c Eliminierung des C3-Hydroxyls und geeignete Substitution am Stickstoff: Eccain.

d Nach Aufhebung beider Ringsysteme nur noch entfernte Ähnlichkeit mit Cocain; als Charakteristikum bleibt bestehen die $N\text{–}CH_3$-Gruppe und ein durch Benzoesäure verestertes Hydroxyl: Stovain.

e Ähnlich wie bei *d* beschrieben; als Säure wurde *p*-Amino-benzoesäure verwendet: Novocain.

f In neuester Zeit aufgehaute[3] 6-Alkoxy-nor-tropin-ester, die sich vom Cocain durch das Fehlen der Carboalkoxygruppe an C2 und durch das Vorliegen einer Alkoxy-Gruppe an C6 unterscheiden.

Vielfach regen die Eigenschaften solcher Abwandlungsprodukte wiederum zur Weiterentwicklung durch synthetisches Arbeiten an, und so passiert es öfters, daß z. B. von einem einzigen Alkaloid aus eine ganze «Kettenreaktion» ausgeht; im Falle des Cocains ist dies tatsächlich auch der Fall gewesen, und seine Nachbildungsprodukte zählen nach Hunderten. Viele von ihnen sind hervorragende Lokalanästhetika, und Cocain selbst wurde so aus dem Arzneischatz fast verdrängt.

Ganz ähnlich war es auch mit Morphin und seinen Nachbildungsprodukten. Die bekannten, zum Teil sehr erwünschten, wertvollen, zum Teil aber wegen der Gefahr der Gewöhnung oder gar der Verleitung zum Mißbrauch so gefürchteten Eigenschaften des Morphins führten schon bald nach der Aufklärung seiner Struktur zu Versuchen mit dem Ziel, die Base durch ähnlich wirkende, aber harmlosere Verbindungen zu ersetzen. Die «Aufspaltung» der Morphinformel führte zu mehreren Reihen[4,5], von denen die auf der folgenden Seite oben aufgeführten genannt seien:

Es würde weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, wollte man sich mit den einzelnen der hier angedeuteten «Nachahmungsrichtungen» befassen; zusammenfassend läßt sich sagen, daß einzelne der nach diesem Gedankengang hergestellten Verbindungen das Morphin hinsichtlich der Wirkungsstärke übertreffen und dabei weniger toxisch und gefährlich zu sein scheinen.

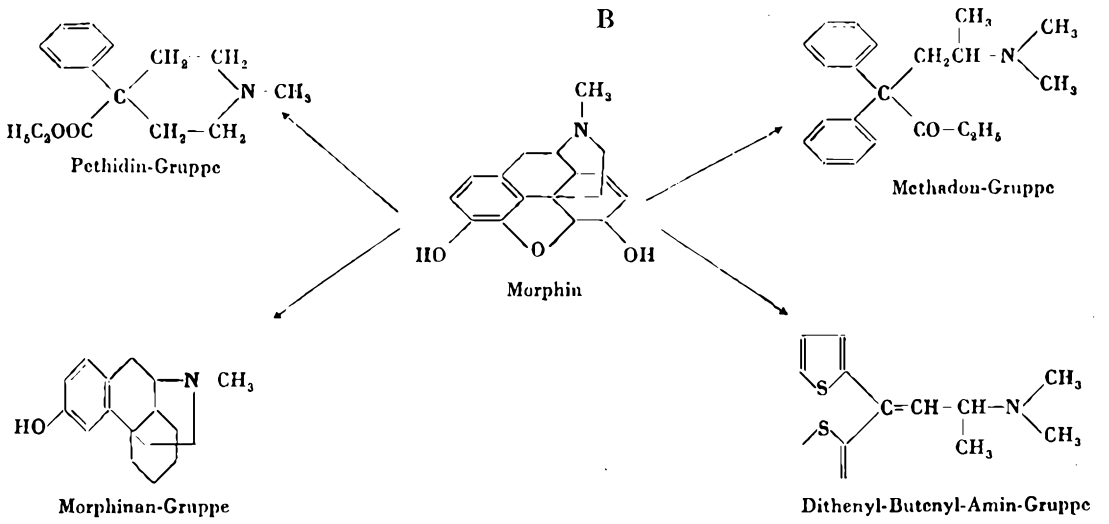
Gerade das eben beschriebene Verfahren scheint uns besonders reizvoll zu sein, und zwar deshalb, weil es einerseits zu Produkten führt, die mit Naturstoffen in genetischem Zusammenhang stehen, und anderseits die an und für sich nicht sehr befriedigende «Konfektionsarbeit»[6] bis zu einem gewissen Grad ausschließt. Mit diesem Ausdruck wird die Synthese von Dutzenden, ja oft von Hunderten von Verbindungen gekennzeichnet,

[3] A. Stoll, E. Jucker und A. Lindenmann, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 571.

[4] J. Lee, *Medicinal Chemistry*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York 1951.

[5] O. J. Braenden und P. O. Wolff, *Bull. Org. Mond. Santé 10* (1954) 1003.

[6] Meines Wissens wurde dieser treffende Ausdruck zum erstenmal von J. Büchi (*Arzneimittelforsch. 2* [1952] 1) geprägt.



die darauf abzielt, aus einer möglichst großen Anzahl neuer Stoffe einige mit interessanter Wirkung herauszusuchen, wobei die einzelnen Verbindungen selbst nur unter sich in einem Zusammenhang stehen. Der Idealfall des Treffers mit dem Pfeil gegenüber dem Fischzug mit dem Netz läßt sich indessen nur selten verwirklichen.

Wenn man sich nun als Aufgabe die Synthese neuer Heilmittel mit Beziehung zu bestimmten Naturprodukten stellt, so ergeben sich verschiedene Möglichkeiten bei der Auswahl der Modellsubstanzen. Wir wollen bei unsern kurzen Betrachtungen alle Versuche von vornherein ausschließen, die Produkte animalischen Ursprungs, wie z. B. natürliche Östrogene, als Vorbilder verwendeten und dabei zu hochinteressanten Derivaten führten, die eine gewisse Verwandtschaft mit dem Naturprodukt zeigen. Aber auch das Gebiet der pflanzlichen Naturstoffe ist viel zu umfangreich, um eine umfassende Darstellung in diesem Rahmen zu erlauben, und wir werden deshalb nur von einem relativ kleinen Teilgebiet, nämlich von den Alkaloiden, sprechen. Dabei sei nicht gesagt, daß andere pflanzliche Naturstoffe, wie z. B. die gerade heute so wichtig gewordenen Flavonderivate, nicht auch von großem Interesse seien; wir beschränken uns auf die Alkaloide, weil wir dieses Gebiet selbst mit bearbeitet haben.

II. Theorien der Alkaloidbiogenese und Übersicht über zellmögliche Alkaloidsynthesen

Seit der Entdeckung des Morphins im Jahre 1806 hat das Interesse der Chemiker und Mediziner für die aktiven Prinzipien der alkaloidführenden Drogen stets zugenommen, und etwa seit der Jahrhundertwende ist man bestrebt, das aktive Prinzip solcher Drogen zu isolieren, rein darzustellen und in stets gleichbleibender, wägbarer Form den Kranken zur Verfügung zu stellen. Schon bald nach der Isolierung der ersten Alkaloide begannen die Chemiker sich auch für deren Struktur zu interessieren, und im Anschluß an die ersten Konstitutionsaufklärungen in der Alkaloidreihe setzten dann auch Versuche zur Totalsynthese ein. Die erste Totalsynthese eines Alkaloids, des Coniins[7], erschloß dann ein neues Gebiet für die Arzneimittelsynthese. Mit dem Fortschreiten der Kenntnis der Alkaloidstruktur entstand aber auch das Bedürfnis, die Entstehung dieser Basen in der Pflanze zu erkennen, und ebenfalls um die Jahrhundertwende begannen die Chemiker und Biologen ganz bewußt die Frage nach der Biogenese der Alkaloide zu stellen.

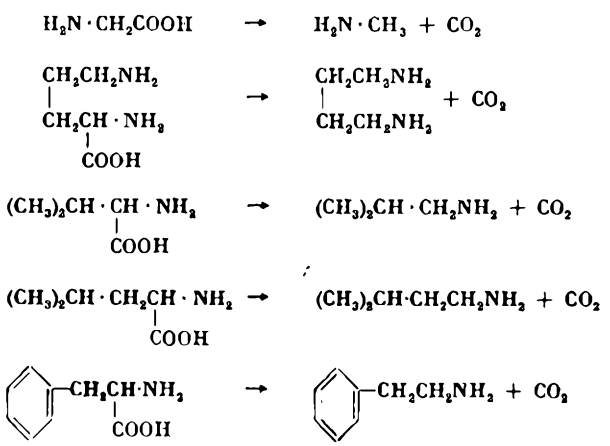
In diesem Zusammenhang wurde auch immer wieder die Frage nach der teleologischen Bedeutung der Alkaloide im Pflanzenleben aufgeworfen. Während aber das bisher vorliegende experimentelle Material die Beantwortung dieser letzten Frage noch nicht zuläßt, bestehen immerhin über die Biogenese der Alkaloide durch experimentelle Befunde gut gestützte Theorien, die, wenn sie auch über den wirklichen Entstehungsprozeß der Alkaloide in der pflanzlichen Zelle nichts aussagen können, doch plausible Hypothesen für die Biosynthese mancher Alkaloide darstellen. Wir wollen deshalb im folgenden die teleologische Bedeutung der Alkaloide im pflanzlichen Leben beiseite lassen und wenden uns den Theorien ihrer Biogenese zu.

Diese Theorien basieren im wesentlichen auf den Beziehungen zwischen den Aminosäuren des Eiweißes und den Alkaloiden, und so ist es auch nicht verwunderlich, daß es gerade die Arbeiten Emil Fischers waren, die um 1900 den ersten Anstoß in dieser Richtung gaben. Bei der Analyse des Eiweißes und seiner Aminosäuren ist es Emil Fischer gelungen, sowohl Prolin als auch Oxyprolin zu isolieren und zu charakterisieren. Eine direkte Beziehung zwischen diesen Verbindungen und Pflanzenalkaloiden entstand dann durch die Feststellung, daß Stachydrin, das von A. von Planta und E. Schulze[8] aus den Knollen von *Stachys tuberifera* isoliert wurde, das Betain der N-Methyl-L-hygrinsäure und somit ein ein-

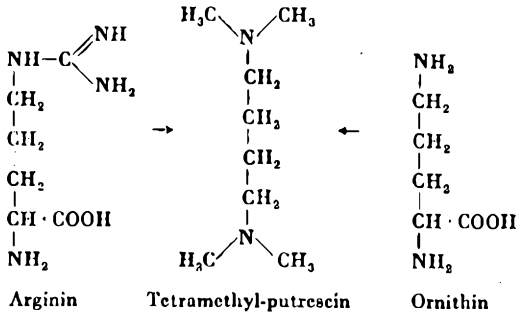
[7] A. Ladenburg, *Ber. dtsch. chem. Ges. 19* (1886) 439, 2578.
[8] *Ber. dtsch. chem. Ges. 26* (1893) 939; *Arch. Pharm. 231* (1893) 305.

faches Derivat des Prolins[9, 10] ist. Später wurden noch weitere Betaine, wie z. B. das Betonicin und das Turicin, ebenfalls als einfache Aminosäurederivate erkannt; dadurch wurde der genetische Zusammenhang zwischen Aminosäuren und Alkaloiden weiter gesichert. Inzwischen war aber auch die Konstitutionsaufklärung von komplizierteren Alkaloiden der Pyrrol- und Piperidingruppe sowie die Synthese des Nicotins gelungen, und im Zusammenhang mit diesen Arbeiten hatte PICTET[11] seine interessanten und in mancher Beziehung bahnbrechenden Ansichten über die Entstehung der Alkaloide in der Pflanze veröffentlicht. Diese Theorien sind heute überholt, da wir nicht annehmen können, daß in der Pflanze Brenzreaktionen, wie sie im Laboratorium angewendet werden, zur Bildung von Alkaloiden Anlaß geben können. Auch heute noch interessant, wenn auch mehrfach diskutiert, ist hingegen die Ansicht von PICTET, daß Formaldehyd (oder eine formaldehydabspaltende Verbindung) das methylierende Agens sei und bei der Bildung der in den Pflanzen so verbreiteten N-Methyl- und O-Methyl-Verbindungen sowie der Methylen-dioxy-Verbindungen maßgebend beteiligt sei.

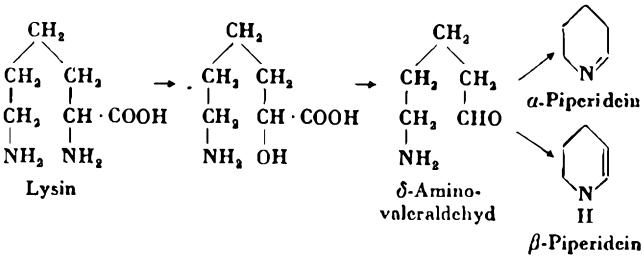
Eine weitere Bestätigung fand der Zusammenhang zwischen Alkaloiden und Aminosäuren, als es gelang, aus Pflanzenextrakten Amine zu isolieren, die als Decarboxylierungsprodukte von Aminosäuren aufzufassen sind. G. TRIER stellte bereits im Jahre 1912 in seiner Arbeit *Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweißstoffe und Lecithine*[12] diese Zusammenhänge klar und übersichtlich dar. So soll z. B. Methylamin aus Glykokoll, Putrescin aus Ornithin, Isobutylamin aus Valin, Isoamylamin aus Leucin, β-Phenyläthylamin aus Phenylalanin entstehen:



Interessant ist auch der Befund von WILLSTÄTTER und HEUBNER[13], denen es gelang, eine aus *Hyoscyamus muticus* isolierte Base als ein Tetramethylputrescin zu charakterisieren, wobei die genetischen Beziehungen zu Arginin und Ornithin eindeutig gesichert wurden:



Nachdem DRECHSEL Lysin als Muttersubstanz von Alkaloiden in Betracht gezogen hatte, stellte TRIER die genetische Reihe vom Lysin über den δ-Amino-valeraldehyd zu den α- und β-Piperideinen auf:

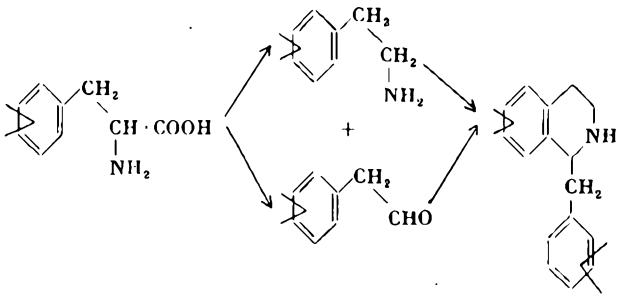


Wir werden später sehen, daß diese Theorie TRIERS über die Funktion des δ-Amino-valeraldehyds als reaktionsfähige Zwischenstufe unsern heutigen Ansichten schon recht nahe kommt; in der Tat ist es C. SCHÖPF[14, 15] und anderen[16, 17] gelungen, aus diesem Aminoaldehyd Piperidinalkaloide aufzubauen.

G. TRIER *(l. c.)* war ferner unter den ersten, die vermutet haben, daß der CANNIZZAROschen Reaktion bei der biologischen Synthese auch von Alkaloiden große Bedeutung zukommt. Diese Vermutung ist auch von I. PARNAS[18] übernommen worden, der darauf hinwies, daß eine große Anzahl von in der Natur vorkommenden Verbindungen aus zwei Komponenten mit gleichviel C-Atomen und von gleichem Bau zusammengesetzt sind.

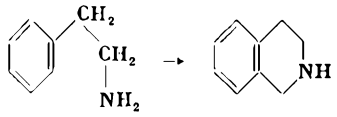
Auch für die Isochinolin-Alkaloide versuchte TRIER eine Entstehungstheorie aufzustellen, indem er ihre Abstammung von einer einzigen Aminosäure postulierte. Dabei nahm er an, daß eine aromatische Aminosäure, z. B. Phenylalanin oder Tyrosin, in zwei Richtungen abgebaut wird, wobei einerseits ein Amin, anderseits ein Aldehyd entsteht. Beide Abbauprodukte können sich nun unter Bildung einer stabileren Benzyl-isochinolin-Verbindung vereinigen:

[9] R. ENGELAND, *Ber. dtsch. chem. Ges. 42* (1909) 2962.
[10] E. SCHULZE und G. TRIER, *Z. physiol. Chem. 67* (1910) 59.
[11] A. PICTET, *Arch. Pharm. 244* (1906) 389; *Ber. dtsch. chem. Ges. 40* (1907) 3771.
[12] Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin 1912.
[13] R. WILLSTÄTTER und W. HEUBNER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 40* (1907) 3869.
[14] C. SCHÖPF, *Angew. Chem. 59* (1947) 29.
[15] C. SCHÖPF, A. KOMZAK, F. BRAUN und E. JACOBI, *Liebigs Ann. Chem. 559* (1948) 1.
[16] E. ANET, G. K. HUGHES und E. RITCHIE, *Austral. J. Sci. Res., Ser. A, 3* (1950) 336; vorläufige Mitteilung in *Nature 164* (1949) 501.
[17] F. GALINOWSKY und R. WEISER, *Experientia 6* (1950) 377.
[18] *Biochem. Z. 28* (1910) 275.



Benzyl-tetrahydro-isochinolin-Derivat

Diese Theorie wurde bald durch PICTET und SPENGLER[19] bestätigt, denen diese Kondensation tatsächlich auch experimentell gelang, indem sie aus β-Phenyläthylamin und Formaldehyd Tetrahydro-isochinolin herstellen konnten:

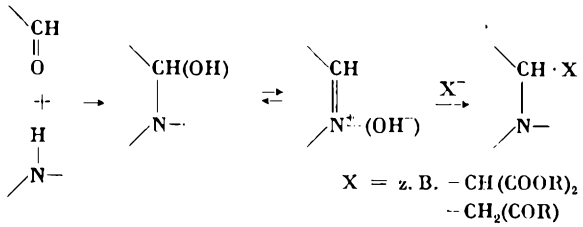


HCHO

Damit war der genetische Zusammenhang zwischen Aminosäuren und Isochinolinalkaloiden auch experimentell untermauert.

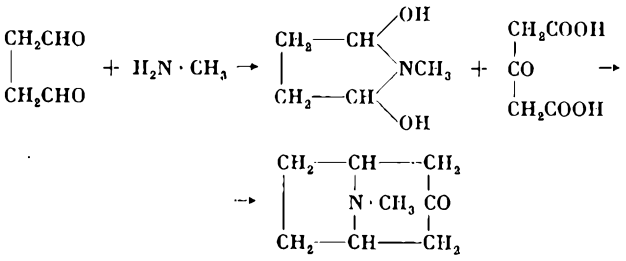
Nachdem schon PICTET, TRIER u. a. den genetischen Zusammenhang zwischen Aminosäuren des Eiweißes und Alkaloiden eindeutig postuliert hatten, gelang es R. ROBINSON[20] 1917, die erste Synthese einer Alkaloidvorstufe (Tropinon) aus zellmöglichen Ausgangsmaterialien durchzuführen. Das Wesentliche dieser Synthese ist einerseits der Befund, daß einfach gebaute, reaktionsfähige Verbindungen ohne Gegenwart von Enzymen in wässeriger Lösung zu kompliziert zusammengesetzten Verbindungen vom Alkaloidtypus zusammentreten können, und anderseits die Erkenntnis des Zusammenhangs einzelner dieser reaktionsfähigen Stoffe mit Aminosäuren des Eiweißes. Ausgehend von diesen experimentell untermauerten Erkenntnissen, stellte ROBINSON[21] seine berühmte Theorie der Alkaloidbiogenese auf, die zu den klassischen Leistungen der organischen Chemie gehört und auch heute noch *die* Theorie ist. Wenn wir auch heute noch weit davon entfernt sind, zu wissen, *wie* die pflanzliche Zelle die Alkaloide tatsächlich aufbaut, so liegen zurzeit wenigstens auch keine Befunde vor, die dagegen sprechen, daß der von R. ROBINSON, C. SCHÖPF und andern gezeichnete Weg der von den Pflanzen benutzte ist.

Bei seiner Theorie nimmt ROBINSON als Hauptreaktionstyp die Kondensation eines Aldehyds mit Ammoniak oder einem Amin und die Weiterumsetzung der so gebildeten Carbinolamine mit aktiven Methylengruppen eines Ketons oder einer β-Ketocarbonsäure an:



X = z. B. $-CH(COOR)_2$
$-CH_2(COR)$

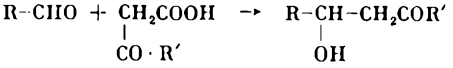
Am obenerwähnten Beispiel der Tropinonsynthese erläutert, sieht dieser Reaktionsverlauf wie folgt aus:



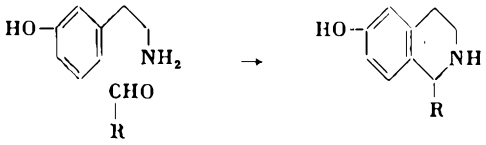
Tropinon

Im Lauf der Zeit wurde diese Theorie auf Grund neuer experimenteller Erkenntnisse immer weiter ausgebaut, und wir unterscheiden heute im wesentlichen außer dem soeben besprochenen Reaktionstypus noch die folgenden zellmöglichen Umsetzungstypen[22]:

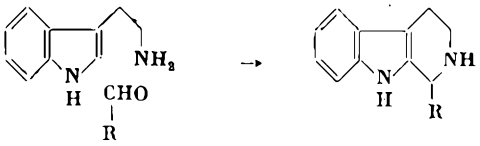
1. Aldol-Kondensation einer Aldehydgruppe und einer β-Ketosäure (pH 3 bis 11), gekuppelt mit CO_2-Abspaltung (pH > 11: COOH-Gruppe bleibt erhalten):



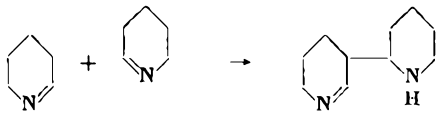
2. Kondensation zwischen β-(3-Oxyphenyl)-äthylaminen mit Aldehyden, wobei ein Tetrahydro-isochinolin entsteht:



3. Kondensation zwischen β-(β'-Indolyl)-äthylaminen und Aldehyden, wobei Tetrahydro-norharmane entstehen:



4. «Aldol-Kondensation», wobei eine $-CH{=}N$-Doppelbindung mit der reaktionsfähigen Methylengruppe des Δ^1-Piperideins kondensiert:



[19] A. PICTET und T. SPENGLER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 44* (1911) 2030.
[20] R. ROBINSON, *J. Chem. Soc. 111* (1917) 762.
[21] *J. Chem. Soc. 111* (1917) 876.
[22] Vgl. C. SCHÖPF, *Angew. Chem. 61* (1949) 31.

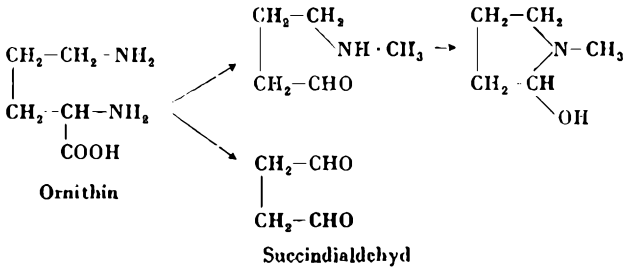
Die Einteilung der zellmöglichen Alkaloidsynthesen in Gruppen kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen. Interessiert man sich in erster Linie für biologische Zusammenhänge, d. h. für Beziehungen zwischen den als Ausgangsmaterialien in Frage kommenden Aminosäuren und den Alkaloiden, dann wird diese Einteilung am besten so vorgenommen, daß man die fraglichen Aminosäuren als Ausgangspunkt betrachtet und die in Frage kommenden Basen um sie gruppiert. Interessiert man sich aber mehr für einen Überblick über die Gruppen von Alkaloiden, die durch zellmögliche Synthese überhaupt zugänglich sind, dann ist es am einfachsten, die einzelnen Basen nach ihrer chemischen Zusammengehörigkeit zu klassieren. Wir wollen hier nach diesem Prinzip vorgehen und folgende Hauptgruppen aufstellen:

1. Pyrrolidin-Piperidin-Alkaloide:
   a) Tropan-Alkaloide
   b) Lobelia-Alkaloide
   c) Areca-Alkaloide
   d) Hygrin und Cuskhygrin
   e) Methyl-isopelletierin und Isopelletierin
   f) Anabasin
   g) Pseudopelletierin
   h) Spartein
2. Isochinolin-Alkaloide und Chinolin-Alkaloide
3. Indol-Alkaloide
4. Varia

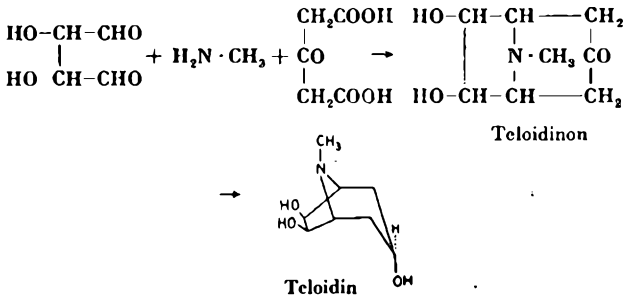
1. Alkaloide der Pyrrolidin-Piperidin-Gruppe

Es sind gerade die Alkaloide dieser Gruppe, die sich durch interessante und praktisch verwertbare pharmakodynamische Eigenschaften auszeichnen und die daher in der Therapie vielfache Anwendung finden. Obwohl wir über einen Teil der zu dieser Gruppe gehörenden Alkaloide noch im letzten Teil dieses Referates sprechen werden, sei hier schon eine kurze Übersicht gegeben, die zeigen wird, welche einzelnen Alkaloide bzw. Alkaloidgruppen dieser Reihe der Synthese unter zellmöglichen Bedingungen zugänglich sind. Wie schon erwähnt, gelang es ROBINSON[23] im Jahre 1917, Tropinon herzustellen, indem er Succindialdehyd, Methylamin und acetondicarbonsaures Calcium aufeinander einwirken ließ. Diese Synthese, so einfach und übersichtlich sie auch verläuft, kann jedoch nicht als zellmöglich bezeichnet werden, da die dabei angewendeten Bedingungen in der Zelle kaum vorliegen dürften. So wurde z. B. das primär gebildete tropinondicarbonsaure Calcium durch Einwirkung von konz. Salzsäure decarboxyliert. Es war aber gerade diese Reaktion, die wenige Jahre später C. SCHÖPF[24] als Grundlage für seine groß angelegten Untersuchungen über zellmögliche Synthesen benutzte. So war C. SCHÖPF der erste, dem eine Alkaloidsynthese unter tatsächlich zellmöglichen Bedingungen gelang. Er arbeitete in sehr ververdünnten, gepufferten wässerigen Lösungen bei Temperaturen zwischen 20 und 25 °C und in einem *p*H-Bereich, der als zellmöglich zu betrachten ist. Es wird vielfach behauptet, daß das *p*H-Gebiet von 3 bis 9, das hier als zellmöglich bezeichnet wird, kaum als zellmöglich anzusehen ist. Es sei in diesem Zusammenhang aber daran erinnert, daß es pflanzliche Zellen gibt, deren *p*H-Wert etwa 2 beträgt, und andere mit *p*H-Werten von etwa 8. Ohne hier auf weitere Details einzugehen, sei nur festgehalten, daß die Synthese von Tropinon unter obigen Bedingungen Ausbeuten bis zu 85 % und darüber liefert. Auf gleiche Weise gelang es SCHÖPF[25], durch Verwendung von Acetondicarbonsäure-mono- und -diester die entsprechenden Tropinon-monocarbonsäuren bzw. -dicarbonsäuren herzustellen, wodurch der Zusammenhang mit der Cocain-Reihe hergestellt wurde.

Als Ausgangsmaterial für den bei dieser Synthese verwendeten Succindialdehyd kommt nach R. ROBINSON in erster Linie Ornithin in Frage, das entweder durch Formaldehyd in der Zelle methyliert und oxydiert wird[26] oder aber an beiden Enden der Molekel aufoxydiert wird:



Später ersetzte SCHÖPF[27] den Succindialdehyd durch Mesoweinsäure-dialdehyd und gelangte zum Teloidinon, das auf verschiedene Arten reduziert und so in Pseudoteloidin bzw. in Teloidin übergeführt werden konnte.

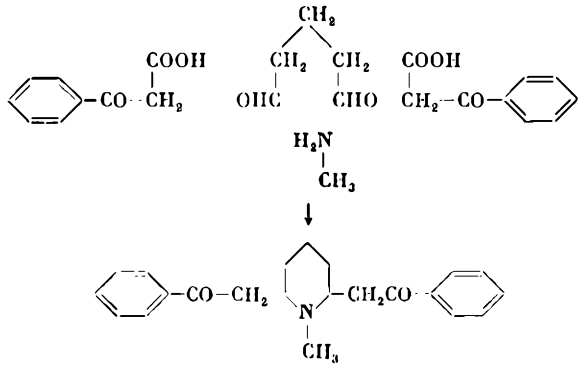


Wir selber haben vor kurzem den bis dahin unbekannten Äpfelsäuredialdehyd hergestellt[28] und auch seine ebenfalls neuen O-Alkyläther aufgebaut und für solche Synthesen verwendet. Dabei ist eine große Zahl von neuartigen Derivaten der Tropan-Reihe entstanden, über die wir im letzten Teil des Referates eingehender, und

[23] *J. Chem. Soc. 111* (1917) 762.
[24] C. SCHÖPF und G. LEHMANN, *Liebigs Ann. Chem. 518* (1935) 1.
[25] C. SCHÖPF und G. LEHMANN, *Liebigs Ann. Chem. 518* (1935) 1.
[26] Vgl. K. HESS, *Ber. dtsch. chem. Ges. 46* (1913) 4104.
[27] C. SCHÖPF und W. ARNOLD, *Liebigs Ann. Chem. 558* (1945) 109.
[28] A. STOLL, A. LINDENMANN und E. JUCKER, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 1506.

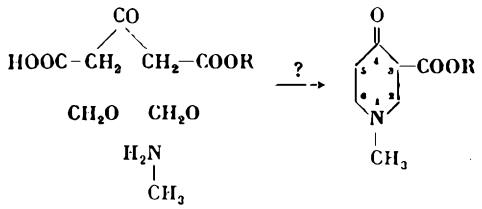
zwar im Zusammenhang mit Arzneimitteln, berichten werden.

Ersetzt man nun in diesen Synthesen den Succindialdehyd durch das nächsthöhere Homologe, den Glutardialdehyd, und die Acetondicarbonsäure durch die Benzoylessigsäure, so gelangt man in die Reihe der Lobelia-Alkaloide. Die Synthese verläuft in einem engen zellmöglichen *p*H-Bereich ebenfalls mit sehr guten Ausbeuten und gestattet die Herstellung des sonst kaum zugänglichen Lobelanins[29]. Auch auf diese Synthese werden wir später noch zu sprechen kommen:

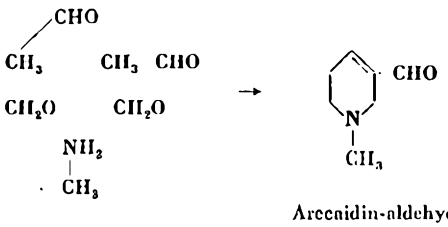


Lobelanin

Verschiedene Forscher haben sich ebenfalls für die zellmöglichen Synthesen auf dem Gebiet der Areca-Alkaloide interessiert, und der Versuch lag nahe[30], Methylamin, Acetondicarbonsäure-halbester und Formaldehyd zu kondensieren:

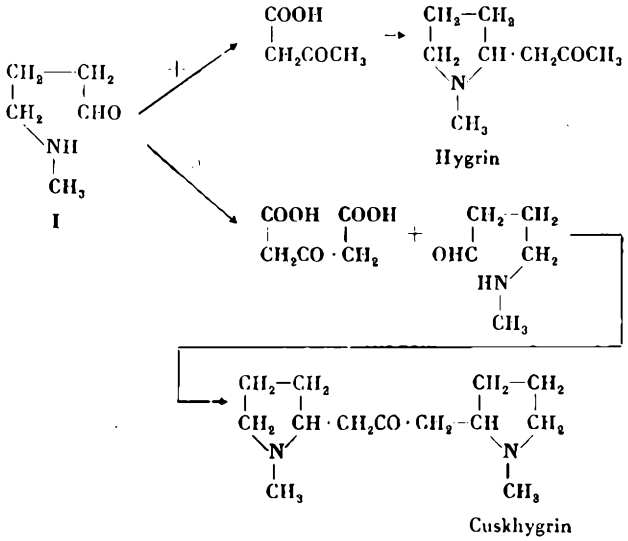


Dabei hätte der N-Methyl-4-piperidon-3-carbonsäureester entstehen sollen, der nach Reduktion der CO-Gruppe zur CHOH-Gruppe und anschließender Wasserabspaltung direkt Arecolin hätte liefern müssen. Die erste Stufe dieser Synthese konnte jedoch bisher nicht durchgeführt werden[31]. Man erhielt vielmehr anders zusammengesetzte Produkte[32, 33]. Hingegen ist es MANNICH[34] gelungen, aus Methylamin, Acetaldehyd und Formaldehyd bei verhältnismäßig milden Bedingungen den Arecaidin-aldehyd herzustellen, der über mehrere Zwischenstufen in Arecolin überzuführen ist:



Arecaidin-aldehyd

In neuerer Zeit ist namentlich von RITCHIE und seinen Mitarbeitern[35] sowie von GALINOWSKY[36] das Gebiet der Pyrrolidin- und zum Teil auch der Piperidin-Alkaloide eingehender untersucht worden, wobei auch eine zellmögliche Synthese des Hygrins und des Cuskhygrins durchgeführt werden konnte. 4-Methylamino-butanal wurde bei *p*H 7 mit Acetessigsäure kondensiert, wobei in 70prozentiger Ausbeute Hygrin entstand. Bei der entsprechenden Umsetzung mit Acetondicarbonsäure wurde Cuskhygrin gebildet.

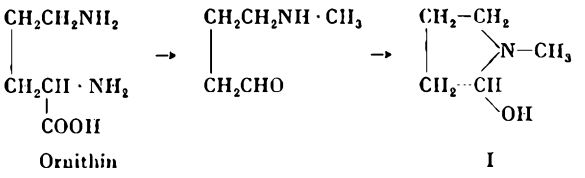


Hygrin

I

Cuskhygrin

Solche Synthesen hat R. ROBINSON *(l.c.)* in seiner Theorie der Biogenese vorausgesagt. Danach sollen sich aus Ornithin und Formaldehyd die Vorstufen eines Pyrrolidin-Alkaloids wie folgt bilden:

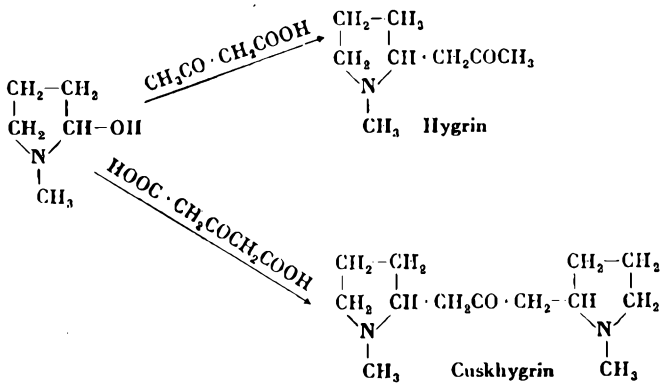


Ornithin

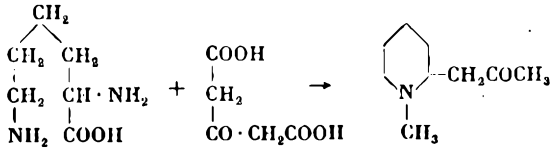
I

Aus I soll dann durch Kondensation mit Acetessigsäure oder Acetondicarbonsäure und Decarboxylierung Hygrin bzw. Cuskhygrin entstehen:

[29] C. SCHÖPF und G. LEHMANN, *Liebigs Ann. Chem. 518* (1935) 1.
[30] R. ROBINSON, *J. Chem. Soc. 111* (1917) 876.
[31] E. F. L. J. ANET, G. K. HUGHES, D. MARMION und E. RITCHIE, *Austral. J. Sci. Res., Ser. A, 3* (1950) 330.
[32] C. SCHÖPF, *Angew. Chem. 59* (1947) 174.
[33] C. SCHÖPF, mit R. DUNTZE, E. SCHOELLER und H. SPÄTHE, unveröffentlicht; Zitat aus *Präparative Organische Chemie*, Teil II (1953), S. 122.
[34] C. MANNICH, *Ber. dtsch. chem. Ges. 75* (1942) 1480.
[35] E. F. L. J. ANET, G. K. HUGHES und E. RITCHIE, *Austral. J. Sci. Res., Ser. A, 2* (1949) 616; *Nature 163* (1949) 289.
[36] F. GALINOWSKY und R. WEISER, *Experientia 6* (1950) 377.

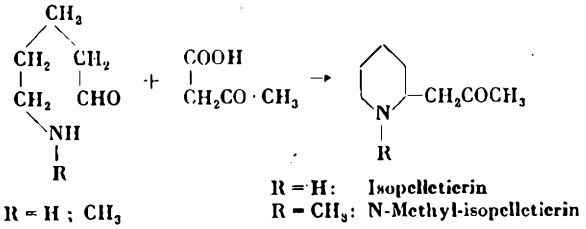


Auch für die Biogenese der Piperidin-Alkaloide stellte ROBINSON Theorien auf, die sich durch neueste Untersuchungen durchaus bestätigen ließen. So nimmt er z. B. als Ausgangsmaterial für Methyl-isopelletierin und Pseudo-pelletierin die Aminosäure Lysin – neben Acetondicarbonsäure und Formaldehyd – an und vermutet einerseits, daß durch Abspaltung von CO_2 und Oxydation am α-C-Atom bei gleichzeitiger Methylierung der ε-ständigen Aminogruppe das Methyl-isopelletierin gebildet wird.

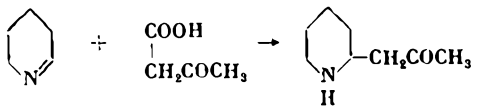


Der gleiche Syntheseweg, verlängert durch die Reduktion der Ketogruppe in der Seitenkette, kann zwanglos auch für Coniin bzw. Methylconiin und ähnlich gebaute Alkaloide der Piperidin-Gruppe angenommen werden.

Die Kondensation[37,38] von 5-Methylamino-pentanal und Acetessigsäure bei pH 7 lieferte N-Methyl-isopelletierin in einer Ausbeute von über 70 %. Isopelletierin entstand bei pH 13 unter Verwendung des nicht methylierten Aldehyds:

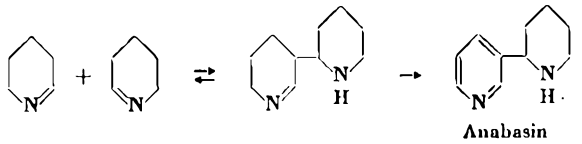


Die Synthese des Isopelletierins wurde früher schon von SCHÖPF[39] durchgeführt, der unter zellmöglichen Bedingungen das Tetrahydropyridin an Acetessigsäure anlagern konnte:

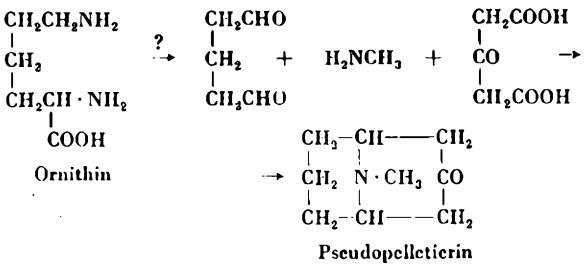


[37] E. F. L. J. ANET, G. K. HUGHES und E. RITCHIE, *Austral. J. Sci. Res., Ser. A, 2* (1949) 616; *Nature 164* (1949) 501.
[38] F. GALINOWSKY und R. WEISER, *Experientia 6* (1950) 377.
[39] C. SCHÖPF, *Angew. Chem. 61* (1949) 31.

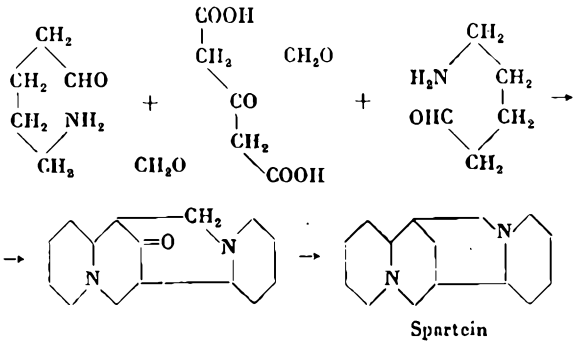
Dieses Tetrahydro-pyridin ist auch noch als Ausgangsmaterial für andere Piperidin-Alkaloide von Interesse, indem es im physiologischen pH-Bereich in praktisch quantitativer Ausbeute polymerisiert. Das zunächst erhaltene dimere Produkt konnte leicht dehydriert werden, wobei Anabasin[40] entstand:



Unter der Annahme der beim Ornithin beschriebenen beidseitigen Umwandlung des Lysins soll nach R. ROBINSON Glutardialdehyd, und aus diesem, Methylamin und Acetondicarbonsäure Pseudopelletierin entstehen; die letzte Stufe dieser Synthese ist auf zellmöglichem Wege bewerkstelligt worden[41,42,43]:



Schließlich gelang es RITCHIE und Mitarbeitern[44], auch Spartein mit Hilfe einer zellmöglichen Synthese aufzubauen:



Amino-pentanal wurde mit Acetondicarbonsäure umgesetzt, dann vom stark basischen pH in das saure Gebiet gewechselt und Formaldehyd zugesetzt. Das dabei entstandene Keton ergab durch Reduktion Spartein, das mit natürlichem D,L-Spartein identisch war.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten auf zellmöglichem Weg synthetisierten Alkaloide der Pyrrolidin-Piperidin-Gruppe.

[40] C. SCHÖPF, mit F. BRAUN, M. BULLNHEIMER, J. HAGEL, E. JACOBI und A. KOMZAK, unveröffentlicht; kurzes Vortragsreferat: *Angew. Chem. 59* (1947) 29.
[41] R. C. MENZIES und R. ROBINSON, *J. Chem. Soc. 125* (1924) 2163.
[42] C. SCHÖPF und G. LEHMANN, *Liebigs Ann. Chem. 518* (1935) 1.
[43] A. C. COPE, H. L. DRYDEN jun., C. G. OVERBERGER und A. A. D'ADDIECO, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 3416.
[44] E. ANET, G. K. HUGHES und E. RITCHIE, *Nature 165* (1950) 35.

Tab. 1. Pyrrolidin-Piperidin-Alkaloide

Alkaloid bzw. Vorstufe	Ausgangsstoffe	Literatur
Hygrin	4-Methylamino-butanal + Acetessigsäure	E. F. L. J. Anet, G. K. Hughes und E. Ritchie, *Austral. J. Sci. Res., Ser. A, 2* (1949) 616; F. Galinowsky und R. Weiser, *Experientia 6* (1950) 377
Cuskhygrin	4-Methylamino-butanal + Acetondicarbonsäure	E. F. L. J. Anet, G. K. Hughes und E. Ritchie, *Austral. J. Sci. Res., Ser. A, 2* (1949) 616; F. Galinowsky und R. Weiser, *Experientia* 6 (1950) 377
Arecaidin-aldehyd	Acetaldehyd, Methylamin + Formaldehyd	C. Mannich, *Ber. dtsch. chem. Ges. 75* (1942) 1480
Lobelanin	Glutardialdehyd, Methylamin + Benzoylessigsäure	C. Schöpf und G. Lehmann, *Liebigs Ann. Chem. 518* (1935) 1
Isopelletierin	5-Amino-pentanal + Acetessigsäure	C. Schöpf, A. Komzak, F. Braun und E. Jacobi, *Liebigs Ann. Chem. 559* (1948) 1; E. F. L. J. Anet, G. K. Hughes und E. Ritchie, *Austral. J. Sci. Res., Ser. A, 3* (1950) 336; *Nature 164* (1949) 501
Methyl-isopelletierin	5-Methylamino-pentanal + Acetessigsäure	E. F. L. J. Anet, G. K. Hughes und E. Ritchie, *Nature 164* (1949) 501; F. Galinowsky und R. Weiser, *Experientia 6* (1950) 377
Tetrahydro-anabasin	5-Amino-valeraldehyd ↓ Δ_1-Piperidein	C. Schöpf, A. Komzak und F. Braun, *Angew. Chem. 59* (1947) 29
Pseudopelletierin	Glutardialdehyd, Methylamin + Acetondicarbonsäure	R. C. Menzies und R. Robinson, *J. Chem. Soc. 125* (1924) 2163; C. Schöpf, *Angew. Chem. 50* (1937) 785; A. C. Cope, H. L. Dryden, C. G. Overberger und A. A. D'Addieco, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 3416
Tropinon	Succindialdehyd, Methylamin + Acetondicarbonsäure	R. Robinson, *J. Chem. Soc. 111* (1917) 762; C. Schöpf und G. Lehmann, *Liebigs Ann. Chem. 518* (1935) 1
4-Carbomethoxy-tropinon	Succindialdehyd, Methylamin + Acetondicarbonsäuremonomethylester	C. Schöpf und G. Lehmann, *Liebigs Ann. Chem. 518* (1935) 1
6-Oxy-tropinon	Äpfelsäuredialdehyd, Methylamin + Acetondicarbonsäure	A. Stoll, A. Lindenmann und E. Jucker, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 1506
6-Alkoxy-tropinone	O-Alkyl-äpfelsäure-dialdehyde, primäre Amine + Acetondicarbonsäure	A. Stoll, E. Jucker und A. Lindenmann, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 495
Teloidinon	Mesoweinsäuredialdehyd, Methylamin + Acetondicarbonsäure	C. Schöpf und W. Arnold, *Liebigs Ann. Chem. 558* (1945) 109

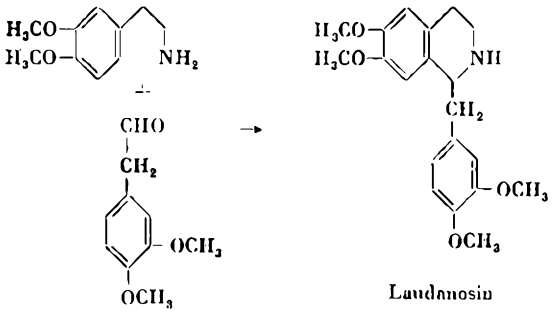
2. Isochinolin- und Chinolin-Alkaloide

Die Isochinolin-Alkaloide gehören zu den verbreitetsten Pflanzenbasen, und wichtige Verbindungen, z. B. aus der Morphinreihe, gehören dazu. So ist es auch verständlich, daß das Interesse der Chemiker für die Biogenese dieser Alkaloide schon früh erwachte. A. Pictet[45] hatte bereits 1907 eine Theorie der Biogenese verschiedener Pflanzenbasen der Pyrrol-, Pyridin-, Indol- und Chinolinreihe aufgestellt; die Biogenese der Isochinolin-Alkaloide vermochte er indessen nicht zu deuten. Es war dann Winterstein und Trier[46] vorbehalten, eine erste solche Hypothese aufzustellen. Sie erkannten frühzeitig die Beziehung dieser Basen zum Phenylalanin und vermuteten, daß das im Opium vorkommende Laudanosin, das chemisch ein N-Methyl-tetrahydro-papaverin ist, in engster Beziehung zu dieser Aminosäure steht. Sie nahmen dann an, daß es durch Kondensation von β-(3,4-

[45] *Ber. dtsch. chem. Ges. 40* (1907) 3771.

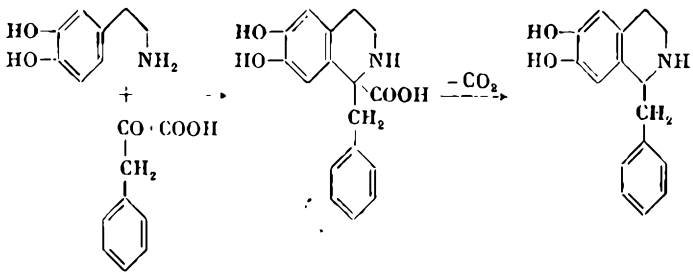
[46] *Die Alkaloide*, 1. Auflage (1910), S. 107.

Dimethoxy-phenyl)-äthylamin mit (3,4-Dimethoxy-phenyl)-acetaldehyd nach dem folgenden Schema entstehe:



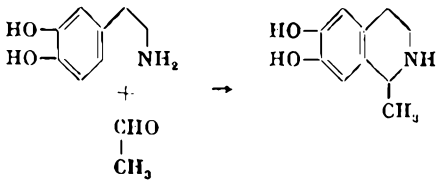
Laudanosin

Spätere Untersuchungen, namentlich von SCHÖPF und Mitarbeitern und auch von G. HAHN, brachten experimentelle Stützen für die WINTERSTEIN-TRIERsche Theorie, allerdings verbunden mit der Einschränkung, daß mindestens eine Hydroxylgruppe im Phenylkern des Phenyl-äthylamins vorliegen muß[47,48], damit die Kondensation eintritt. HAHN und STIEHL[49] fanden indessen, daß die Kondensation nur mit Acetaldehyd oder hydroxylierten Phenylacetaldehyden ausführbar ist, mit Phenylacetaldehyd selbst aber keine Benzyl-isochinoline liefert. Sie konnten ferner zeigen, daß die Reaktion allgemeiner Variierung fähig ist, indem als Ausgangsmaterial nicht nur ein Aldehyd, sondern auch eine α-Ketosäure angewendet werden kann. Hierbei spielt die Substitution dieser Reaktionskomponente keine Rolle, vorausgesetzt, daß die α-Ketogruppe enolisierbar ist. β-(3,4-Dioxy-phenyl)-äthylamin wird unter physiologischen Bedingungen mit Brenztraubensäure oder ihren Homologen zu den entsprechenden Tetrahydro-isochinolin-1-carbonsäuren kondensiert, welche dann leicht decarboxyliert werden können, wobei die gewünschten Benzyl-tetrahydro-isochinoline entstehen:

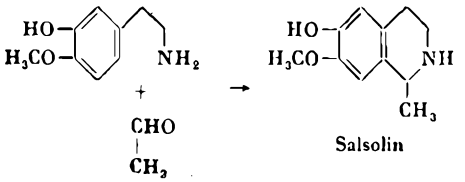


Gegen die entsprechend den soeben ausgeführten experimentellen Tatsachen modifizierte Theorie spricht allerdings, daß bis heute keine solchen Isochinolin-Alkaloide in der Natur aufgefunden werden konnten. Wir werden aber weiter unten sehen, daß diese Hypothese für dieses Gebiet trotzdem von großem Einfluß war: Die Oxyaryl-äthylamine kondensieren sich mit aromatisch-aliphatischen Aldehyden, die im Phenolteil Hydroxylgruppen besitzen, wobei man sich beide Ausgangsprodukte aus Dopa entstanden denken kann, unter physiologischen Bedingungen zu Benzyl-tetrahydro-isochinolin-Derivaten. Erst nachträglich soll die Alkylierung der vorhandenen Hydroxylgruppen eintreten[50]. Es scheint somit, daß eine Sauerstoff-Funktion in beiden Phenylkernen die Aktivierung des in Reaktion tretenden, zum Sauerstoff *para*-ständigen Wasserstoffatoms herbeiführen muß.

Im folgenden sollen einige Synthesen der beschriebenen Richtung aufgezählt werden, wobei die Untersuchungen von SCHÖPF und BAYERLE[51], in deren Verlauf die Synthese von 1-Methyl-6,7-dioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin nach folgendem Schema ausgeführt wurde, als Modellversuche zu betrachten sind.

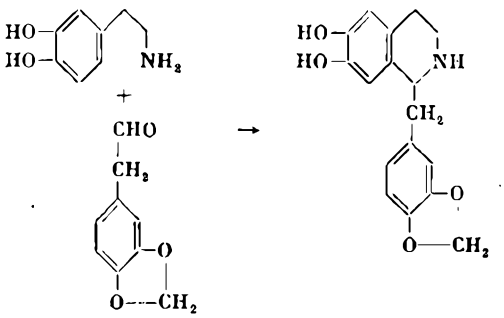


Nach dem gleichen Prinzip gelang es später KOVÁCS und FODOR[52], das mit diesen Verbindungen nahe verwandte Salsolin durch Kondensation von β-(4-Methoxy-3-oxy-phenyl)-äthylamin mit Acetaldehyd darzustellen:



Salsolin

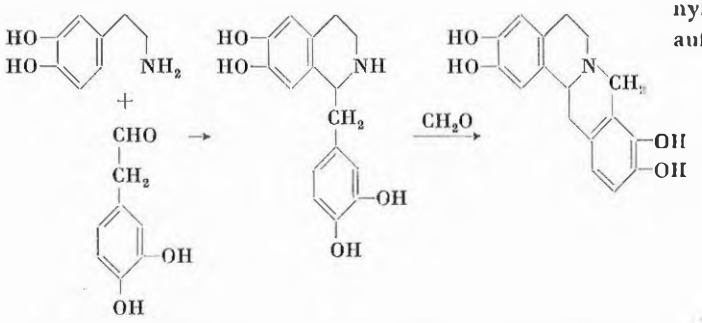
In der Folge dehnten SCHÖPF und SALZER[53] ihre Versuche auch auf Benzyl-isochinolin-Verbindungen aus und gelangten durch Kondensation von β-(3,4-Dioxy-phenyl)-äthylamin mit verschiedenen aromatischen Aldehyden, z. B. mit Homopiperonal, zu komplizierteren 1-Benzyl-isochinolinen. Von diesen sei z. B. das folgende erwähnt:



Interessant ist in diesem Zusammenhang auch der Übergang dieser Benzyl-isochinolin-Basen in kompli-

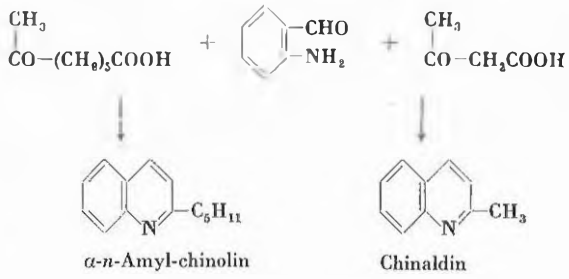
[47] C. SCHÖPF und W. SALZER, *Liebigs Ann. Chem. 544* (1940) 1.
[48] Ö. KOVÁCS und G. FODOR, *Ber. dtsch. chem. Ges. 84* (1951) 795.
[49] *Ber. dtsch. chem. Ges. 69* (1936) 2627; vgl. auch G. HAHN und O. SCHALES, *Ber. dtsch. chem. Ges. 68* (1935) 24.
[50] R. H. F. MANSKE, *Angew. Chem. 66* (1954) 568.
[51] C. SCHÖPF und H. BAYERLE, *Liebigs Ann. Chem. 513* (1934) 190; ferner C. SCHÖPF, *Angew. Chem. 50* (1937) 797.
[52] Ö. KOVÁCS und G. FODOR, *Ber. dtsch. chem. Ges. 84* (1951) 795.
[53] C. SCHÖPF und W. SALZER, *Liebigs Ann. Chem. 544* (1940) 1.

ziertere Systeme, z. B. durch Kondensation eines aus β-(3,4-Dioxy-phenyl)-äthylamin und 3,4-Dioxy-phenyl-acetaldehyd hergestellten 1-Benzyl-isochinolins mit Formaldehyd. So gelangt man zu Protoberberin-Alkaloiden[54]:



Dieser Befund ist auch insofern interessant, als damit die Annahme, daß die Benzyl-isochinoline als Vorstufen der Protoberberin-Alkaloide aufzufassen sind, eine experimentelle Stütze erhält[55].

Auch die Chinolin-Alkaloide sind zellmöglichen Synthesen zugänglich. Dabei wird im allgemeinen so verfahren, daß o-Amino-benzaldehyd mit einer β-Ketocarbonsäure kondensiert wird. Im Falle der Acetessigsäure erhält man das Chinaldin; wendet man die Capronylessigsäure an, so entsteht das auch in den Pflanzen aufgefundene α-*n*-Amyl-chinolin.



In der Tab. 2 sind die wichtigsten Basen dieser beiden Gruppen zusammengefaßt.

Tab. 2. Isochinolin- und Chinolin-Gruppe

Alkaloid bzw. Vorstufe	Ausgangsstoffe	Literatur
1-(3′,4′-Methylen-dioxy-benzyl)-6,7-dioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin	Homopiperonal oder (3,4-Methylen-dioxy-phenyl)-brenztraubensäure + β-(3,4-Dioxy-phenyl)-äthylamin	C. Schöpf und W. Salzer, *Liebigs Ann. Chem. 544* (1940) 1
1-(3′,4′-Methylen-dioxy-benzyl)-6,7-methylen-dioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin	Homopiperonal + β-(3,4-Methylen-dioxy-phenyl)-äthylamin	G. Hahn und O. Schales, *Ber. dtsch. chem. Ges. 68* (1935) 24
Nor-salsolin	3-Oxytyramin + Acetaldehyd	C. Schöpf und H. Bayerle, *Liebigs Ann. Chem. 513* (1934) 190; Ö. Kovács und G. Fodor, *Ber. dtsch. chem. Ges. 84* (1951) 795
Salsolin	β-(4-Methoxy-3-oxy-phenyl)-äthylamin + Acetaldehyd	Ö. Kovács und G. Fodor, *Ber. dtsch. chem. Ges. 84* (1951) 795
1-(3′,4′-Dioxy-benzyl)-6-oxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin	β-(3-Oxy-phenyl)-äthylamin + 3,4-Dioxyphenylacetaldehyd	C. Schöpf, *Präparative Organische Chemie*, Teil II (1948) 117
Chinaldin	o-Amino-benzaldehyd + Acetessigsäure	C. Schöpf und G. Lehmann, *Liebigs Ann. Chem. 497* (1932) 7
α-*n*-Amyl-chinolin (2-Pentyl-chinolin)	o-Amino-benzaldehyd + Capronylessigsäure	C. Schöpf und G. Lehmann, *Liebigs Ann. Chem. 497* (1932) 7

3. Indol-Gruppe

Dieses Gebiet ist zunächst von Hahn[56] und seinen Mitarbeitern, später von Schöpf und Steuer[57] bearbeitet worden, wobei zunächst die Synthese von Tetrahydro-

[54] C. Schöpf, *Angew. Chem. 50* (1937) 797.

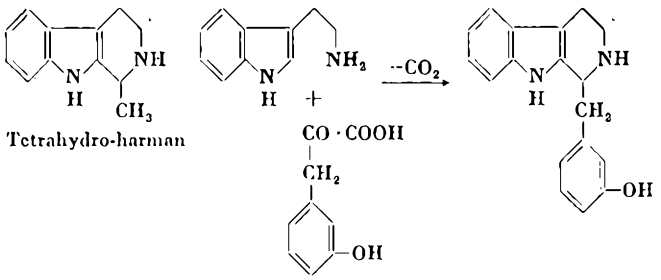
[55] R. H. F. Manske, *The Isoquinoline Alkaloids*, Vortrag, gehalten vor der «Chemical Society Liverpool» am 23. April 1954; vgl. *Angew. Chem. 66* (1954) 568.

[56] G. Hahn und H. Ludewig, *Ber. dtsch. chem. Ges. 67* (1934) 2031.

[57] C. Schöpf und H. Steuer, *Angew. Chem. 50* (1937) 797; *Liebigs Ann. Chem. 558* (1947) 124.

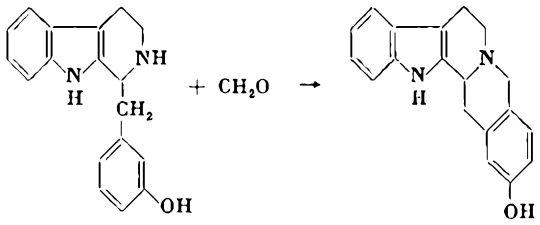
harman und später von weiteren Vertretern dieser komplizierteren Alkaloidklasse verwirklicht wurde. Schon vorher hatten G. Barger und C. Scholtz die Vermutung ausgesprochen, daß Harmansysteme in der Natur aus Tryptamin und Acetaldehyd entstehen können[58].

Tetrahydro-harman wurde von Hahn und Ludewig unter zellmöglichen Bedingungen aus Tryptamin und Acetaldehyd hergestellt und erst später aus Pflanzen isoliert. Bei einem *p*H von 5 bis 7 ist die Ausbeute bei dieser Synthese praktisch quantitativ. Ein komplizierteres Tetrahydro-harman-Derivat erhielten Hahn und Werner[59] durch Kondensation von Tryptamin und *m*-Oxyphenyl-brenztraubensäure und anschließende Decarboxylierung:

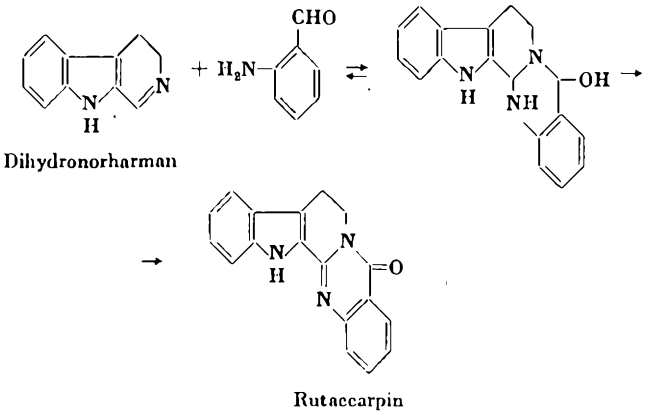


Tetrahydro-harman

Dieses Produkt ergab durch Kondensation mit Formaldehyd eine Verbindung mit folgendem Ringgerüst, deren Struktur bereits den Yohimbin-Alkaloiden recht nahe steht:



Wie aus der weiter unten aufgeführten Tabelle auch hervorgeht, gelang es Schöpf und Steuer[60], sowohl das Rutaecarpin als auch eine Vorstufe des Evodiamins auf zellmöglichem Weg nach dem folgenden Schema herzustellen:



Dihydronorharman

Rutaecarpin

Tab. 3 faßt die wichtigsten Indol-Basen zusammen, die auf zellmöglichem Weg aufgebaut wurden.

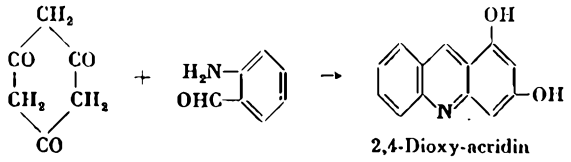
[58] G. Barger und C. Scholtz, *Helv. Chim. Acta 16* (1933) 1334.
[59] G. Hahn und H. Werner, *Liebigs Ann. Chem. 520* (1935) 123; ferner G. Hahn, L. Bärwald, O. Schales und H. Werner, *Liebigs Ann. Chem. 520* (1935) 107.
[60] C. Schöpf und H. Steuer, *Liebigs Ann. Chem. 558* (1947) 124.

Tab. 3. Indol-Gruppe

Alkaloid bzw. Vorstufe	Ausgangsstoffe	Literatur
Tetrahydro-harman	Tryptamin + Acetaldehyd	G. Hahn und H. Ludewig, *Ber. dtsch. chem. Ges. 67* (1934) 2031
a) 3-(*m*-Oxybenzyl)-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin (nach Decarboxylierung)	*m*-Oxyphenyl-brenztraubensäure + Tryptamin	G. Hahn und H. Werner, *Liebigs Ann. Chem. 520* (1935) 123
b) Hexahydro-yohimbol	3-(*m*-Oxybenzyl)-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin + Formaldehyd	
17-Methoxy-18-oxy-5,6,3,14-tetrahydro-yobirin	3-(3-Methoxy-4-oxybenzyl)-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin + Formaldehyd	G. Hahn und A. Hansel, *Ber. dtsch. chem. Ges. 71* (1938) 2193
Vorstufe von Rutaecarpin	Dihydro-norharman (oder 5,6-Dihydro-4-carbolin) + o-Amino-benzaldehyd	C. Schöpf und H. Steuer, *Liebigs Ann. Chem. 558* (1945) 124
Vorstufe von Evodiamin, Oxydation nicht gelungen!	Dihydro-norharman + o-Methyl-amino-benzaldehyd	C. Schöpf und H. Steuer, *Liebigs Ann. Chem. 558* (1945) 124

4. Verschiedene Alkaloide

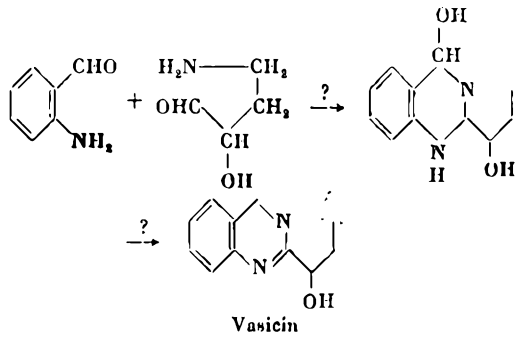
Auch die Acridin-Basen sind wenigstens in ihren Vorstufen der zellmöglichen Synthese zugänglich. Wie RITCHIE[61] und seine Mitarbeiter zeigen konnten, entsteht aus *o*-Amino-benzaldehyd und Phloroglucin das 2,4-Dioxy-acridin selbst:



2,4-Dioxy-acridin

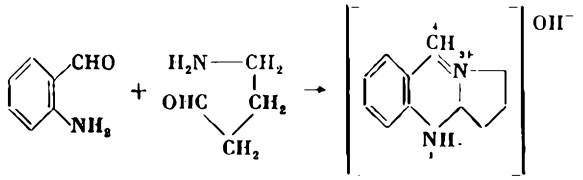
C. SCHÖPF und F. OECHLER[62] haben ausgedehnte Studien zur Abklärung der Frage der Biogenese des Vasicins (Peganin) angestellt. Im Verlauf dieser Untersuchungen gelangten sie nicht nur zu einer zellmöglichen Synthese des Desoxy-vasicins aus *o*-Amino-benzaldehyd und γ-Amino-butyraldehyd, sondern auch zu weiteren interessanten Isochinolinderivaten, die mit Vasicin zwar nichts gemeinsam haben, aber an und für sich, vor allem in Hinblick auf die Arzneimittelsynthese, gewisses Interesse bieten. Vasicin wurde zunächst von D. HOOPER[63] aus *Adhatoda vasica* NEES. isoliert und später von J. ENSEN und T. P. GHOSE[64] näher beschrieben. Dasselbe Alkaloid wurde auch in den Laboratorien der Firma E. Merck aus den Mutterlaugen der Harmala-Alkaloide gewonnen und erst später von E. SPÄTH und F. KUFFNER[65] und E. SPÄTH, F. KUFFNER und N. PLATZER[66] als mit Vasicin identisch befunden.

Im Jahre 1935 wurde Vasicin von E. SPÄTH, F. KUFFNER und N. PLATZER[67] totalsynthetisch aufgebaut, womit seine Konstitution aufgeklärt war. Basierend auf dieser Formel, stellte C. SCHÖPF eine neue Theorie der Vasicinbiogenese auf, wonach das Alkaloid in der Zelle aus o-Amino-benzaldehyd und α-Oxy-γ-amino-butyraldehyd auf folgende Weise entstehen könnte:

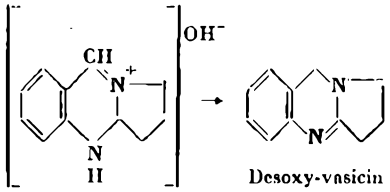


Vasicin

Diese Synthese selbst konnte bis heute jedoch nicht verwirklicht werden, da der hierzu notwendige α-Oxy-γ-amino-butyraldehyd noch unbekannt ist. Deshalb haben SCHÖPF und OECHLER *(l.c.)* versucht, eine Modellsubstanz totalsynthetisch aufzubauen, die lediglich das unveränderte Skelett des Vasicins enthält. Sie kondensierten *o*-Amino-benzaldehyd mit γ-Amino-butyraldehyd bei einem *p*H von 5 und erhielten nach dem folgenden Schema



das 2,3-Trimethylen-1,2-dihydro-chinazoliniumhydroxyd bzw. seine Salze in guter Ausbeute. Verzichteten sie indessen auf die Isolierung dieses Stoffes, sondern schüttelten sie die Lösung von *o*-Amino-benzaldehyd und γ-Aminobutyraldehyd-diäthylacetal nach viertägigem Stehen bei *p*H 5 mit Palladium unter Wasserstoff, dann trat eine Verschiebung von 2 Atomen Wasserstoff aus der 1,2- in die 3,4-Stellung ein, so daß in einer Ausbeute von bis zu 18 % der Theorie das obenerwähnte Desoxy-vasicin entstand:



Desoxy-vasicin

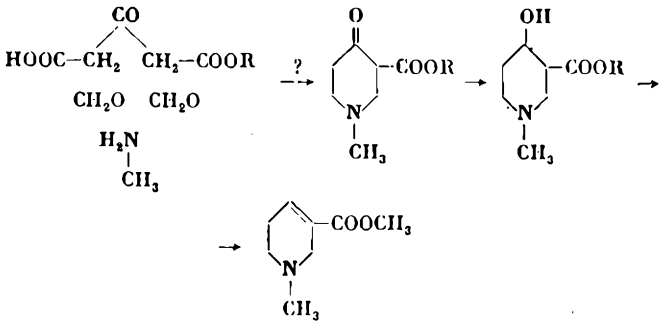
III. Anwendung der zellmöglichen Alkaloidsynthesen in der Arzneimittelsynthese

Während sich die bisherigen Ausführungen mehr mit allgemeinen Problemen der Arzneimittelsynthese und mit der Biogenese der Alkaloide und mit zellmöglichen Alkaloidsynthesen befaßten, sollen im folgenden einige Beispiele der praktischen Anwendung solcher Synthesen zur Herstellung von verwertbaren Alkaloiden selbst oder von pharmakologisch aktiven Nachahmungsprodukten der Alkaloide aufgeführt werden. Obwohl es sich hier nicht um einen vollständigen Überblick aller zu diesem Zweck durchgeführten Versuche handeln kann, soll trotzdem eine gewisse Vollständigkeit innerhalb der behandelten Gruppen angestrebt werden. Zu diesem Zweck, und vor allem auch aus Gründen eigener praktischer Erfahrung, beschränken wir uns auf die Alkaloide der Pyrrolidin-Piperidin-Gruppe; es ist dies praktisch auch die einzige Basengruppe, innerhalb welcher solche technischen Synthesen mit Erfolg durchgeführt werden.

a) Piperidin-Alkaloide: Arecolin und Lobelin

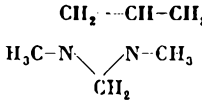
Wie weiter oben bereits bemerkt wurde, war es nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten, daß die Kondensation von Acetondicarbonsäure-halbester, Formaldehyd und Methylamin nach dem folgenden Schema einen N-Methyl-piperidon-carbonsäureester liefern sollte,

[61] G. K. HUGHES und E. RITCHIE, *Austral. J. Sci. Res., Ser. A, 4* (1951) 423.
[62] *Liebigs Ann. Chem. 523* (1936) 1.
[63] *Pharm. J., Ser. 3, 18* (1888) 841.
[64] *Quart. J. Ind. Chem. Soc. 1* (1924) 315; *Chem. Zbl. 1925*, II, 1767.
[65] *Ber. dtsch. chem. Ges. 67* (1934) 868.
[66] *Ber. dtsch. chem. Ges. 68* (1935) 497.
[67] *Ber. dtsch. chem. Ges. 68* (1935) 699; vgl. auch E. SPÄTH und N. PLATZER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 69* (1936) 255.

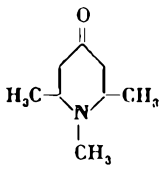


Arecolin

wobei die Hydrierung der Ketogruppe und die nachfolgende Wasserabspaltung zum Arecolin hätten führen sollen. Diese Base findet als Anthelmintikum in der Veterinärmedizin ausgedehnte Anwendung, und so ist es zu verstehen, daß die Durchführung ihrer Synthese wiederholt angestrebt wurde. Eigenartigerweise verläuft aber die Kondensation obiger Verbindungen nicht im angedeuteten Sinne, sondern, wie SCHÖPF[68] vor kurzem zeigen konnte, unter Bildung der folgenden Verbindung:

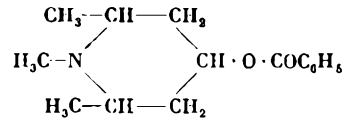


Dieses Verhalten ist um so eigenartiger, als Acetaldehyd, wenn er anstelle des Formaldehyds verwendet wird, mit Acetondicarbonsäure und Methylamin zum 1,2,6-Trimethyl-piperidon-4 kondensiert:

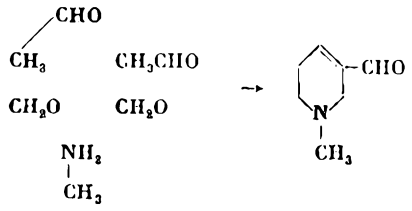


Während MANNICH[69] mit dem Acetondicarbonsäurediester arbeitete und übliche Laboratoriumsmethoden anwendete, wobei die Decarboxylierung des zunächst entstandenen Piperidon-dicarbonsäure-diesters erst anschließend durch Erwärmen mit Salzsäure erfolgte, führten wir diese Kondensation mit gutem Erfolg unter zellmöglichen Bedingungen aus.

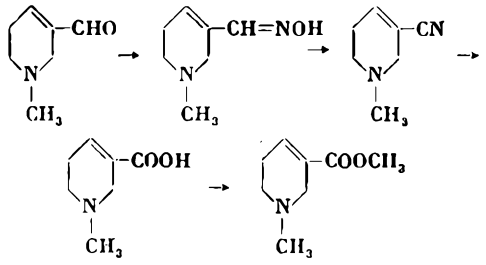
Ferner konnte MANNICH zeigen, daß das «offene» Tropin und Ecgonin, die beide durch Reduktion des entsprechenden Piperidons bzw. Piperidon-carbonsäureesters entstanden waren, nach Veresterung mit verschiedenen Säuren praktisch verwendbare Präparate liefern. So ist z. B. der Benzoesäureester des 1,2,6-Trimethyl-4-oxy-piperidins ein gutes Lokalanästhetikum:



Einen andern Weg zum Arecolin fand MANNICH[70] im Umsatz von Methylamin, Acetaldehyd und Formaldehyd, der nach folgendem Schema zum Arecaidin-aldehyd führt:



Diese Kondensation wurde zwar zunächst bei erhöhter Temperatur und unter Druck durchgeführt, doch konnte MANNICH zeigen, daß sie auch unter zellmöglichen Bedingungen vor sich geht, womit die Vorbedingung für eine zellmögliche Arecolinsynthese geschaffen war. Die Überführung des Arecaidin-aldehyds in Arecolin geschieht dann nach bekannten Methoden, indem zunächst das Oxim und daraus durch Wasserabspaltung das Nitril hergestellt wird, das nach Verseifung zur entsprechenden Säure und Veresterung mit Methanol Arecolin liefert:



Arecolin

Auch in der Reihe der Lobelia-Alkaloide war die zellmögliche Synthese von großer theoretischer Bedeutung. Diese im Jahre 1916 durch WIELAND entdeckten Basen haben schon sehr bald nach ihrer pharmakologisch-klinischen Untersuchung als atmungsanregende Mittel (namentlich das natürliche L-Lobelin) in die Heilkunde Eingang gefunden, doch stieß ihre Beschaffung stets auf Schwierigkeiten, da das am meisten verwendete L-Lobelin nur in außerordentlich geringer Menge in der Droge enthalten ist. Zwar war in den dreißiger Jahren eine komplizierte Totalsynthese des Alkaloids gelungen, die die Beschaffung der Base in größerer Menge erlaubt, doch ist auch diese Synthese noch sehr umständlich und langwierig. 1935 konnten dann SCHÖPF und LEHMANN[71] zeigen, daß eine wichtige Vorstufe des Lobelins, das Lobelanin, auf zellmöglichem Wege mit guter Ausbeute hergestellt werden kann. Sie kondensierten zu diesem Zweck Glutardialdehyd mit Benzoylessigsäure und Methylamin

[68] C. SCHÖPF, *Angew. Chem. 59* (1947) 174; siehe auch *Präparative Organische Chemie*, Teil II (1953) 117.

[69] C. MANNICH, *Arch. Pharm. 272* (1934) 323.

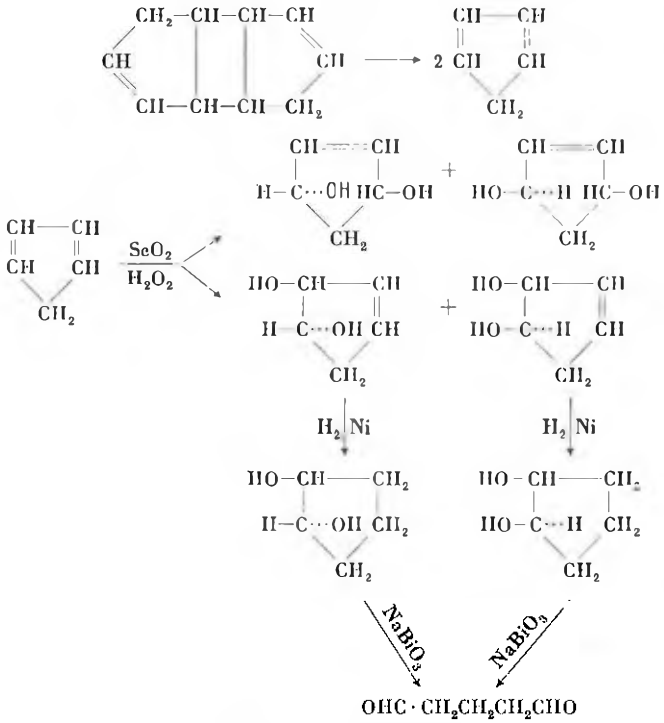
[70] C. MANNICH, *Ber. dtsch. chem. Ges. 75* (1942) 1480.

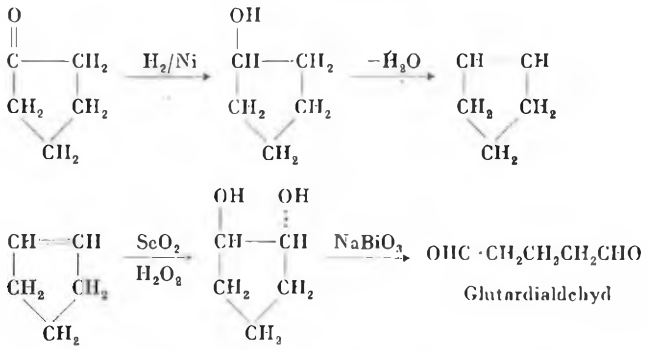
[71] C. SCHÖPF und G. LEHMANN, *Liebigs Ann. Chem. 518* (1935) 1.

in physiologischem *p*H-Bereich und erhielten Ausbeuten bis zu 50 % an Lobelanin. Auffallenderweise ist diese Reaktion stark an einen bestimmten *p*H gebunden und geht nur bei *p*H 3 bis 9 gut vor sich (Formelschema s. S. 201).

Obwohl man damals schon wußte, daß durch Hydrierung des Lobelanins Lobelanidin entsteht, das seinerseits durch partielle Oxydation in Lobelin übergeführt worden war, fand die Schöpfsche Lobelaninsynthese keine praktische Anwendung. Der Grund hiefür ist in der schwierigen Beschaffung des für die Synthese verwendeten Glutardialdehyds zu suchen.

Als wir das Gebiet der zellmöglichen Alkaloidsynthesen in technischem Maßstab selber zu bearbeiten begannen, stellten wir uns als eine der ersten Aufgaben die rationelle Herstellung des Glutardialdehyds[72]. Wie das folgende Schema zeigt, gingen wir bei den beiden Synthesen vom



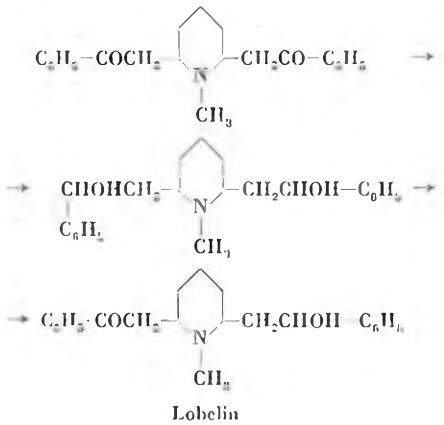


Glutardialdehyd

leicht zugänglichen und billigen Di-cyclo-pentadien bzw. Cyclo-pentanon aus. Di-cyclo-pentadien wurde durch Destillation über eine Kolonne in fast quantitativer Ausbeute in das monomere Cyclo-pentadien übergeführt und dieses mit Selen-dioxyd und Wasserstoffperoxyd hydroxyliert. Dabei erhielten wir *cis*- und *trans*-Cyclo-pentendiol-1,2 in verhältnismäßig guten Ausbeuten. Die anschließende Hydrierung dieser Verbindungen zu *cis*- und *trans*-Cyclo-pentan-1,2-diolen und die Glykolspaltung mit Natrium-bismutat führten zum gewünschten Glutardialdehyd.

Beim zweiten Verfahren wird das Cyclo-pentanon katalytisch zum Alkohol reduziert, aus diesem Wasser abgespalten, mit Wasserstoffperoxyd und Selen-dioxyd an die so entstandene Doppelbindung zwei Hydroxyle angelagert, und das Cyclo-pentan-diol-1,2 wiederum mit Natrium-bismutat gespalten.

Diese und andere neue Herstellungsmöglichkeiten des Glutardialdehyds haben Lobelanin zu einem leichter zugänglichen Produkt gemacht. Ausgehend von Lobelanin ist es möglich, z. B. auf folgendem Wege zu L-Lobelin zu gelangen:



Lobelanin wird katalytisch zu Lobelanidin durchreduziert und dieses partiell z. B. mit Braunstein zum rac. Lobelin oxydiert, das z. B. mit Weinsäure in die Antipoden getrennt werden kann.

b) Tropan-Derivate

1. Tropinon und seine Umwandlungsprodukte

Die erste Synthese des Tropinons stammt von Willstätter[73]; sie ist jedoch wegen ihrer Kompliziertheit nicht praktisch anwendbar. Später[74] gelang es Robinson, Tropinon auf übersichtliche Weise aus Succindialdehyd, Methylamin und acetondicarbonsaurem Calcium aufzubauen, womit der Weg für spätere Versuche angedeutet war. 1935 zeigten C. Schöpf und G. Lehmann[75], daß die Robinsonsche Tropinonsynthese mit Ausbeuten bis zu 85 % auf zellmöglichem Wege durchgeführt werden kann; daß diese Versuche nicht zu einer technischen Synthese des Tropinons und seiner Umwandlungsprodukte geführt haben, liegt einzig und allein in der Tatsache begründet,

[72] A. Stoll, A. Lindenmann und E. Jucker, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 268.

[73] R. Willstätter, *Liebigs Ann. Chem. 29* (1896) 396.

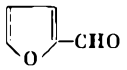
[74] R. Robinson, *J. Chem. Soc. 111* (1917) 762.

[75] C. Schöpf und G. Lehmann, *Liebigs Ann. Chem. 518* (1935) 1.

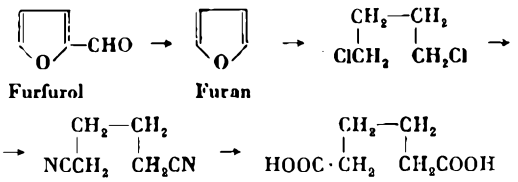
daß der als Ausgangsmaterial verwendete Succindialdehyd nicht in technischem Maßstab zugänglich war.

Ein Wendepunkt trat eigentlich erst dann ein, als das mit den Alkaloiden scheinbar in keinem Zusammenhang stehende Furan zu einem großtechnischen Produkt wurde. Seit vielen Jahren fallen in den Agrargebieten riesige Mengen landwirtschaftlicher Abfallprodukte, wie z. B. Maiskolben, Baumwollsamenhülsen, Hafer- und Reiskleie usw., an, und es waren namentlich in den Vereinigten Staaten schon seit langem intensive Bestrebungen im Gang, diese Abfallprodukte zu verwerten. Es gelang dann, diese Pflanzenstoffe, die im allgemeinen einen hohen Gehalt an Hemicellulosen aufweisen, zu Furfurol abzubauen:

Pentosane → Pentose → (mehrere Zwischenstufen) → Furfurol

$(C_5H_8O_4)_x$ $C_5H_{10}O_5$ 

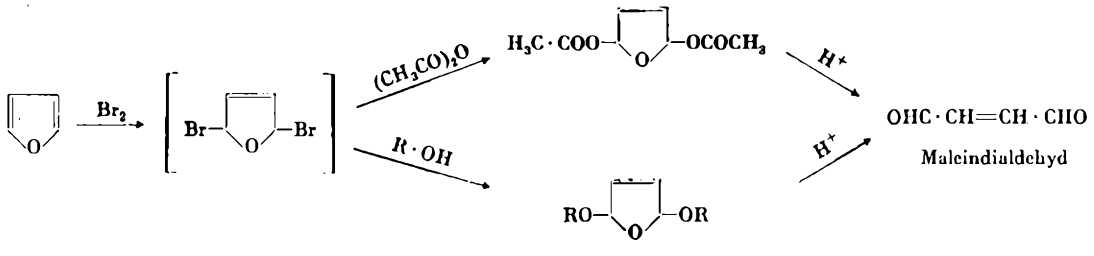
Praktisch wird dieses Verfahren so durchgeführt, daß z. B. Maiskolben in der Hitze mit Säure und Wasserdampf behandelt werden. So liefern 100 kg Maiskolben etwa 20 bis 25 kg Furfurol, ebenso Haferkleie und Baumwollsamenhülsen. Dieses Verfahren führte zu einer großtechnischen Synthese von Furfurol; eigenartigerweise fand dieser interessante Aldehyd vorerst keine technische Verwertung. Erst als beim großartigen Aufschwung der synthetischen Fasern, wie z. B. Nylon, sich der Bedarf an riesigen Mengen von billiger Adipinsäure bzw. Adipinsäurenitril einstellte, setzten Versuche ein zur Überführung des Furfurols in Furan, das als Ausgangsmaterial für diese Säure in Frage kam. Die großtechnische Synthese der Adipinsäure wurde in den Laboratorien der Du Pont[76] durchgeführt und verläuft nach dem folgenden Schema:



Furfurol wird katalytisch decarbonyliert, was durch Überleiten bei höheren Temperaturen über Chromit, Zink-, Mangan- oder Nickeloxyd geschieht. Das so erhaltene Furan wird hydriert und in 1,4-Dichlor-butan und dieses schließlich in Adipinsäure-nitril bzw. die Adipinsäure selbst verwandelt.

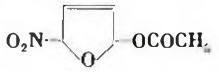
Diese Überführung des Furfurols in Furan ist als eine chemische Glanzleistung zu werten und hat zu einem großartigen Aufschwung der Furanchemie geführt. Außerdem darf diese Synthese als ein Schulbeispiel dafür angesehen werden, daß oft das Vorliegen von großen Mengen billiger Ausgangsstoffe, in diesem Fall landwirtschaftlicher Abfallprodukte, nach geeigneten Verwertungsmöglichkeiten ruft und letzten Endes zur Erschließung eines von verschiedenen Gesichtspunkten aus hochinteressanten Gebietes führt.

Ein eigenartiger Zufall wollte es, daß gerade um die Zeit, als Furan in jeder beliebigen Menge zugänglich wurde, theoretische Versuche[77] durchgeführt wurden, die zum Ziel hatten, die Konstitution einer schon vor vielen Jahren synthetisierten Verbindung, des Nitroacetins[78], aufzuklären. Im Gegensatz zu anderen Forschern hat Niels Clauson-Kaas vermutet, daß Furan nicht nach dem Schema der 1,2-, sondern nach dem Schema der 1,4-Addition reagiert. Um diese Theorie zu prüfen, hat er dann einerseits das Nitroacetin untersucht, anderseits selbst Additionsreaktionen mit Furan durchgeführt, wobei Halogen als die zu addierende Komponente in Frage kam. Diese Versuche lieferten den Beweis, daß Furan tatsächlich in 1,4-Stellung addiert und daß bei solchen Umsätzen 2,5-disubstituierte Dihydrofurane entstehen. Die bei Anwendung von Halogen zunächst gebildeten 2,5-Dihalogen-dihydrofurane sind jedoch so reaktionsfähig, daß sie sich mit dem als Lösungsmittel verwendeten Essigsäureanhydrid oder aliphatischen Alkoholen umsetzen, wobei die entsprechenden 2,5-Diacyloxy- bzw. 2,5-Dialkoxy-dihydrofurane entstehen. Ihre Struktur wurde in erster Linie durch die hydrolytische Spaltung bewiesen, wobei der Malein-dialdehyd entstand:

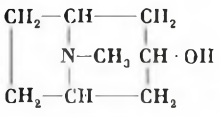


[76] E. I. Du Pont de Nemours, Amer. Pat. 2374149 (1943).
[77] N. Clauson-Kaas und J. Fakstorp, *Acta Chem. Scand.* 1 (1947) 210.
[78] R. Marquis, *C. R. Acad. Sci.* 132 (1901) 140, 134 (1902) 776; *Ann. Chim. Phys.* [8] 4 (1905) 196.

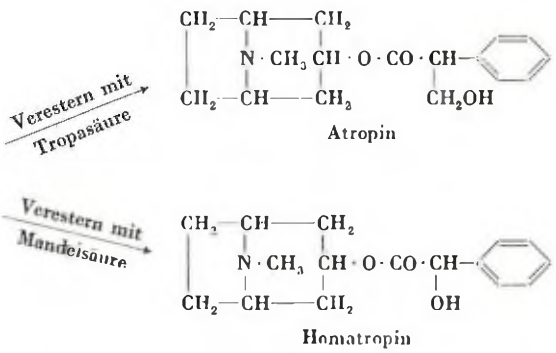
Ganz analog verlief auch die seinerzeit von MARQUIS[79] durchgeführte Nitrierung des Furans, und das Nitroacetin von MARQUIS ist, wie von CLAUSON-KAAS bewiesen wurde *(l.c.)*, nichts anderes als ein 2-Acetoxy-5-nitro-dihydrofuran:



Nitroacetin

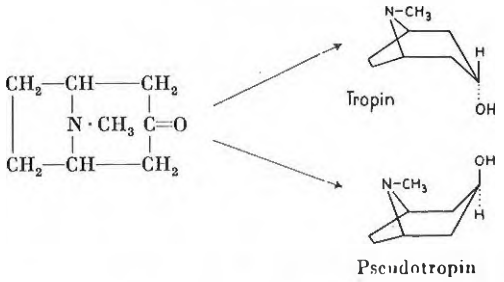


Tropin



Auch wir selbst haben uns etwa zu gleicher Zeit mit ähnlichen Untersuchungen in der Furanreihe beschäftigt, und es gelang uns schon 1948, sowohl das 2,5-Diacetoxy- als auch das 2,5-Dialkoxy-dihydrofuran durch katalytische Hydrierung unter bestimmten, wegen der leichten Aufspaltbarkeit des Furanrings genau einzuhaltenden Bedingungen in die entsprechenden Tetrahydrofuranverbindungen überzuführen. Die Hydrolyse dieser Stoffe lieferte den gesuchten Succindialdehyd, der so zum erstenmal in technischem Maßstab zugänglich wurde. Damit war aber auch Tropinon durch Anwendung der SCHÖPFschen zellmöglichen Synthese in jeder beliebigen Menge erhältlich geworden, und breit angelegte Untersuchungen zur Herstellung von mannigfaltigen Derivaten konnten in Angriff genommen werden.

Vorerst lag es nahe, Tropinon durch Reduktion in Tropin und Pseudotropin überzuführen:



Diese beiden Alkanolamine unterscheiden sich lediglich durch die sterische Anordnung des am C 3 haftenden Hydroxyls in bezug auf das Stickstoffatom voneinander[80]. Sie sind selbst pharmakologisch nicht spezifisch wirksam; verschiedene Derivate, wie z.B. Ester mit aromatischen Oxy-Säuren und deren quartäre Salze, besitzen aber eine ausgesprochene physiologische Aktivität. Sowohl vom Tropin als auch vom Pseudotropin sind seit jeher viele verschiedenartige Ester bekannt, und es erübrigt sich deshalb, noch besonders auf diese Verbindungen einzugehen. Es lag hingegen nahe, sowohl das natürliche Alkaloid Atropin als auch sein in der Medizin, vor allem in der Augenheilkunde, in großer Menge verwendetes Ersatzprodukt, das Homatropin, nun totalsynthetisch herzustellen:

Die leichte Zugänglichkeit des Tropinons und seiner Reduktionsprodukte, des Tropins und des Pseudotropins, warf naturgemäß die Frage nach weiteren Verwendungsmöglichkeiten auf. Durch Ersatz des Methylamins bei der Tropinonsynthese durch verschiedenartige aliphatische, oxyaliphatische, aromatisch-aliphatische und heterozyklische primäre Amine bei der Kondensation gelangten wir zu einer größeren Zahl von N-substituierten Nortropinonen[81,82], die ihrerseits wieder zu entsprechend N-substituierten Nor-tropinen bzw. Pseudotropinen reduziert werden konnten. Damit war eine interessante Änderung in bezug auf die N-Substituenten gelungen.

Praktisch wichtiger waren indessen die Versuche, die Ketogruppe in der Tropinonmolekel durch andere Funktionen zu ersetzen, da dadurch der chemische Charakter der neuen Verbindungen eine grundlegende Änderung erfahren würde. Zu diesem Zweck beschritten wir zwei voneinander verschiedene Wege, indem wir erstens die Ketogruppe über das Oxim in eine Aminogruppe umwandelten[83] und das so erhaltene Tropylamin bzw. Pseudotropylamin durch Umsatz mit Säuren in neuartige basische Säureamide[84] überführten, und indem wir zweitens die Ketogruppe in eine *cis*- bzw. *trans*-ständige Oxygruppe überführten und diese mit Alkoholen[85] verätherten. Wir werden weiter unten die entsprechenden Umsetzungen in der Reihe des 6-Alkoxy-tropans eingehend beschreiben, und beide soeben angedeuteten Reihen sollen zusammen mit diesen Verbindungen dort erfaßt werden.

Wir haben uns seinerzeit mit dem Problem der Synthese von Scopolamin und seinen Ersatzprodukten befaßt und beabsichtigten, zunächst einmal eine Reihe von Estern herzustellen, bei denen im basischen Molekülteil die beim Scopolamin in Stellung 6,7 befindliche Oxido-Gruppe durch einen einfachen Alkyläther in Stellung 6 des Tropangerüstes ersetzt war:

[79] R. MARQUIS, *C.R. Acad. Sci. 132* (1901) 140, *134* (1902) 776; *Ann. Chim. Phys.* [8] *4* (1905) 196.

[80] R. WILLSTÄTTER und M. BOMMER, *Liebigs Ann. Chem. 422* (1921) 15; vgl. auch H. BARROWCLIFF und F. TUTIN, *J. Chem. Soc. 95* (1909) 1966.

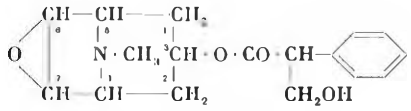
[81] A. STOLL, E. JUCKER und A. LINDENMANN, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 495.

[82] A. STOLL, E. JUCKER und A. LINDENMANN, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 649.

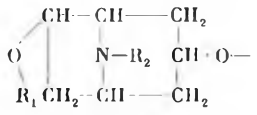
[83] R. WILLSTÄTTER und W. MÜLLER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 31* (1898) 1202.

[84] A. STOLL, E. JUCKER und A. EBNÖTHER, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 559.

[85] Schweiz. Pat. Anm. Nr. 16047.

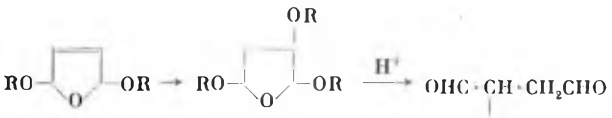


Scopolamin



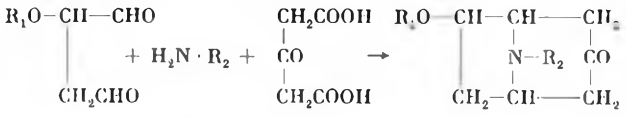
R_1 und R_2 = Alkyl
R_2 = auch andere Reste

Als Arbeitshypothese nahmen wir an, daß die einfache Äthergruppierung unter Umständen die physiologische Funktion des Epoxydrings übernehmen könnte. Über die Versuche, die wir zwecks Herstellung dieser neuartigen basischen Ester angestellt haben, wurde schon früher berichtet[86], und wir begnügen uns hier mit einer summarischen Wiederholung der Reaktionsstufen:

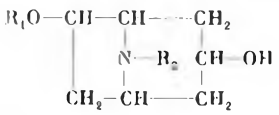


O-Alkyl-äpfelsäure-dialdehyde

Aus 2,5-Dialkoxy-dihydrofuran wurde durch Behandlung mit einer Säure und einem aliphatischen Alkohol ein 2,3,5-Trialkoxy-tetrahydrofuran erhalten, das bei der hydrolytischen Spaltung einen O-Alkyl-äpfelsäure-dialdehyd[87] lieferte. Die Kondensation einer größeren Zahl der so erhaltenen O-Alkyl-äpfelsäure-dialdehyde ergab eine entsprechende Anzahl von 6-Alkoxy-tropinonen, wobei wir auch die Möglichkeit benutzten, bei dieser Synthese verschiedene primäre Amine (aliphatische, oxyaliphatische, aromatisch-aliphatische und heterozyklische) einzusetzen[88, 89]:

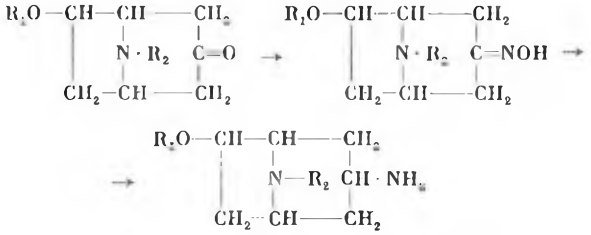


Die so hergestellten 6-Alkoxy-tropinone reduzierten wir auf verschiedene Arten, z. B. mit nascierendem oder mit katalytisch angeregtem Wasserstoff oder nach Meerwein-Ponndorf und gelangten so zu einer großen Zahl von 6-Alkoxy-tropinen bzw. -pseudotropinen:

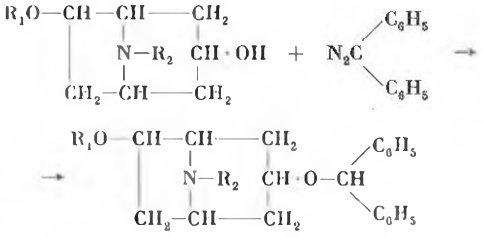


[86] A. Stoll und E. Jucker, *Chimia* 9 (1955) 25.
[87] A. Stoll, A. Lindenmann und E. Jucker, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1500.
[88] A. Stoll, E. Jucker und A. Lindenmann, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 495.
[89] A. Stoll, E. Jucker und A. Lindenmann, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 649.

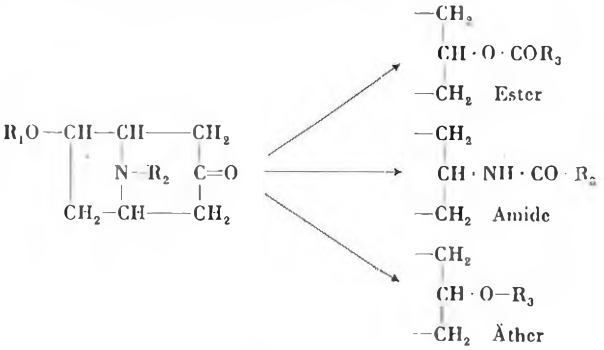
Eine andere Verwendungsmöglichkeit der weiter oben erwähnten 6-Alkoxy-tropinone bestand in ihrer Überführung (über die Oxime) in die 6-Alkoxy-tropylamine bzw. -pseudotropylamine. Wir stellten so eine größere Anzahl dieser neuartigen Basen dar und benützten sie zur Herstellung von säureamidartigen Derivaten der Tropanreihe[90].



Eine dritte Richtung ergab sich schließlich aus der Möglichkeit, 6-Alkoxy-tropan-3-ole und die entsprechenden Pseudoverbindungen mit Alkoholen zu verätherm. Zu diesem Zweck haben wir die basischen 6-Alkoxy-tropan-3-ole direkt auf Diazomethanverbindungen einwirken lassen[91].



Wie die folgende Übersichtsformel zeigt, bildet Tropinon bzw. 6-Alkoxy-tropinon den Ausgangspunkt für die drei kurz besprochenen Reihen: Ester, Säureamide und Äther. Im Rahmen dieser Zusammenfassung ist es überflüssig, auf alle Verbindungen dieser drei Reihen einzutreten, und wir begnügen uns deshalb mit einem summarischen Überblick über die wichtigsten Verbindungstypen, die so erhalten wurden.



a) Ester und quartäre Salze

Aus der allgemeinen Formel der 6-Alkoxy-tropan-3-ole ist ersichtlich, daß drei Stellen in der Molekel vorhan-

[90] A. Stoll, E. Jucker und A. Ebnöther, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 559.
[91] Schweiz. Pat. Anm. Nr. 16047.

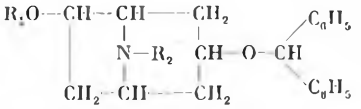
den sind, die eine Variation zulassen. Es ist dies das Stickstoffatom, das verschiedenartig substituiert werden kann, das Hydroxyl an C 3, das *cis*- oder *trans*-ständig angeordnet und mit den verschiedenartigsten Säuren verestert sein kann, und schließlich die Alkylgruppe, mit der das Hydroxyl an C 6 verätherl ist. Wir haben alle diese Möglichkeiten ausgenützt und eine große Anzahl von basischen Estern dieser Reihe aufgebaut[92, 93]. Diese leiten sich entweder von *cis*- oder von *trans*-Aminoalkoholen ab, besitzen am Stickstoff nicht nur verschiedene Alkylreste, wie z. B. Methyl, Äthyl, Isopropyl, Butyl, sondern zum Teil auch aromatisch-aliphatische Reste, wie z. B. Benzyl, oder heterozyklische Reste. Anderseits variiert das Alkyl am Hydroxyl des C-Atoms 6 zwischen Methyl, Äthyl und Isopropyl. Alle diese basischen Ester wurden in die entsprechenden quartären Salze übergeführt, und zwar durch Umsatz mit Halogen-Alkylen, wie z. B. Brommethyl, Bromäthyl, Brombutyl usw. Als Säuren haben wir verwendet: Benzoesäure, Veratrumsäure, Mandelsäure, Benzilsäure, Phenyl-cyclohexyl-essigsäure, Phenyl-cyclohexyl-glykolsäure, ferner *p*-Butoxy-benzoesäure, α-Äthoxy-α,α-diphenyl-essigsäure, o-Phenoxy-benzoesäure, Fluoren-9-carbonsäure, Xanthen-9-carbonsäure und Phtalsäure-monoäthylester. Da diese Reihe kürzlich in einer zusammenfassenden Arbeit[94] besprochen wurde, wollen wir hier nicht näher darauf eingehen. Es sei lediglich festgehalten, daß die pharmakologische Untersuchung bei einer großen Zahl dieser quartären Verbindungen recht interessante spasmolytische Wirkungen aufgedeckt hat.

β) Säureamidartige Tropanderivate

Während die Synthese des Tropylamins und des Pseudotropylamins bereits vor mehr als fünfzig Jahren von R. Willstätter und W. Müller[95] beschrieben wurde, ist unseres Wissens bisher nie versucht worden, säureamidartige Derivate aus der Tropanreihe aufzubauen. Von der Erkenntnis ausgehend, daß verschiedene Säureamide aliphatischen, aromatischen und heterozyklischen Charakters in der Heilkunde einerseits als Sedativa, anderseits bei Herzrhythmusstörungen ausgedehnte Anwendung gefunden haben, versuchten wir die Herstellung solcher Verbindungen aus der Tropanreihe[96]. Als Säurekomponenten haben wir die Nicotinsäure, die Salicylsäure, die Benzilsäure, die Malonsäure und die Dimethylcarbaminsäure sowie die Kohlensäure und ihre Halbester gewählt.

Die Synthese dieser Verbindungen füllt eine Lücke in der Reihe der Tropanverbindungen aus. Darüber hinaus hat sie aber zu einer größeren Anzahl von Verbindungen geführt, die sich zum Teil durch in dieser Reihe nicht erwartete und interessante Eigenschaften auszeichnen. Auch hier sieht man, wie durch die leichte Zugänglichkeit eines Grundkörpers plötzlich eine größere Reihe von neuartigen Verbindungen auf einfache Weise hergestellt werden konnte.

γ) In neuerer Zeit haben verschiedene basische Äther auf einigen Gebieten der modernen Medizin (z. B. als Antihistaminika) Anwendung gefunden, und die Herstellung solcher Äther war deshalb auch in der Tropanreihe von Interesse. Abgesehen von Benzhydryl-tropin- und Benzhydryl-pseudotropin-äther[97], waren solche Verbindungen bisher nicht bekannt und pharmakologisch auch nicht geprüft worden. Wir haben deshalb unter Ausnützung verschiedener Variationsmöglichkeiten eine größere Anzahl dieser Äther hergestellt[98]:



$R_1 = CH_3; C_2H_5$
$R_2 = CH_3; C_2H_5; C_3H_7$
} Hydroxyl an C_3 *cis*- oder *trans*-ständig

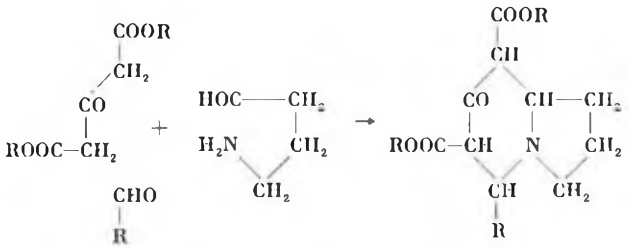
Diese unterscheiden sich voneinander einerseits durch Variation der Alkylgruppe, die zur Verätherung des Hydroxyls an C 6 dient, anderseits durch die Substitution am Stickstoff. Als Alkohol haben wir vorläufig immer Benzhydrylalkohol gewählt.

Mit diesen Ausführungen glauben wir gezeigt zu haben, daß die zellmöglichen Alkaloidsynthesen auch vom praktischen Standpunkt aus interessant sind, indem sie einerseits zu therapeutisch verwertbaren Alkaloiden selbst oder aber zu Vorstufen von neuartigen basischen Verbindungen führen können. Wir sind jedoch der Ansicht, daß diese neue Art der Synthese von zum Teil kompliziert zusammengesetzten Verbindungen auch ausgedehnterer Anwendung fähig ist, und es sind auch tatsächlich Anzeichen dafür vorhanden, daß die präparative organische Chemie sich in vermehrtem Maß mit der zellmöglichen Synthese auch auf einem Gebiet befaßt, das über das der reinen Alkaloide hinausgeht. Im Rahmen dieser kurzen Übersicht ist es nicht möglich, auf alle Versuche dieser Art näher einzugehen, und wir beschränken uns deshalb auf einen kurzen Hinweis auf die Untersuchungen von F. Lions und A. M. Wilson[99] und von C. A. C. Haley und P. Maitland[100]. Die zuerst genannten Autoren konnten nämlich zeigen, daß verschiedene Aldehyde, wie z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Isobutyraldehyd und Benzaldehyd, mit γ-Amino-butyraldehyd und Acetondicarbonsäureester nach dem folgenden allgemeinen Schema kondensieren:

[92] A. Stoll, E. Jucker und A. Lindenmann, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 495.
[93] A. Stoll, E. Jucker und A. Lindenmann, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 571.
[94] A. Stoll, E. Jucker und A. Lindenmann, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 571.
[95] *Ber. disch. chem. Ges. 31* (1898) 1202.
[96] A. Stoll, E. Jucker und A. Ebnöther, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 559.
[97] Merck & Co., Inc., Amer. Pat. 2595405 vom 12. Februar 1949.
[98] Schweiz. Pat. Anm. Nr. 16047.
[99] *J. & Proc. Roy. Soc. N. S. W. 73* (1939) 240.
[100] *J. Chem. Soc. 1951*, 3155.

Tab. 4. Säureamidartige Tropanderivate

	Bruttoformel	Schmelzpunkt
1. Benzilsäure-tropyl-(3)-amid	$C_{22}H_{26}O_2N_2$, ¼ H_2O (354,94)	201–202°C Stäbchen aus Methanol/Äther
2. Benzilsäure-tropyl-(3)-amid-hydrochlorid	$C_{22}H_{26}O_2N_2$, HCl (386,90)	225–230°C (Zers.) stabförmige Prismen aus Äthanol/Äther
3. Nicotinsäure-tropyl-(3)-amid	$C_{14}H_{19}ON_3$ (245,32)	122–123°C Prismen
4. Nicotinsäure-tropyl-(3)-amid-dihydrochlorid	$C_{14}H_{19}ON_3$, 2HCl (318,25)	230–250°C (Zers.) hygroskopische Stäbchen aus Methanol/Äther
5. Salicylsäure-tropyl-(3)-amid	$C_{15}H_{20}O_2N_2$, ¼ H_2O (264,03)	188–189°C aus Methanol/Aceton u. a. Äthanol
6. Salicylsäure-tropyl-(3)-amid-hydrochlorid	$C_{15}H_{20}O_2N_2$, HCl (296,80)	245–251°C (Zers.) lange Nadeln aus Methanol/Äther
7. N-Tropyl-(3)-carbaminsäure-äthylester-hydrochlorid [N-Tropyl-(3)-urethan-hydrochlorid]	$C_{11}H_{20}O_2N_2$, HCl, H_2O (266,78)	211–214°C (Zers.) hygroskopische Nadeln aus Äthanol/Äther und Äthanol/Aceton
8. Di-tropyl-(3)-harnstoff	$C_{17}H_{30}ON_4$ (306,45)	220–230°C (Zers.) aus Methanol/Äther
9. Di-tropyl-(3)-harnstoff-dihydrochlorid	$C_{17}H_{30}ON_4$, 2HCl, $2H_2O$ (415,41)	> 300°C aus Methanol/Äther
10. Nicotinsäure-pseudotropyl-(3)-amid	$C_{14}H_{19}ON_3$ (245,32)	195–196°C Nadeln aus Methanol/Äther
11. Nicotinsäure-pseudotropyl-(3)-amid-dihydrochlorid	$C_{14}H_{19}ON_3$, 2HCl, H_2O (336,27)	Methanol/Äther
12. Salicylsäure-pseudotropyl-(3)-amid-hydrochlorid	$C_{15}H_{20}O_2N_2$, HCl (296,80)	258–264°C (Zers.) Nadeln aus Methanol/Äther
13. Benzilsäure-pseudotropyl-(3)-amid	$C_{22}H_{26}O_2N_2$ (350,44)	210–211°C Würfel aus Methanol/Äther
14. Benzilsäure-pseudotropyl-(3)-amid-hydrochlorid	$C_{22}H_{26}O_2N_2$, HCl (386,90)	250–252°C (Zers.) Nadeln aus Methanol
15. Malonsäure-di-[pseudotropyl-(3)-amid]	$C_{19}H_{32}O_2N_4$ (348,48)	258–264°C (Zers.) aus Methanol/Äther
16. Malonsäure-di-[pseudotropyl-(3)-amid]-dihydrochlorid	$C_{19}H_{32}O_2N_4$, 2HCl, $2H_2O$ (457,44)	> 250°C (Zers.) aus Methanol/Äther und Methanol
17. N-Pseudotropyl-(3)-carbaminsäureäthylester [N-Pseudotropyl-(3)-urethan]	$C_{11}H_{20}O_2N_2$ (212,29)	93–94°C lange Nadeln aus Hexan
18. N-Pseudotropyl-(3)-carbaminsäure-äthylester-hydrochlorid	$C_{11}H_{20}O_2N_2$, HCl (248,76)	240–241°C Prismen aus Methanol/Äther
19. Di-pseudotropyl-(3)-harnstoff	$C_{17}H_{30}ON_4$ (306,45)	200–210°C (Zers.) aus Aceton, dann aus Methylenchlorid/Äther
20. Di-pseudotropyl-(3)-harnstoff-dihydrochlorid	$C_{17}H_{30}ON_4$, 2HCl (379,38)	> 330°C (Zers.) aus Methanol/Äther
21. Pseudotropyl-(3)-dimethyl-harnstoff	$C_{11}H_{21}ON_3$ (211,30)	145–146°C quadratische Plättchen aus Methylenchlorid/Äther
22. Pseudotropyl-(3)-dimethyl-harnstoff-hydrochlorid	$C_{11}H_{21}ON_3$, HCl, H_2O (265,78)	224°C (Zers.) aus Chloroform/Aceton
23. 6-Äthoxy-pseudotropyl-(3)-nicotinsäureamid	$C_{16}H_{23}O_2N_3$, $2H_2O$ (325,40)	etwa 80°C Prismen aus Aceton/Äther
24. 6-Äthoxy-pseudotropyl-(3)-nicotinsäureamid-hydrochlorid	$C_{16}H_{23}O_2N_3$, HCl (325,83)	228–231°C (Zers.) Stäbchen aus Aceton, dann aus Äthanol/Äther
25. 6-Äthoxy-pseudotropyl-(3)-salicylsäureamid-hydrochlorid	$C_{17}H_{24}O_3N_2$, HCl, H_2O (358,86)	105–108°C (Zers.) aus Aceton/Äther
26. 6-Äthoxy-pseudotropyl-(3)-benzilsäureamid	$C_{24}H_{30}O_3N_2$ (394,50)	164–166°C flache, rechteckige Platten aus Aceton/Äther
27. 6-Äthoxy-pseudotropyl-(3)-benzilsäureamid-hydrochlorid	$C_{24}H_{30}O_3N_2$, HCl, ¼ H_2O (435,45)	214–216°C (Zers.) feine Nadeln aus Methanol/Äther
28. 6-Äthoxy-pseudotropyl-(3)-carbaminsäure-äthylester N-[6-Äthoxy-pseudotropyl-(3)]-urethan	$C_{13}H_{24}O_3N_2$ (256,34)	73–74°C Nadeln aus Hexan
29. 6-Äthoxy-pseudotropyl-(3)-carbaminsäure-äthylester-hydrochlorid	$C_{13}H_{24}O_3N_2$, HCl (292,81)	quadratische flache hygroskopische Plättchen aus Aceton
30. Malonsäure-di-[6-methoxy-pseudotropyl-(3)-amid]	$C_{21}H_{30}O_4N_4$ (408,53)	195–201°C aus Methylenchlorid/Aceton



Auf diese Weise erhielten diese Forscher die sonst nicht ganz leicht zugänglichen Octahydro-pyrocholin-Verbindungen, zum Teil in ausgezeichneter Ausbeute. Obwohl diese Versuche in erster Linie stereochemischen Untersuchungen dienen sollten, eröffnen sie aber auch vom praktischen Gesichtspunkt aus interessante Möglichkeiten.

Die Arbeiten von HALEY und MAITLAND befassen sich hingegen viel allgemeiner mit zellmöglichen Synthesen, in der Absicht, zu zeigen, daß es unter Umständen möglich ist, recht komplizierte und sonst nur schwer zugängliche Verbindungen durch Kondensation von reaktionsfähigen Zwischenprodukten in wässerigem Medium bei Zimmertemperatur herzustellen. Auch aus dieser Arbeit geht hervor, daß zellmögliche Synthesen unter Umständen recht breiter Anwendung zugänglich sind und zum Teil neue Aspekte in der präparativen organischen Chemie eröffnen.

Überblickt man nun die Entwicklung der zellmöglichen Alkaloidsynthesen in den letzten fünfzig Jahren, so kann man feststellen, daß zunächst nur eine rein theoretische Fragestellung das Interesse von Chemikern und Biologen auf dieses Gebiet hinlenkte. Im Zusammenhang mit der Entwicklung der Eiweißchemie, die um die Jahrhundertwende ihren größten Impuls durch die Arbeiten EMIL FISCHERS erhielt, traten die ersten Zusammenhänge zwischen den Abbauprodukten des Eiweißes, den Aminosäuren, und den Alkaloiden in Erscheinung, und diese Zusammenhänge führten dann zur Aufstellung verschiedener Theorien über die Biogenese von Alkaloiden, die alle auf Beziehungen zwischen diesen Pflanzenbasen und den Aminosäuren des Eiweißes hindeuteten. In der Folgezeit wurde dann von verschiedenen Seiten, zunächst von ROBINSON, dann von SCHÖPF und von HAHN, später noch von andern Forschern, versucht, diese vorerst einmal als Theorie aufgestellten biogenetischen Zusammenhänge durch Experimente zu stützen; so entstanden die ersten Synthesen unter den sogenannten zellmöglichen Bedingungen. Heute wissen wir, daß in den Pflanzen gewisse Verbindungen, wie z. B. das N,N′-Tetramethyl-putrescin, vorkommen, die in direkter Beziehung zu den Alkaloiden stehen und die ganz eindeutig auf die Genese verschiedener Pflanzenbasen hinweisen. Anderseits ist es aber bis heute noch nie gelungen, diejenigen Zwischenprodukte, wie z. B. Succindialdehyd, Formaldehyd, Acetondicarbonsäure usw., die wir als Ausgangsmaterialien für zellmögliche Synthesen verwendet haben, aus Pflanzen zu isolieren, und so haben wir auch keine Beweise dafür, daß die Synthesen, über die wir in diesem Übersichtsreferat berichtet haben, und die wir als zellmöglich bezeichnet haben, auch in den Pflanzen auf dem gleichen Weg vor sich gehen. Es wird vielleicht im Verlauf der nächsten Jahre möglich sein, z. B. durch Anwendung von radioaktiven Isotopen, genauere Kenntnisse über die Biogenese von Alkaloiden zu erhalten.

Eines ist indessen sicher: Die beschriebenen zellmöglichen Synthesen bilden einerseits eine der Möglichkeiten für das nähere Verständnis der Vorgänge, die sich in pflanzlichen Zellen abspielen können; anderseits aber haben sie zur Verbesserung von verschiedenen präparativen Methoden geführt und haben erlaubt, sonst nur schwer zugängliche Alkaloide herzustellen und neuartige Arzneimittel zu schaffen.

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. A. STOLL (Basel) wurde in der Schlußsitzung des diesjährigen Kongresses für Chemie in Zürich als Nachfolger von Professor TISELIUS zum Präsidenten der einunddreißig Länder umfassenden Internationalen Union für reine und angewandte Chemie gewählt.

Professor A. TISELIUS (Uppsala) wurde anläßlich des XIV. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie in Zürich, in Anerkennung seiner Verdienste als Präsident der Union, zum Ehrenmitglied der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft ernannt

Dr. L. VEILLON, Mitbegründer der Monsanto Chemical Company in St. Louis (USA), vollendete am 4. September in Erlenbach sein achtzigstes Lebensjahr.

Die Atomenergiekonferenz in Genf wurde am 8. August 1955 im Palais des Nations feierlich eröffnet. Während der Dauer der Konferenz fand die Ausstellung «L'atome pour la paix» statt.

Rubber-Stichting. Die indonesische Regierung hat den Beschluß gefaßt, die Tätigkeit dieser Institution nach Indonesien zu verlegen. Es ist anzunehmen, daß der Entscheid das Ende der bislang in Delft (Holland) durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten bedeutet.

Schweizerische Hochschulen

Universität Basel. Dr. H. LABHART erhielt einen Lehrauftrag für «Quantentheorie in ihrer Anwendung auf Chemie».

Universität Bern. Prof. Dr. A. VON MURALT, Präsident des Nationalen Forschungsrates, wurde für das Studienjahr 1955/56 zum Rektor gewählt. – Prof. Dr. W. FEITKNECHT übernimmt die Funktionen des Dekans der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät. – Die Universität hat ein Extraordinariat für analytische und Kernchemie errichtet. Damit hält die Kernchemie erstmals als Lehrfach an einer schweizerischen Hochschule Einzug. Zum neuen Extraordinarius wurde gewählt Prof. Dr. W. BUSER, bisher Privatdozent am Berner Chemischen Institut. – Dr. K. ALLEMANN wurde zum Lektor für Methoden der präparativen Chemie ernannt.

Universität Zürich. Dr. A. DREIDING und Dr. C. H. EUGSTER haben sich für das Gebiet der organischen Chemie habilitiert.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 13. Juli 1955

G.-M. Schwab (München), *Zum elektronischen Mechanismus der Katalyse an Metallen und Oxyden*

Unsere Kenntnisse über die *heterogene Katalyse* beruhten in den letzten Jahrzehnten vorwiegend auf der erfolgreichen technischen Entwicklung, der gegenüber die theoretische Forschung verhältnismäßig zurückgeblieben ist. Man wußte zwar schon seit langem, daß katalytische Vorgänge eine bestimmte *Aktivierungsenergie* voraussetzen, und kannte den Begriff der *Chemisorption* wie auch die Theorie der *aktiven Zentren* von H. S. Taylor. Bedeutsame Fortschritte brachten erst die letzten Jahre, nachdem neuere physikalische Erkenntnisse und quantenmechanische Gesichtspunkte zur Erklärung katalytischer Vorgänge herangezogen worden sind.

Die ersten Untersuchungen erstreckten sich auf *metallische* Katalysatoren. Durch Versuche mit Nickel von verschiedener Feinheit konnte der Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Aktivierungsenergie und die aktiven Zentren ermittelt werden. Auch die Art der Herstellung der Katalysatoren übte einen großen Einfluß auf die Aktivierungsenergie aus. Für die Aktivierungsenergie von metallischen Katalysatoren wurde ein paralleler Verlauf mit dem elektrischen Widerstand gefunden. Als Reaktionen dienten hauptsächlich die Dehydrierung von Ameisensäure, die Oxydation von Kohlenmonoxyd und die Spaltung von Wasserstoffsuperoxyd. Die Versuche führten zur Folgerung, daß ein Katalysator um so aktiver ist, je mehr freie Elektronenniveaus vorhanden sind und je größer der Elektronentransfer, d. h. der Übergang von Elektronen vom Substrat zum Katalysator und umgekehrt ist.

Es wurde nun versucht, die an den Metallen gewonnenen Anschauungen auf die *oxydischen* Katalysatoren zu übertragen. In Oxyden sind zwar keine frei beweglichen Elektronen vorhanden, doch treten dort Fehlordnungsstellen auf, welche eine Elektronenwanderung bewirken. Da die Oxyde Halbleiter sein können, wird auch die Halbleitertheorie zur Erklärung katalytischer Vorgänge herangezogen. Veränderungen der Leitfähigkeit von Oxyden können praktisch durch den Einbau anderer Metalle, z. B. von Lithium, verfolgt werden. Die aktiven Zentren beruhen nach den neueren Forschungen weniger auf der geometrischen Anordung der Oberflächenatome des Katalysators, sondern sind eher als Orte mit günstigen Bedingungen für den Elektronenaustausch zu betrachten.

Die neueren Theorien über die heterogene Katalyse an Metalloxyden stützen sich auf verschiedene Arbeiten des Referenten und seiner Mitarbeiter. Als geeignete Katalysatoren erwiesen sich die Spinelle von der Formel $Me^{II}Fe_2^{III}O_4$, z. B. Kupfer- und Magnesium-Spinell, an welchen der Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds studiert wurde. An Zinkoxyd mit Phosphoreszenzeigenschaften wurde an Hand der Dehydrierung von Ameisensäure (Donator-Reaktion) beim Belichten kein Effekt beobachtet, während ein solcher beim Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd (Akzeptor-Reaktion) eintrat. Untersuchungen über den Ozonzerfall ergaben, daß dieser durch Metalle nicht katalysiert wird, hingegen durch Oxyde, und zwar um so stärker, je basischer ein Oxyd ist.

Auf Grund der Untersuchungen erscheint die Anwendung der Theorie des *elektronischen Mechanismus* auf die *oxydischen* Katalysatoren als gerechtfertigt. Das Verständnis der Katalyse wird damit erleichtert, und es ergeben sich wertvolle qualitative Hinweise. Die diesbezüglichen Forschungen stecken zwar erst in den Anfängen, und die Resultate erlauben noch keine feineren Unterscheidungen hinsichtlich der spezifischen Wirkung der Katalysatoren. Die Untersuchungen lassen aber deutlich erkennen, daß in der Katalyse die reine Empirie immer mehr durch die systematische Forschung ersetzt wird.

A. Bieler

Société Suisse de Chimie

Procès-verbal de l'assemblée administrative d'été de la Société Suisse de Chimie tenue le 23 juillet 1955 dans la salle du Sénat de l'Université de Zurich

Début de la séance: 16 h 15

En ouvrant la séance devant une assemblée très réduite, le président, M. Boissonnas, salue la présence du Professeur Delaby, de Paris, et de M. et Mme Riesz, d'Uruguay.

1° Le procès-verbal de l'assemblée du 27 février 1955 à Berne (annexe du fascicule III des *Helv. Chim. Acta 38*, 1955) est adopté.

2° *Lieu et date de l'assemblée d'hiver 1956:* Cette assemblée aura lieu à Neuchâtel, le dimanche 26 février 1956.

3° *Révision partielle des statuts (deuxième débat):* La nouvelle rédaction des articles 4, 6 et 11 des statuts, envoyée aux membres en même temps que la convocation de la présente assemblée et se trouvant en outre dans le procès-verbal de la dernière assemblée, est adoptée sans opposition.

4° *Elections:* En abordant ce point de l'ordre du jour, le président regrette le départ du Comité de rédaction des *Helv. Chim. Acta* de MM. de Diesbach, Briner et Treadwell, ce dernier vice-président. En remplacement partiel, et sur la proposition du Comité, l'assemblée élit par acclamations MM. Schwarzenbach (Zurich) et Signer (Berne). M. W. Kuhn, membre du Comité de rédaction, est ensuite élu vice-président de ce Comité, en remplacement de M. Treadwell.

5° *Divers:* a) Le président avise l'assemblée que deux communications seulement ont été annoncées pour l'éventuelle séance de Porrentruy, dans le cadre de la S. H. S. N. Dans ces conditions, il a fallu renoncer à tenir une séance scientifique à Porrentruy. Le président regrette cet état de choses et souhaite que certains membres participent néanmoins à l'assemblée générale de la S. H. S. N. – b) Le Comité, dans sa séance du 26 février 1955 a décidé de décerner un diplôme de membre d'honneur au Professeur A. Tiselius, président de l'Union internationale de chimie pure et appliquée, et une médaille Paracelse au Professeur R. Delaby, secrétaire général de la même Union. Ces deux distinctions ont été remises lors de la séance d'ouverture de XIV^e Congrès international de chimie pure et appliquée, le 21 juillet à Zurich.

Le président lit enfin une lettre de remerciement du Professeur Delaby.

La parole n'étant pas demandée, le président lève la séance à 16 h 25.

Le président: Ch. G. Boissonnas — Le secrétaire: R. Vuille

Symposium für makromolekulare Chemie

28. und 29. Juli 1955 in Zürich

Im Anschluß an den XIV. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie fand in Zürich ein zweitägiges, von den Professoren H. Hopff (Zürich), W. Kuhn (Basel) und R. Signer (Bern) organisiertes Symposium für makromolekulare Chemie statt. Als Ehrenpräsident sprach der Begründer und prominenteste Vertreter dieses Faches, H. Staudinger (Freiburg im Breisgau), zu den in großer Zahl erschienenen

Teilnehmern einführende Worte über Anfänge und Entwicklung des erst etwa dreißig Jahre alten, aber in äußerst raschem Fortschreiten befindlichen Gebietes. Die zwar aus der organischen Chemie hervorgegangene, aber nicht ein Teilgebiet derselben darstellende makromolekulare Chemie erfährt seit 1946 auf Kongressen eine besondere Behandlung. Sie befaßt sich immer mit Gemischen von Stoffen, die wegen der relativ geringen Unterschiede ihrer Molekulargewichte nicht voneinander getrennt werden können, während die ihr gegenüberstehende niedermolekulare Chemie sich nur mit Einzelstoffen beschäftigt. Die makromolekularen Stoffe sind charakterisiert durch ihren Aufbau und das Molekulargewicht, dessen Bestimmung nach verschiedenen Methoden ein besonders schwieriges Problem darstellt. Die Untersuchungsmethoden für makromolekulare Stoffe sind sowohl chemischer wie physikalischer Natur. Gegenüber der niedermolekularen Chemie kennt die makromolekulare einige für sie typische Verfahren: die Polymerisation, die Polykondensation und die Polyaddition. In diesem Zusammenhang stellt sich die wichtige Frage, unter welchen Bedingungen Ringschluß eintritt oder sich längere Ketten bilden. Abschließend betont der Einführende nochmals ausdrücklich die Bedeutung der makromolekularen Chemie als Spezialgebiet, welches an den Hochschulen eine bessere Berücksichtigung und mehr Förderung verlange, als dies zur Zeit der Fall ist.

Das Programm des diesjährigen Symposiums verzichtete auf Einzelmitteilungen und sah eine Anzahl von Fortschrittsberichten über bestimmte Gebiete der makromolekularen Chemie vor, die sich in drei Teilgebiete gliederten:

1. Chemie und Physik der makromolekularen Verbindungen;
2. Fortschritte der Konstitutionsermittlung makromolekularer Naturstoffe;
3. Technologie der makromolekularen Verbindungen.

Zwischen diese Vortragsgruppen waren rege benützte Diskussionen eingeschoben.

In seinem Referat über *Molekulargewichtsbestimmungen makromolekularer Verbindungen* knüpfte G. V. Schulz (Mainz) an die vom Einführenden besonders betonte Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe an und wies auf die Wichtigkeit dieser Variablen hin. Aus dem großen Gebiet wird speziell ein Problem hervorgehoben: die Bestimmung definierter Durchschnittswerte. Nach Betrachtung der vier wichtigsten Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung, nämlich der osmotischen Methode, der Lichtzerstreuungsmethode, der viskosimetrischen Methode und der Bestimmung mittels der Ultrazentrifuge, stellt sich die Frage, wie man aus den dabei gemessenen Werten zu einem guten Mittelwert gelangen kann. Besondere Schwierigkeiten ergeben sich bei Anwesenheit von niedermolekularen Stoffen, die schon in Mengen von Promillen die Werte stark hinunterdrücken können. Die sichere Eichung der Methoden setzt eine möglichst große Einheitlichkeit der Stoffe voraus. An Hand der Untersuchung von einzelnen Fraktionen wird die Verteilungsfunktion bestimmt und aus dieser die Verteilungskurve konstruiert. Es lassen sich z. B. zehn gleich große Fraktionen herstellen und von jeder derselben der Polymerisationsgrad bestimmen. Bei der direkten Bestimmung des Zahlendurchschnittes erhält man ganz andere Werte, je nachdem, ob die erste Fraktion berücksichtigt oder weggelassen wird. Zusammenfassend wird festgestellt, daß ein guter Zahlendurchschnitt nur mit Hilfe der Verteilungskurve erzielt werden kann. Als direkte Methode zur Bestimmung des durchschnittlichen Polymerisationsgrades kommt in erster Linie eine osmotische Methode in Betracht. Falls es gelingt, definierte Membranen von genau bekannter Durchlässigkeit herzustellen, wird die osmotische Methode die wichtigste für direkte Bestimmungen sein.

H. Mark (Brooklyn) sprach über *Makromoleküle mit mehreren Bindungsarten*. Gegenüber den Homopolymerisaten sind die Mischpolymerisate zuerst mehr empirisch erforscht worden, obwohl sie, wie z. B. in vulkanisierten Produkten, schon lange bekannt waren. In neueren systematischen Untersuchungen wird die Mischpolymerisation durch Verlängerung der geraden Ketten oder durch Anknüpfung von Seitenketten an bestimmten Stellen der hämimolekularen Verbindungen erforscht. Für die Anfügung von Verbindungen an Endgruppen sind besonders Polyester geeignet. Durch titrimetrische Bestimmung der Endgruppen und Molekulargewichtsbestimmung kann die Polymerisation beurteilt werden. Weitere Möglichkeiten bestehen in der Anwendung des Kettenübertragungsprinzipes und in der Verwendung von Doppelreglern, als welche aromatische Disulfide oder deren Substitutionsprodukte genannt werden. Die Einführung von Seitenketten kann durch Mischpolymerisation mit Nachbehandlung erfolgen. Epoxydgruppen werden z. B. in Alkalicellulose durch Behandlung mit Epichlorhydrin eingeführt. Schließlich sind zwei weitere Möglichkeiten Gegenstand der neueren Forschung. Die eine besteht in der Nachbehandlung mit Phosphoniumverbindungen, so von Cellulose mit Trimethylphosphoniumoxyd, die andere in der Anwendung von β- und γ-Strahlen; dabei werden freie Radikale gebildet, welche unter Kettenübertragung weiter reagieren können.

Eine spezielle Klasse der polymeren Stoffe berührte G. Natta (Mailand) in seinem Referat über *Charakterisierung, Eigenschaften und Struktur der isotaktischen Polymeren*. Es treten dabei Fragen der Stereochemie in Erscheinung, die besonders bei Kristallisationsvorgängen eine wichtige Rolle spielen. Die Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B. von Propylen oder Styrol, kann Produkte mit verschiedenartigen Eigenschaften ergeben, die kristallin oder amorph sind und sich auch gegenüber organischen Lösungsmitteln verschieden verhalten. Die aus derartigen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse beeinflussen in mancher Beziehung die Entwicklung der Kunststoffe und synthetischen Textilfasern.

In den drei zum technologischen Teil überleitenden Vorträgen über die Konstitutionsermittlung makromolekularer Naturstoffe wurde übereinstimmend festgestellt, daß die Erforschung dieser an und für sich schon lange bekannten Stoffe erst in der neuesten Zeit mit Hilfe der modernen Trennungsmethoden, wie Chromatographie, Elektrophorese usw., rasche Fortschritte gemacht hat. So sind die schon seit 1844 bekannten *Proteine*, über welche C. Fromageot (Paris) referierte, heute zum Teil in ihrer Konstitution aufgeklärt und auch synthetisiert worden. Diese Arbeiten geben einen wertvollen Einblick in die Vorgänge in den lebenden Zellen. Dasselbe gilt für die mit den Proteinen in gewissem Zusammenhang stehenden, von A. R. Todd (Cambridge) besprochenen *Nukleinsäuren*, welche bei der Teilung der Zellen eine wichtige Rolle spielen. Die Arbeiten von Brown und Todd haben in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte in der Konstitutionsermittlung der Nukleinsäuren und in der Synthese einzelner ihrer Komponenten gebracht. Als eine der wichtigsten Klassen der hochpolymeren Naturstoffe fanden auch die Kohlenhydrate Berücksichtigung. C. T. Cori (St. Louis) behandelte die *Konstitutionsermittlung der Kohlenhydrate durch fermentativen Abbau*. Durch Einwirkung von Phosphorylase und anderen Enzymen auf Glykogen und Amylopektin gelingt der Abbau dieser Stoffe, wobei die Enzyme die Bindungen der Makromoleküle nur an bestimmten Stellen angreifen. Die Molekulargewichte von Muskel- und Leber-Glykogen und der durch stufenweisen enzymatischen Abbau erhaltenen Produkte sind mit Hilfe der Ultrazentrifuge bestimmt worden.

Im ersten der technologischen Vorträge wurde von W. Starck (Höchst am Main) *Der gegenwärtige Stand der Polymerisate* erläutert. Die heute unter den Kunststoffen überwiegenden Polymerisate werden nach verschiedenen technischen Methoden hergestellt; die wichtigsten derselben sind die Block-, die Suspensions- und die Emulsionspolymerisation. Die einzelnen Methoden haben ihre Vor- und Nachteile und werden insbesondere hinsichtlich der Ableitung der Reaktions-

wärme, der kontinuierlichen Durchführbarkeit und der Raum-Zeit-Ausbeute betrachtet. Die für die Qualität eines Polymerisates maßgebenden Eigenschaften sind außer der Kettenlänge vor allem die Viskosität und der strukturelle Aufbau, die Molekülverteilung und die zwischenmolekularen Kräfte wie die Wasserstoffbrücken. Als wesentliche Voraussetzung für die Technik der Polymerisation wird die völlige Reinheit der Monomeren hervorgehoben. Aus einer Übersicht über die heute wichtigsten technischen Herstellungsverfahren seien genannt: die im Röhrensystem kontinuierlich durchgeführte Hochdruckpolymerisation sowie die Niederdruckpolymerisation von Äthylen und anderen Olefinen oder ihren Gemischen, die nach den verschiedenen Prinzipien ausgeführte Herstellung von Polystyrol, die Herstellung von Polyvinylchlorid nach dem Emulsions- oder Suspensionsverfahren. Weitere wichtige Polyvinylprodukte sind das Acetat, der Alkohol und die aus letzterem mit Aldehyden gewonnenen Acetale. Die Acryl- und Methacrylester ergeben Kunststoffe vom Typ des Plexiglases. Wirtschaftlich gesehen, steht der Preis für Polymerisate ungefähr auf derselben Höhe wie für Aluminium, Casein oder Zellstoff; volumenmäßig betrachtet, liegen die Verhältnisse für die Polymerisate viel günstiger. Gute Zukunftsaussichten für die Polymerisate liegen deshalb vor, weil die Gewinnung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Krackung von Erdöl rasche Fortschritte macht.

Der gegenwärtige Stand der Polykondensate wurde von W. KERN (Mainz) auf allgemeiner und wissenschaftlicher Basis behandelt. Die Polykondensation ist ein auf bi- oder polyfunktionelle Moleküle angewandter Fall der Kondensation, also eine Verknüpfung von Molekülen unter Abspaltung anderer Moleküle. Als typische auf diese Weise erzeugte Produkte werden die Polyester, die Polyamide, die Phenolharze und die Silicone genannt. Während in theoretischer Hinsicht die Polymerisation als Kettenreaktion betrachtet wird, ist die Polykondensation als eine aus Einzelreaktionen zusammengesetzte Stufenreaktion, mit Makromolekülen als Zwischenprodukte, aufzufassen. Auf den von H. STAUDINGER geschaffenen Grundlagen ist das Gebiet der Polykondensation hauptsächlich von W. H. CAROTHERS ausgebaut worden. Die technischen Stufen der Polykondensation bestehen in der Vorkondensation, welche zu relativ niedermolekularen, schmelzbaren und löslichen Stoffen führt, und in der thermischen oder katalytischen Härtung nach der Formgebung, welche durch Vernetzung die nichtschmelzbaren und unlöslichen Produkte ergibt. Als Konkurrenzreaktion zur Bildung linearer Moleküle ist die Ringbildung zu berücksichtigen, welche durch Wahl geeigneter Bedingungen zurückgedrängt werden muß. Bei bifunktionellen Verbindungen kann die Kondensation auch durch Abbruchreaktionen begrenzt werden, wenn an Stelle einer aktiven, z. B. einer Hydroxylgruppe, eine inaktive Gruppe tritt. Im allgemeinen werden bei der Polykondensation milde Reaktionsbedingungen angewandt, um die unerwünschten Ringbildungs- und Abbruchreaktionen möglichst zu vermeiden. Weitere Faktoren sind die von der Kettenlänge abhängende Reaktionsfähigkeit der endständigen Gruppen und das Gleichgewicht der Polykondensation, welches durch den Überschuß einer Komponente verändert wird, womit auch die Molekülgröße beeinflußt werden kann. Bei den auf die Vorkondensation folgenden Härtungsreaktionen unterscheidet man zwischen Eigenhärtung und indirekter Härtung der Polykondensate. Obwohl Polymerisation und Polykondensation prinzipiell verschieden sind, haben sie doch gewisse Berührungspunkte und können bei einigen Verbindungen, wie Acrolein oder Acrylestern, nacheinander oder gleichzeitig erfolgen. Als letzte Probleme werden noch die Beziehungen zwischen Konstitution und mechanischen Eigenschaften sowie der Einfluß von Füllstoffen bei Polykondensaten besprochen.

Um neben den Kunststoffen bestehen zu können, muß auch der Kautschuk besonderen Anforderungen genügen. R. HOUWINK (Delft) ging in seinem Referat *Über Natur- und Synthese-Kautschuk* von den Eigenschaften aus, die ein für alle Zwecke brauchbarer Kautschuk haben sollte. Für jedes Polymerisationsprodukt besteht ein gewisses Temperaturgebiet, innerhalb welchem solche Eigenschaften zu erwarten sind; unterhalb dieser Temperaturen wird es hart, darüber geht es in einen weichplastischen oder fließenden Zustand über. Für einen allgemein anwendbaren Kautschuk sind drei Kriterien wesentlich: erstens müssen die Gruppen im Makromolekül beweglich sein, zweitens soll diese Beweglichkeit durch Strecken aufgehoben werden können und drittens müssen die Moleküle lang genug sein, damit sie genügend Energie in Form von Entropie aufnehmen können und die Fähigkeit des elastischen Zurückspringens erhalten. Diese Faktoren spielen eine Rolle für die verschiedenen auf den Markt gelangenden Kautschuktypen, und es läßt sich damit erklären, warum gewisse Sorten allgemein, andere aber nur für gewisse Zwecke brauchbar sind. Der Stand der Forschung läßt für die Zukunft neue Typen von synthetischen Kautschuken erwarten. Naturkautschuk seinerseits bietet Möglichkeiten zur Verwendung als Rohstoff für neue Polymerisationsprodukte sowohl vom Kunststoff- wie vom Fasertypus.

Der Schlußvortrag des technologischen Teiles von K. MIENES (Troisdorf) behandelte die *Fortschritte bei der Verarbeitung und Anwendung von Kunststoffen*. Als Hauptgruppen werden das Verarbeiten von ungeformten Kunststoffen und die Weiterbehandlung von vorgeformtem Halbzeug bezeichnet. Fortschritte sind besonders beim Aufarbeiten von Thermoplasten und beim Betrieb von Kalandern erzielt worden. Weitere Probleme bilden die Herstellung von Tafeln aus Thermoplasten und Polyestern sowie das Verarbeiten von glasfaserverstärkten Polyestern zu Rohren und Stäben, ferner die Herstellung geschleuderter, gegossener, gepreßter und gespritzter Erzeugnisse und die nach verschiedenen Prinzipien ausgeführte Herstellung von Hohlkörpern. An Hand von anwendungstechnischen Beispielen wird die Bedeutung von Schäumen auf Grundlage von Harnstoffharzen, Polyvinylchlorid und Polystyrol gezeigt. Wichtige Operationen der Weiterverarbeitung von Halbfabrikaten sind das durch Tiefziehen oder Streckziehen ausgeführte Verformen von Tafeln sowie die Folienspaltung, mittels welcher Eigenschaften von Verbundwerkstoffen erzielt werden können. Die mannigfachen Anwendungsmöglichkeiten in der Verpackungstechnik zeigen die zunehmende Bedeutung der Kunststoffe auf diesem Gebiet.

Die hier kurz besprochenen Vorträge sollen zum Teil im Wortlaut, zum Teil gekürzt in der nächsten Ausgabe des Werkes *Kunststoffe – Plastics* (Solothurn) veröffentlicht werden.

A. BIELER

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Werkstoffbegriffe. Von H. CHRISTEN. 4. Auflage. 222 Seiten + 38 Tafeln. Huber, Frauenfeld 1955. Gebunden Fr. 11.25. – Die *Werkstoffbegriffe* sind nunmehr seit 1940 in vierter Auflage erschienen. Besser als jede Empfehlung spricht diese Tatsache für den Wert des Buches, das sich nicht nur im Unterricht bestens eingeführt hat, sondern auch dem Praktiker ein wertvoller Ratgeber ist. Die zur Beurteilung und Wahl von Werkstoffen notwendigen und in klarer Weise erläuterten Begriffe sind durch eine sorgfältige Bebilderung veranschaulicht. Dieses gut wiedergegebene Bildmaterial wurde gegenüber den früheren Auflagen durch neuere Aufnahmen wesentlich ergänzt. Auch der Neuauflage wird der gleiche Erfolg beschieden sein, den die früheren Ausgaben hatten.

L. PIATTI

Untersuchungen über den Einfluß dritter Analysenpartner auf die spektrochemische Analyse. Nr. 141 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. Von J. VAN CALKER und R. WIENECKE. 25 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 9.10. – Die Arbeit von VAN CALKER und WIENECKE stellt einen interessanten, wenn auch nicht erschöpfenden Beitrag zum Problem des Einflusses dritter Analysenpartner bei spektralanalytischen Untersuchungen dar. Sehr kurz wird auf die Beeinflussung des Entlademechanismus eingetreten, obschon man heute, vor allem was die Funkenentladung betrifft, noch sehr in den Anfängen steckt. Eingehender wird die chemische Umsetzung an den Elektroden behandelt und dabei bestätigt, was amerikanische Autoren anfangs der vierziger Jahre bereits gefunden haben, daß Oxydationserscheinungen an den Elektroden weitgehend unterdrückt werden können bei Verwendung von Graphit als Gegenelektrode. VAN CALKER und Mitarbeiter untersuchten das System Al–Mg–Zn und zeigten, daß vornehmlich die Al-Intensität durch den Zn-Zusatz beeinflußt wird, während die Mg-Intensität ziemlich invariant bleibt. – Den originellsten Teil der Arbeit bildet der letzte Abschnitt über die Beeinflussung der Anregungsvorgänge, deren zeitlichen Verlauf mit einem von VAN CALKER entwickelten Strobeskopverschluß mit mechanischem Phasenschieber studiert wurde. – Es darf allerdings nicht gefolgert werden, daß in den einzelnen Zeitabschnitten des Funkens jeweils eine MAXWELL-Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten vorliegt, da im Funken wahrscheinlich, wenn überhaupt, nur in einem einzigen Zeitmoment Gleichgewicht herrscht. – Diese Untersuchungen richten sich sowohl an den rein wissenschaftlichen als auch praktischen Spektroskopiker. Wir sind den Autoren dankbar für den wertvollen Beitrag zu einem sehr wichtigen Problem der Spektralanalyse und hoffen, daß diese Arbeit zu weiteren, mehr vertiefenden Untersuchungen Anlaß bieten möge. E. LÜSCHER

Les gaz inertes. L'hydrogène. Les halogènes. Von P. LAFFITTE und H. BRUSSET. 396 Seiten. Masson & Cie, Paris 1955. Gebunden 4200 fr., broschiert 3600 fr. – Diese sehr moderne Monographie über die Edelgase, den Wasserstoff und die Halogene ist als Lehrbuch für Fortgeschrittene gedacht, wird aber auch jedem für diese Gebiete interessierten Chemiker Wertvolles bieten. Das Buch erhebt nicht Anspruch auf Vollständigkeit: für Dinge, die bereits in früheren Handbüchern ausführlich behandelt werden, wie in PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*, wird auf dieselben hingewiesen oder es wird nur das Wesentliche davon wiedergegeben. Dagegen werden alle moderneren Erkenntnisse angegeben und besprochen, so daß das vorliegende Werk als Ergänzung früherer Monographien betrachtet werden kann. Auch die radioaktiven Isotope und deren Verwendung werden besprochen. E. GIOVANNINI

Biochemistry. An Introductory Textbook. Von F. HAUROWITZ. XVI + 485 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 6.75. – Die Originalarbeiten der Biochemie finden sich recht zerstreut in allen Zweigen der Naturwissenschaften; neben Abhandlungen in chemischen Zeitschriften stoßen wir auf solche in botanischen, bakteriologischen, physiologischen, mikrobiologischen oder klinischen Fachzeitschriften. Gerade diese weite Verbreitung macht es mühsam, sich auf allen Gebieten der Biochemie auf dem laufenden zu halten; ebenso schwierig ist es für den Studierenden, einen allgemeinen Überblick zu erhalten. Dieses neue Buch von F. HAUROWITZ, jedem biochemisch Arbeitenden kein Unbekannter, vermittelt nicht nur einen Einblick in unser heutiges biochemisches Wissen, es ist auch eine außerordentlich gute Einführung in die Biochemie. – Nach einer Einführung und Erläuterung der wichtigsten Begriffe beschreibt der Verfasser den Metabolismus der Kohlehydrate, der Proteine, der Fette, der Nukleinsäuren und ihrer Bausteine, der Porphyrine, sowie der anorganischen Ionen. Anschließend werden die Enzyme, ferner die Fragen der Energiebilanz und Ernährung besprochen. Zum Schluß wird noch kurz über den Stoffwechsel in den menschlichen Organen und im Blut referiert. Dem Autor ist es dank seiner langjährigen persönlichen Erfahrung gelungen, diesen umfangreichen Stoff in kurzer und übersichtlicher Form zusammenzustellen. Dadurch, daß HAUROWITZ die Zitate von Originalarbeiten wegläßt und nur die Literatur von Zusammenfassungen erwähnt, gewinnt das Buch außerordentlich an Klarheit. Ebenso verzichtet der Verfasser auf die Erwähnung von Ergebnissen, die noch nicht eindeutig gesichert sind. In der amerikanischen Literatur herrscht die Sitte, Namen von Verbindungen in zwei bis drei Buchstaben (wie z. B. DPN, ATP, CF, um einige gebräuchliche zu nennen) abzukürzen. Wir finden daher zu Beginn des Buches eine Liste der in der biochemischen Literatur anzutreffenden Abkürzungen. Ein ausführliches Sachverzeichnis gestattet, sofort die entsprechenden Kapitel oder Verbindungen nachzuschlagen. – Nicht als Kritik, sondern als Anregung sei gesagt, daß neben der starken Betonung der chemischen Seite der verschiedenen Reaktionszyklen die Probleme der Enzyme, vor allem der Enzym–Substrat-Bindung, die zum Reaktionsablauf notwendig ist, etwas knapp dargestellt werden. So wird z. B. recht wenig gesagt über Metallionen, die sehr oft als Komplexbildner an der Bindung Substrat–Enzym teilnehmen. – Das empfehlenswerte Buch verschafft dem Studierenden eine gute Grundlage und dem praktisch tätigen Biochemiker einen ausgezeichneten Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung. J. BÄUMLER

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. Hauptredaktor: H. E. PIETSCH. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Im Rahmen der 8. Auflage sind neu erschienen:

Thorium und Isotope, System-Nr. 44. XV + 406 Seiten. Broschiert DM 227.–. – Der vorliegende Band umfaßt die Chemie, Physik und Technologie des Thoriums und seiner natürlichen radioaktiven Isotope mit der Kernladungszahl 90: Radioactinium, Radiothorium, Ionium, Uran Y und Uran X_1. Die Literatur konnte teilweise bis 1954, vollständig bis Ende 1949 berücksichtigt werden. Der mit 35 Abbildungen, meistens graphischen Figuren, ausgestattete Band zeigt die am Gmelin-Werk gewohnte klare und übersichtliche Darstellung. In einem ersten Kapitel, «Geschichtliches», wird nach kurzen Hinweisen auf die Entwicklungsgeschichte sowie auf das Metall und die Radioaktivität auf die moderne Entwicklung dieses ziemlich seltenen Elementes hingewiesen. Dem Thorium kommt als Muttersubstanz der radioaktiven Elemente der Thorium-Familie besondere Bedeutung zu. Ausführliche Angaben finden wir über das irdische Vorkommen (Geochemie, topographische Übersicht, Wirtschaftsstatistik und Mineralien), während das außerirdische Vorkommen nur kurz erwähnt wird. Die nächsten Kapitel behandeln eingehend die Gewinnung reiner Thoriumpräparate einschließlich der radioaktiven Präparate, die technische Darstellung und die Verwendung des Thoriums und seiner Verbindungen. Ein großes Kapitel, sehr anschaulich dargestellt, ist dem Element Thorium gewidmet. Dieses Kapitel umfaßt Bildung, Darstellung, physikalische und chemische Eigenschaften und, am Schluß, einen kurzen Hinweis auf physiologische Schädigungen, Nachweis und Bestimmung dieses Elementes. Anschließend sind die Legierungen und die Verbindungen des Thoriums beschrieben. Besonders hervorgehoben sei noch das letzte Kapitel, in welchem, der derzeitigen Aktualität entsprechend, die natürlichen radioaktiven Isotope des Thoriums sehr sorgfältig und eingehend behandelt worden sind.

Kupfer, System-Nr. 60, Teil A, Lieferung 1. XVI + 710 Seiten. Broschiert DM 387.–. – Der für die Forschung wie für die Technik sehr wichtige Band Kupfer des Gmelin-Handbuches wird in zwei Teilen veröffentlicht werden. Heute liegt die erste Lieferung des Teiles A vor: Geschichtliches, Vorkommen, Metallurgie, technische Darstellung von Kupferverbindungen. Eine zweite Lieferung dieses Teiles über das Element Kupfer ist noch für 1955 in Aussicht gestellt. Auch hier wurde die Literatur vollständig bis Ende 1949, in wichtigen Fällen bis 1954 berücksichtigt. Dieser Band beginnt mit der geschichtlichen Entwicklung, der Entdeckung und ersten Anwendung des Kupfers im Altertum. Kupfer ist wohl das erste Metall, das von Menschen nicht ausschließlich zu Schmuck, sondern auch zu Werkzeugen verarbeitet wurde. Es folgt anschließend das außerirdische und irdische Vorkommen, wobei namentlich die Topographie, die Verteilung der Lagerstätten auf die Erdteile, sehr ausführlich gehalten ist. Im gleichen Kapitel finden wir die Mineralogie des Elementes und besonders die Erzvorkommen eingehend besprochen. Das anschließende Kapitel, «Technologie (532 Seiten), behandelt nach einleitenden Bemerkungen die allgemeinen Methoden der Aufarbeitung, im besondern die technische Gewinnung des Kupfers. Die einzelnen Methoden, wie Abrösten, Schmelzen, welche unter dem Begriff Pyrometallurgie zusammengefaßt werden können, sind sehr ausführlich beschrieben und durch vorzügliche Abbildungen illustriert. Ebenso ausführlich und sorgfältig sind die Verfahren der Naßmetallurgie und der elektrolytischen Gewinnung beschrieben. Die Gewinnung von Kupfer aus komplexen Erzen gibt genaue Daten über die Trennung nach verschiedenen Verfahren von Kupfer-Nickel-, Kupfer-Kobalt-, Kupfer-Nickel-Kobalt-, Kupfer-Blei-, Kupfer-Zink-, Kupfer-Blei-Zink- und Kupfer-Molybdän-Erzen. Auch die folgenden Ausführungen, Gewinnung aus kupferhaltigen Hüttenprodukten, geben eingehend Auskunft über selektive Trennungsverfahren und die Wiedergewinnung des Kupfers aus Abfällen und Legierungen. Ein besonderes Kapitel ist der Pulvermetallurgie des Kupfers gewidmet. Das Schlußkapitel behandelt die technische Darstellung von Kupferverbindungen. Besonders ausführlich ist die Darstellung von Kupfersulfat beschrieben. Der vorliegende Band mit seinen 190 Abbildungen wird nicht nur für Chemiker und Metallurgen, sondern auch für Mineralogen, Geologen und weitere Naturwissenschafter ein vorzügliches und unentbehrliches Nachschlagewerk sein.

A. GEIGER

Über neue Sauerstoff- und Fluor-haltige Komplexe. Von W. KLEMM. Nr. 160 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. 38 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 10.80. – Die Forschungsberichte aus Nordrhein-Westfalen behandeln fast ausschließlich technische Probleme. Bei der vorliegenden Nummer 160 handelt es sich um ein rein wissenschaftliches Referat aus dem Gebiet der anorganischen präparativen Chemie. Professor KLEMM beschäftigt sich seit vielen Jahren mit der Herstellung von Oxo- und Fluorokomplexen, bei denen die Zentralatome anomale Wertigkeiten aufweisen. Durch trockenes Erhitzen des Oxyds des betreffenden Zentralelementes mit Kaliumoxyd im O_2-Strom konnten z. B. folgende äußerst feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen erhalten werden: $KCuO_2$, K_2NiO_3, $KCoO_3$, K_3FeO_4, K_2FeO_4. Besonders eingehend wurden die analog erhaltenen Erdalkalimanganate mit V-wertigem Mn untersucht, welche mit den entsprechenden Phosphaten, Arsenaten und Vanadaten isotyp sind und mit denselben Mischkristallreihen bilden. Zahlreich sind die beschriebenen Fluorokomplexe, die durch Erhitzen eines Gemisches der beiden Metallfluoride im Fluorstrom oder aus den entsprechenden Chlorokomplexen erzeugt wurden. Die schöne Zusammenstellung des vorliegenden Berichtes gibt auch Auskunft über das optische und magnetische Verhalten sowie die Kristallchemie der neuen Komplexsalze. G. SCHWARZENBACH

Lehrbuch der Chemie. Von W. HÜCKEL. 1. Teil: *Anorganische Chemie.* 6. Auflage. XXI + 726 Seiten + 6 Tafeln. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1955. Gebunden DM 18.–. – Das vorliegende Lehrbuch befolgt die seit etwa der Jahrhundertwende für den Anfängerunterricht übliche Art der Behandlung der anorganischen Chemie. Als 1936 die erste Auflage erschien, empfand man besonders im deutschen Sprachgebiet noch wenig Bedürfnis nach einer völligen Neuanordnung des Stoffes. Der Autor ist zudem der Ansicht, daß man die Chemie induktiv, der historischen Entwicklung folgend, lehren müsse, und daß es gefährlich wäre, von den Gesetzen und theoretischen Vorstellungen auszugehen. Er wählt damit bewußt einen langen Weg, um dem Schüler auch zu zeigen, wie sich wissenschaftliche Vorstellungen und Begriffe entwickeln. Daß diese Methode zeitraubend ist, kommt im Umfang dieses Anfängerlehrbuches zum Ausdruck, denn es werden 726 Textseiten benötigt, um auch nur das Grundlegendste zu behandeln. Immer wieder schweift der Autor ab, um historische Einzelheiten zu erwähnen oder sogar um die philologische Entwicklung der heutigen Ausdrücke zu erklären. – Dem Referenten kommen bei der Durchsicht zwei Bedenken gegen diese Darstellungsweise: 1. Kann man es dem heutigen, von so vielen Seiten stark beanspruchten Studenten zumuten, ein derart umfangreiches Buch durchzuarbeiten, um dabei auch nur die allerersten Grundlagen der Chemie zu gewinnen? Sicherlich ist die Kenntnis der historischen Entwicklung wertvoll – aber dürfen wir derselben schon im Anfängerunterricht so viel Zeit opfern? Ist es nicht vielmehr dessen Hauptaufgabe, die Schüler in einer in bezug auf Zeitaufwand und Gedächtnisbelastung möglichst ökonomischen Weise chemisch denken zu lehren und ihnen ein erstes, sorgfältig ausgewähltes Tatsachenmaterial beizubringen. – 2. Der historische Weg ist in der genannten Beziehung sicher nicht ökonomisch. Er erschwert aber auch das Herausarbeiten klarer Begriffe. Nehmen wir als Beispiel den Ausdruck «Oxydationsstufe», der so grundlegend ist, daß man anorganische Verbindungen nicht richtig benennen kann, ohne diesen Begriff erfaßt zu haben. Die historische Entwicklung geht von der Verbrennung der Metalle aus und der umgekehrten Reduktion der Metallkalke (S. 70); dann wird die Aufnahme oder Abgabe von Wasserstoff als wesensgleich mit der Abgabe oder Aufnahme von Sauerstoff erkannt (S. 173) und später auch die Ladung von Ionen als deren Wertigkeit bezeichnet (S. 194). Heute berechnet man die Oxydationsstufe eines Atoms nach einem etwas abstrakten Formalismus (S. 550), der aber so einfach ist, daß er von jedem Anfänger in etwa einer Stunde erlernt werden kann. Es ist richtig, daß dieser dabei zu Beginn noch nicht recht weiß, was er tut, wenn er den Formalismus anwendet. Einige Beispiele zeigen ihm dann aber, daß ihm damit die ganze Stöchiometrie in den Schoß gefallen ist. Ähnlich wie mit der Wertigkeit steht es mit andern grundlegenden Begriffen, wie Salz, Säure, Base usw., deren heutige Bedeutung in HÜCKELS Buch nicht deutlich klargemacht wird. – Es ist natürlich eine Ermessensfrage, ob man die Chemie, der historischen Entwicklung folgend, unterrichten soll oder ob man es sich erlauben darf, deduktiv vorzugehen. Sicher wird man aber mit dem Verfasser darin übereinstimmen, daß es besonders wichtig ist, den Kontakt mit der experimentellen Tatsachenwelt nicht zu verlieren. In dieser Beziehung ist HÜCKELS Buch vorbildlich «stoffnah». Es ist zudem anregend geschrieben und wird jedem Gewinn bringen, der sich die Mühe nimmt, es wirklich durchzuarbeiten. G. SCHWARZENBACH

Handbuch der technischen Elektrochemie, 4. Band: *Die Anwendung des elektrischen Ofens in der Industrie der Eisenmetalle*, 2. Teil, A. Herausgegeben von G. EGER. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1955. Gebunden DM 54.–. – Das vorliegende Buch eröffnet im Rahmen des Gesamtwerkes die Reihe der Bände über die Anwendung des elektrischen Ofens in der metallurgischen Industrie, wobei sich der erste Teilband mit der Eisen- und Stahlindustrie befaßt. Im Gegensatz zu den in den letzten Jahren neu erschienenen oder neu aufgelegten Büchern über die Metallurgie des Stahls wird in dem vorliegenden Handbuch erstmals der Versuch unternommen, den Verhüttungs- oder Schmelzapparat in den Vordergrund der Betrachtung zu stellen. – Der erste Teil des Buches befaßt sich mit der Anwendung der Elektroofen für die Stahl- und Eisenherstellung. Nach einem kurzen Überblick über die historische Entwicklung werden eingehend die Wirkungsweise und der Bau der verschiedenen Ofenarten beschrieben. Weitere Kapitel befassen sich mit der Ofenzustellung, der Schmelzführung, der Bewegung des Stahlbades und mit dem Abstechen und Gießen. Die Sonderguß- und -schmelzverfahren werden, wohl entsprechend ihrer untergeordneten Bedeutung für die Praxis, nur gestreift. Im weitern wird, über den eigentlichen Zweck des Buches hinaus, eine Charakteristik der Edelstähle, geordnet nach Legierungselementen und Verwendungsgebieten, gegeben. Diese Übersicht, die eher in den Rahmen einer Sonderstahlkunde gehört, hat hier nur einen orientierenden Wert. – Der zweite Teil des Buches behandelt die Roheisenherstellung im Elektroofen. Die Darstellung beginnt auch hier mit einem Überblick über die Entwicklung der Elektroverhüttungsöfen. Dann wird der TYSLAND-HOLE-Ofen in bezug auf Konstruktion, elektrische Einrichtung und die betrieblichen sowie metallurgischen Verhältnisse eingehend beschrieben. Die weiteren Ausführungen enthalten Angaben über den Siemens-Ofen und einige Vorschläge zum Bau großer Elektroroheisenöfen. – Als ein Mangel kann angesehen werden, daß nur ein Ofentyp, der TYSLAND-HOLE-Ofen, eingehend beschrieben wird. Eine Darlegung der Verhältnisse im allgemeinen und die Beschreibung weiterer bedeutungsvoller Ofentypen dürfte umfassender sein. – Das vorliegende Handbuch ist sehr interessant, weil es die technischen Fragen des Elektroofens für metallurgische Zwecke in erster Linie behandelt. Es ermöglicht eine rasche Orientierung über den heutigen Stand des technischen Fortschrittes auf diesem Gebiet und kann sowohl dem planenden Ingenieur wie dem Metallurgen in der Praxis zum Studium empfohlen werden. W. GERBER

Physical Chemistry. Von F. DANIELS und R. A. ALBERTY. VIII + 671 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 6.50. – Dieses Lehrbuch der physikalischen Chemie ist der Nachfolger einer Reihe früherer Ausgaben, deren erste 1913 von H. GETMAN geschrieben wurde. In der vorliegenden neubearbeiteten Auflage sind eine Anzahl Gebiete berücksichtigt worden, die neuerdings für den Chemiker eine größere Bedeutung erlangt haben. So werden z. B. die Methoden der Isotopentrennung, die Mikrowellenspektroskopie, die Polarographie, die bei der Elektrophorese verwendeten optischen Methoden in leichtverständlicher Weise kurz behandelt. Die thermodynamischen Bezeichnungen sind den Empfehlungen der IUPAC nicht angepaßt worden und entsprechen den bisherigen amerikanischen Gepflogenheiten (thermodynamisches Potential = F). Die Sprache des Buches ist einfach und klar, gleichzeitig aber sehr präzis. Wertvoll für den Studierenden dürften auch die zahlreichen Aufgaben sein, die jedem Kapitel angeschlossen sind. N. IBL

Polarographic Techniques. Von L. MEITES. XIII + 317 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Gebunden $ 6.00. – Mit bemerkenswertem didaktischem Geschick gibt der Autor eine Einführung in die Polarographie. Auf ein Kapitel über Instrumentation folgen mehrere über Gewinnung und Auswertung polarographischer Kurven, vielfach diskutiert und erläutert an geeigneten Beispielen. Dabei wird der Leser nur mit soviel Theorie belastet, wie für das volle Verständnis der Erscheinungen unbedingt notwendig ist. Der Hauptakzent des Buches liegt aber auf der praktischen Durchführung polarographischer Untersuchungen. Eine Fülle von nützlichen Ratschlägen und Hinweisen findet sich durch den ganzen Text. Vielen Kapiteln sind Vorschriften für Schulversuche beigegeben, die dem Leser erlauben, die beschriebenen Phänomene an typischen Fällen selbst kennenzulernen. In einem originellen Anhang «Trouble Shooting» zeigt der Autor an einer Reihe fehlerhafter Polarogramme, was für Fehler auftreten können und wodurch sie bedingt sind. In einem weitern Anhang folgt eine vollständige, aber kritische Zusammenstellung polarographischer Daten anorganischer Stoffe bis Ende 1954 mit über 300 Literaturhinweisen. – Es ist nicht zu bezweifeln, daß das leicht lesbare Buch manchen Chemiker zu polarographischen Untersuchungen anregen und damit der Polarographie neue Anhänger gewinnen wird. K. HUBER

Lehrbuch der organischen Chemie. 15. Auflage. Von W. LANGENBECK. XVI + 553 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1955. Gebunden Fr. 16.50. – Das Lehrbuch von LANGENBECK ist allgemein beliebt, besonders bei Studenten der Medizin, der Pharmazie und der Biologie, und erfreut sich einer solchen Nachfrage, daß es kurz nach der 13./14. bereits die 15. Auflage erlebt. Das Hauptmerkmal dieses Lehrbuches liegt in seiner glücklichen Zweiteilung: der erste Teil behandelt die einfachen organischen Verbindungen, gegliedert in aliphatische, aromatische und heterozyklische, und schließt mit einem Kapitel über die Elektronentheorie der chemischen Bindung. Der zweite Teil bespricht mit treffender Ausführlichkeit (40 bis 50 Seiten pro Abschnitt) folgende spezielle Arbeitsgebiete: Kohlenhydrate, Eiweißstoffe, Isoprenabkömmlinge, Farbstoffe, Alkaloide und andere heterozyklische Naturstoffe, Katalyse in der organischen Chemie. Letzteres Kapitel, das zum eigenen Forschungsgebiet des Verfassers (Hauptvalenzkatalysatoren) gehört, gibt einen wertvollen Hinweis auf die zunehmende Bedeutung der Katalyse in der organischen Chemie. Alle Abschnitte dieses zweiten Teils haben, den früheren Auflagen gegenüber, dem neuen Stand der Erkenntnis entsprechende Ergänzungen erhalten. Der erste Teil, die eigentliche Einführung in die organische Chemie, wird streng klassisch dargeboten: elektronische Formulierungen werden nur im besonderen, bereits erwähnten Spezialkapitel angegeben. Obwohl es immer schwer ist, in einer Übergangszeit das Moment zu wählen, wo neue Ansichten und Darstellungsweisen in die grundlegenden Vorlesungen und Lehrbücher aufzunehmen sind, ist der Referent der Ansicht, daß für die elektronische Formulierung dieses Moment schon gekommen ist und daß jedes Lehrbuch für Universitätsstudenten sie enthalten sollte. Es gibt hiefür allerdings zwei große Schwierigkeiten: die erste betrifft die Druckkosten der zahlreichen elektronischen Formulierungen, die hiezu notwendig sind, und die zweite besteht in der Auswahl des betreffenden Stoffes, der in ein Lehrbuch bzw. in eine Vorlesung für Anfänger aufgenommen werden kann, ohne daß deren elementarer Charakter verlorengehe. Das Lehrbuch von LANGENBECK, das sich wegen der erwähnten Vorteile vieler Sympathie erfreut, würde noch bedeutend an Wert gewinnen, wenn eine nächste Auflage diese Modernisierung erfahren würde. E. GIOVANNINI

Polystyrol, 1. Teil: *Herstellungsverfahren und Eigenschaften der Produkte.* Von H. OHLINGER. VIII + 155 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 19.80. – Angesichts der großen Bedeutung, die dem Polystyrol als Kunststoff zukommt, war eine Monographie über diesen Werkstoff in deutscher Sprache ein lang gehegter Wunsch der Praxis. Die englische Literatur verfügt seit 1952 über das ausgezeichnete Werk von R. H. BOUNDY und R. F. BOYER. In dem nun vorliegenden ersten Band wird die technische Herstellung von Monostyrol, seine Eigenschaften und seine Polymerisation nach den üblichen Methoden von einem der besten Kenner des Gebietes eingehend behandelt. Das flüssig und klar geschriebene Buch gibt eine erschöpfende Übersicht über das behandelte Gebiet, einschließlich der verschiedenen Typen der handelsüblichen Polymerisate und Mischpolymerisate und ihrer Untersuchungsmethoden. Die Anwendungsarten sollen in einem zweiten Band behandelt werden. Das Buch kann jedem, der sich mit Polystyrol beschäftigt, warm empfohlen werden und darf in keiner Kunststoffbibliothek fehlen. H. HOPFF

Organic Syntheses, Collective Vol. 3. Herausgeber: E. C. HORNING. X + 890 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 15.00. – Planmäßig erscheint nach zehn Einzelbänden ein Sammelband dieses allgemein bekannten Werkes. Der dritte, vorliegende Sammelband enthält den Stoff der Einzelbände 20 bis 29. Dieser Stoff ist aber nicht nur in einem handlicheren und weniger Platz einnehmenden (5,5 cm anstatt 17 cm dicken) Band vereint, sondern er ist nochmals überprüft und auf den neuen Stand der Forschung gebracht worden. Alle inzwischen erzielten Verbesserungen wurden berücksichtigt, für einige Produkte sind sogar neue Vorschriften eingeführt worden. Ein Beispiel erörtere den Fortschritt: das Acenaphtenchinon nach der Vorschrift des Einzelbandes 24 schmilzt bei 243 bis 245 °C, dasjenige nach der neuen, im Sammelband enthaltenen Vorschrift aber bei 259 bis 260 °C. Auch der Sammelband ist in jedem modernen organischen Laboratorium unentbehrlich. E. GIOVANNINI

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Les engrais. Production, consommation, commerce et prix dans les pays européens 1952–1955. 97 Seiten. Herausgegeben von der Organisation Européenne de Coopération Economique (OECE), Paris 1955. o. Pr.

Handbuch der Internationalen Kautschukindustrie. 2. Auflage. 576 Seiten. Herausgegeben vom Verlag für Internationale Wirtschaftsliteratur, Zürich 1955. Gebunden Fr. 48.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Exporte chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz zeitigten für die Monate Juni und Juli 1955 folgendes Resultat:

Warengruppe	Juni 1955	Juli 1955
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	39735	40318
b) Chemikalien*	14346	12973
c) Farbwaren	26405	21210
d) Technische Fette, Öle usw.	2958	2511
Total	83444	77012
Zum Vergleich 1954	74248	76081

* ohne Zollpositionen 1084–7

Am 1. Juli 1955 sind die französisch-schweizerischen Wirtschaftsvereinbarungen abgelaufen, ohne daß es möglich gewesen wäre, sich auf einen neuen Vertrag zu einigen. Der Grund ist auf die wenig entgegenkommende Haltung zurückzuführen, die dem Umstande der wirtschaftlichen Gesundung in Frankreich und der stets zunehmenden Exporte nach der Schweiz nicht genügend Rechnung tragen will. Wie lange der vertragslose Zustand andauern wird, läßt sich zurzeit noch nicht sagen.

Die Verhandlungen, die Dr. STOPPER, Delegierter des Bundesrates für Handelsverträge, mit Argentinien führte, haben bis zur Stunde noch zu keiner endgültigen Regelung geführt. Hingegen hat die Südamerika-Reise des Genannten am 17. Juni 1955 zum Abschluß eines Handelsabkommens mit Chile geführt, und am 7. Juli 1955 wurde ein Abkommen über den Warenverkehr mit Uruguay unterzeichnet. Beide Vereinbarungen verpflichten die Schweiz hinsichtlich der Importe aus diesen Ländern die für Einfuhren aus den OECE-Ländern geltende Regelung anzuwenden. Damit wurde das schon bisher freizügig gehandhabte schweizerische Importregime im Verhältnis zu diesen Ländern vertraglich geregelt. Auf Grund der Abmachungen darf mit einer gewissen Intensivierung der schweizerischen Exporte nach diesen Ländern gerechnet werden.

Der Handelsvertrag mit Finnland ist am 11. Juni 1955 abgelaufen, wurde aber zur Vermeidung eines vertragslosen Zustandes bis zum 31. August 1955 verlängert. In der Zwischenzeit wird abgeklärt, ob er für eine neue Vertragsperiode verlängert werden soll oder ob der Abschluß eines neuen Vertragswerks notwendig ist.

Mit Norwegen wird zurzeit über die Verlängerung des Handelsvertrags um ein weiteres Jahr über den 30. Juni 1955 hinaus verhandelt.

Seit Ende Juni finden in Ankara Besprechungen mit den türkischen Behörden statt, welche die beschleunigte Abtra-

gung weiterer abgelaufener Transferforderungen zum Gegenstande haben. Die Besprechungen sind noch nicht abgeschlossen.

Inzwischen ist auch die Verlängerung der Europäischen Zahlungsunion um ein weiteres Jahr bis zum 30. Juni 1956 definitiv beschlossen worden. Gleichzeitig wurde vom Rat der Organisation für Europäische Wirtschaftszusammenarbeit der Wortlaut zu einem neuen europäischen monetären Abkommen (EMA) gebilligt. Dieses soll in Kraft treten, sobald ein Teil der Mitgliedstaaten der OECE zur Konvertibilität übergegangen sein wird, und verfolgt den Zweck, den Übergang zur vollen Konvertibilität sicherzustellen. Wann dieser Zeitpunkt gekommen sein wird, ist allerdings noch völlig ungewiß.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrochemie

1. Galvanische Überzüge

International Kenmore Ltd., Montreal:

305430 (51). Nickelüberzug mittels eines eine Nickelverbindung, Flußsäure und Borsäure enthaltenden Bades.

Silvercrown Ltd., London:

307011 (P 51). Überzug aus einer Kupfer-Zinn-Legierung mittels eines Bades, das ein Salz der Zitronensäure, ein Alkalicyanid und ein Alkalistannat enthält.

2. Elektrolytisches Reinigen und Ätzen

General Electric Company, Schenectady:

307013 (P 50). Anodisches Ätzen von Kondensatorelektroden aus Tantal in einem Elektrolyten, der ein mindestens 6,5 Gewichtsprozent Methanol enthaltendes Lösungsmittel und ein in Methanol lösliches, anorganisches Salz enthält, wobei der Wassergehalt mindestens 0,3 % beträgt.

Magnesium Elektron Ltd., Clifton Junction bei Manchester:

307338 (P 51). Reinigen von Gußstücken aus Magnesiumlegierungen durch anodische Behandlung in einer ein Ammoniumfluorid enthaltenden wässerigen Lösung.

Metallurgie

1. Eisen

Höganäs-Billesholms Aktiebolag, Höganäs:

304796 (52). Eisenpulver durch Reduktion von eisenoxydischem Material in feinkörniger Form mit festem, gepulvertem, aschehaltigem Reduktionsmittel, das von den feinsten Partikeln mit unter 0,19 mm Korngröße befreit worden ist.

Christian Vetsch-Fuchs, Tägerwilen:

305790 (54). Gasglühfrischen von in einem Ofenraum frei aufgeschichteten Gußteilen, die durch die Verbrennungsgase mindestens eines Brenners direkt beheizt werden, wobei die Ofenatmosphäre auf ein zum Glühfrischen erforderliches Gasgleichgewicht eingestellt wird.

The Mond Nickel Company Ltd., London:

307051 (P 52). Grauguß eisen mit sphäroidalem Graphit durch Zusatz von Magnesium und 0,005 bis 0,02 % eines seltenen Erdmetalles.

Prof. Frans Martin Wiberg, Stockholm:

307303 (P 51). Reduktion von oxydischen Erzen mit einem festen, kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel, wobei dieses durch einen aufgebrachten, dünnen Belag aus feinem Erz vor unmittelbarer Berührung mit den Ofengasen in der Vorwärmungszone geschützt ist.

2. Titan

Société d'Electro-Chimie d'Ugine, Paris:

304809 (P 52). Titanmetallpulver aus einer zerkleinerten Titan-Aluminium-Legierung, insbesondere mittels Natronlauge.

Titangesellschaft mbH, Leverkusen:

306423 (P 49). Titanmetall durch Reduktion von Titanhalogenid mit einem Reduktionsmetall im festen Zustand, wobei aus der entstehenden Titanlegierung, die mindestens ein Titanid des Reduktionsmetalles enthält, das Reduktionsmetall entfernt wird.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

307386 (P 51). Reinigen von sauerstoffhaltigem Titan durch Behandeln mit elementarem Calcium oberhalb 900 °C.

3. Korrosionsschutz

Société Continentale Parker, Clichy:

303676 (P 51). Phosphatierung mittels eines Phosphatbades, das eine Amino-polysäure oder deren Salz enthält.

305130 (P 51). Oberflächenbehandlungsmittel, welches basisches Zinkchromat, ein Harz, ein Lösungsmittel für dieses und ein stickstoffhaltiges Phosphat (insbesondere von Aminen) enthält.

305432 (P 51). Korrosionsschutzüberzug bildendes Mittel, enthaltend 1 bis 15 % Phosphorsäure, Alkydharz, ein Lösungsmittel für dieses Harz, 10 bis 25 % eines Pigments und ein Netzmittel.

Dr. G. H. von Fuchs, Niagara Falls:

305129 (P 50). Verbesserung von organischen Rostschutzmitteln durch Zusatz eines Esters der Bernsteinsäure.

4. Ätzen

Aluminium-Walzwerke Singen:

305732 (P 51). Ätzen von Aluminiumfolien zwecks Vergrößerung ihrer aktiven Oberfläche in mehreren Bädern, wobei die Aggressivität der Ätzlösung von Bad zu Bad stufenweise verringert wird.

W. Tschudi

Informations Informationen Notizie

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Diese wird ihre am 25. September im Rahmen der 135. Jahrestagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Pruntrut vorgesehene wissenschaftliche Sommerversammlung *nicht* abhalten, da zufolge des im Juli in Zürich stattgefundenen Kongresses für reine und angewandte Chemie mit einer ungenügenden Zahl von Vortragsanmeldungen gerechnet werden muß.

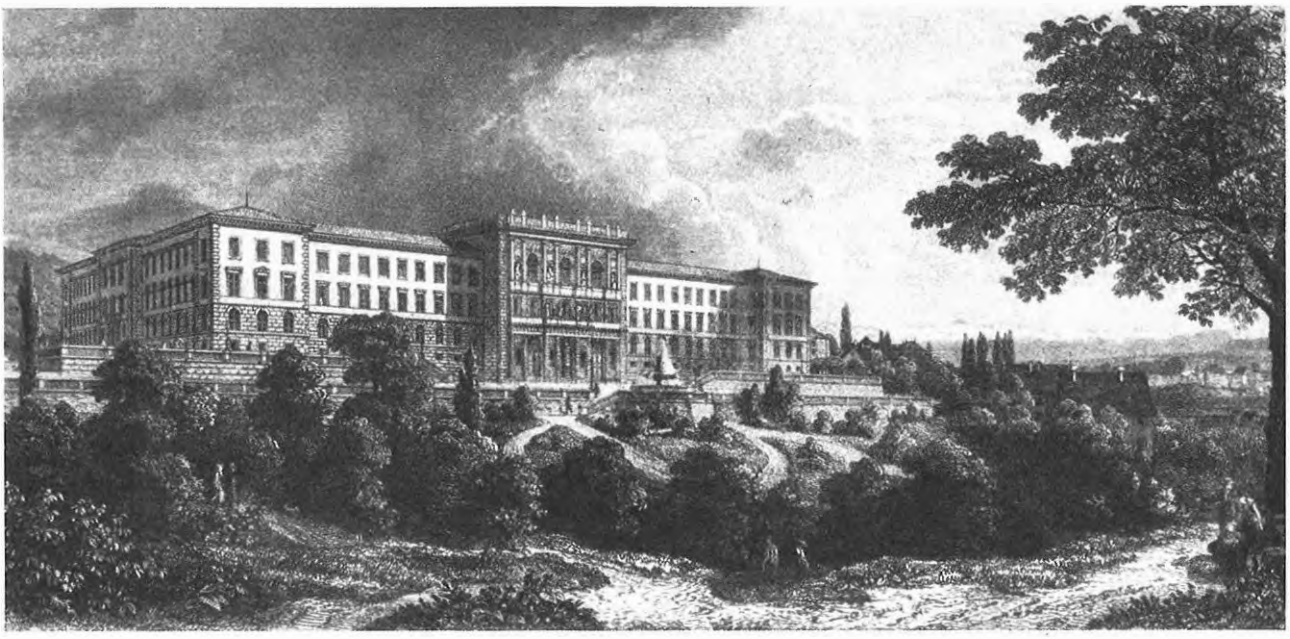
Fortbildungskurse der ETH. Anläßlich der im Oktober dieses Jahres stattfindenden Zentenarfeier der Eidgenössischen Technischen Hochschule werden durch die ETH und die GEP (Gesellschaft ehemaliger Studierender der ETH) Fortbildungskurse veranstaltet. Die *Abteilung für Chemie* kündigt folgende Orientierungen über die Forschungseinrichtungen und Institutsführungen an: 19. Oktober, 9.15 bis 12.00 Uhr: Anorganische Chemie (Professor Schwarzenbach); 15.15 bis 17.00 Uhr: Physikalische Chemie (Professor Trumpler). 20. Oktober, 9.15 bis 12.00 Uhr: Anorganisch-chemische Technologie (Professor Guyer); 15.15 bis 17.00 Uhr: Organisch-chemische Technologie (Professor Hopff).

Kolloid-Gesellschaft. Die diesjährige Vortragstagung findet vom 21. bis 22. Oktober in Bad Oeynhausen (Deutschland) statt.

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

CHIMIA

Volumen 9 Fasc. 10 1955 Pag. 223–264



Das Eidgenössische Polytechnikum (nach der Originalzeichnung von Professor G. SEMPER)

Zum hundertjährigen Bestehen der Eidgenössischen Technischen Hochschule

In unserem kleinen Lande kann man das Chemiestudium an acht Hochschulen absolvieren. Zürich bietet die Eigentümlichkeit, daß zwei vollständige, aber getrennte chemische Institute kaum fünfhundert Meter auseinander liegen, eines unter der Aufsicht des Kantons Zürich, das andere unter der des Bundes.

In diesem Monat wird die ETH ihr hundertjähriges Jubiläum feierlich begehen. Ein Teil des Ruhmes, den sich diese Hochschule erworben hat, darf die Abteilung Chemie für sich beanspruchen. Bedeutende Lehrer haben hier gewirkt, u. a. WISLICENUS, VIKTOR MEYER, HANTZSCH, BAMBERGER, LUNGE, GNEHM, WILLSTÄTTER, F. P. TREADWELL; von den Lebenden seien vier Nobelpreisträger erwähnt: RICHARD KUHN, RUZICKA, REICHSTEIN, STAUDINGER.

WILLSTÄTTER (ETH 1905–1912) schrieb in seinen Erinnerungen: «Der Schweizer Student im Hörsaal war ganz verschieden vom deutschen Studenten, mit dem ich vertraut war, nämlich fleißiger, genauer, anspruchsvoller. Mein Student in Zürich schrieb eifrig mit; er erschrak, wenn ein Witz kam oder auch nur eine für eine Entdeckung charakteristische kleine Geschichte.»

Die obenerwähnten und weitere Dozenten haben durch ihre Forschertätigkeit und durch die unzähligen sowohl ausländischen wie Schweizer Chemiker, die sie ausgebildet haben, den Namen der ETH in die ganze Welt hinausgetragen.

Der Schweizerische Chemiker-Verband gratuliert der ETH zu ihrem hundertjährigen Bestehen und wünscht ihr weiterhin einen erfolgreichen Dienst an der Wissenschaft, an der Technik und am Menschen. Vier namhafte Chemiker haben der Einladung der Redaktion der *Chimia* in dankenswerter Weise Folge geleistet und Beiträge für diese Festnummer geschrieben.

SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

Der Präsident: Dr. E. Ziegler



Altes Chemiegebäude an der Rämistraße. Das Gebäude wurde 1859 bis 1861 durch den Kanton Zürich auf dem Platz vor dem jetzigen Kuppelbau der ETH errichtet. Es wurde bis 1886 von den beiden Zürcher Hochschulen gemeinsam, dann als kantonales Chemiegebäude von der Universität allein benützt. Anläßlich der Erweiterung des Hauptgebäudes der ETH wurde es 1915 abgebrochen



Neues Chemiegebäude an der Universitätsstraße. Das Eidgenössische Chemiegebäude wurde 1884 bis 1886 von den Architekturprofessoren BLUNTSCHLI und LASIUS für die chemische und pharmazeutische Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums erbaut. Als erste Erweiterung wurde ein 1937 bezogener Anbau errichtet. Die zweite Erweiterung erfolgte 1953/54 durch Anfügung neuer Trakte für organische Chemie, technische Chemie und Verfahrenstechnik. Seit 1954 wird das Innere des ursprünglichen Baues den neueren Anforderungen gemäß umgestaltet (Aufnahme: Photoglob Wehrli, Zürich)

Die makromolekulare Chemie[1]

Von Prof. Dr. H. STAUDINGER

Staatliches Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg im Breisgau

428. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[2]

I

Die Einladung zu einem Vortrag vor der Zürcher Chemischen Gesellschaft habe ich gerne angenommen, da mir so Gelegenheit geboten wird, über weitere Beobachtungen auf einem Gebiet zu berichten, das während meiner Tätigkeit an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in den Jahren 1920 bis 1926 bearbeitet wurde und dessen Ergebnisse damals stark umstritten waren. Es handelte sich dabei um die Frage nach der Konstitution von makromolekularen Stoffen, wie der Cellulose, der Stärke, des Kautschuks, der Proteine, und nach der Natur ihrer kolloiden Lösungen[3]. Die Bearbeitung dieser Fragen wurde in zwei ganz verschiedenen Richtungen versucht, und zwar einmal unter dem Gesichtspunkt der damals hauptsächlich durch die Bemühungen von WO. OSTWALD aufkommenden Kolloidlehre und weiter im Sinne der Konstitutionsaufklärung nach der KEKULÉschen Strukturlehre[4]. Der Vergleich der kolloiden Lösungen der Seifen mit den Lösungen linearmakromolekularer Stoffe führte Vertreter der Kolloidlehre zu der Folgerung, daß die Kolloidteilchen in beiden Gruppen von kolloiden Lösungen einen ähnlichen Bau haben müßten, eines micellaren Baues verständlich machen wollte[5] (Abb. 1).

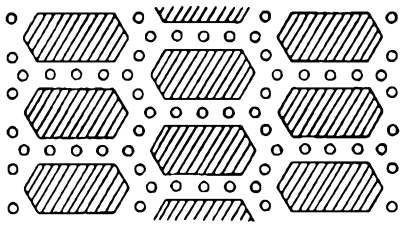


Abb. 1. Micellarstruktur nach NÄGELI und SCHWENDENER 1877

Auf Grund dieser Vorstellung wurde damals weiter gefolgert, daß die eigentlichen Moleküle dieser genannten Naturstoffe klein seien, ähnlich wie die Moleküle der Seifenmicellen. Es war verhängnisvoll, daß durch eine ganze Reihe von Beobachtungen, z. B. über Molekulargewichtsbestimmungen von Kautschuk in Menthol (R. PUMMERER), von Stärkeacetaten und Celluloseacetaten in Phenol (K. HESS und M. BERGMANN), diese

Tab. 1. Vergleich zwischen den Eigenschaften von niedermolekularen Stoffen, makromolekularen Stoffen und Micellkolloiden

Eigenschaften	Niedermolekulare Stoffe	Linearmakromolekulare Stoffe, z.B. Kautschuk, Cellulose	Micellkolloide, z.B. Seifen
lösen sich	ohne Quellung	unter Quellung	unter Quellung
gelöste Teilchen sind	monodispers	polydispers	polydispers
Lösung ist eine	NEWTONsche	nicht NEWTONsche	nicht NEWTONsche
1 prozentige Lösung ist	niederviskos	hochviskos	hochviskos
Viskosität der Lösungen beim Stehen	unveränderlich	Alterungserscheinungen	Alterungserscheinungen
gelöste Teilchen	dialysieren	dialysieren nicht	dialysieren nicht

da diese Lösungen in vieler Hinsicht gleiches Verhalten zeigen, sich dabei aber von den Lösungen niedermolekularer Stoffe unterscheiden, wie aus Tab. 1 zu ersehen ist.

Um das Verhalten dieser linearmakromolekularen Stoffe, vor allem der Faserstoffe, verständlich zu machen, griffen Vertreter der Kolloidlehre auf Vorstellungen des Zürcher Botanikers C. NÄGELI zurück, der das besondere Verhalten der Faserstoffe, ihr Quellungsvermögen und die Bildung von kolloiden Lösungen durch folgendes Bild

Auffassung scheinbar belegt werden konnte, ebenso wie durch falsch gedeutete Röntgenuntersuchungen an kristallisierten makromolekularen Faserstoffen (H. MARK und E. OTT).

Dagegen wurde von mir die Auffassung vertreten, daß die besonderen Eigenschaften dieser Stoffe durch die Größe ihrer Moleküle bedingt sind, deren Konstitution also nach den klassischen Methoden der organischen Chemie aufgeklärt werden mußte. Für Moleküle, die die Größe von Kolloidteilchen haben, die also ein Molekulargewicht von weit über 10000 besitzen, wurde damals gemeinsam mit J. FRITSCHI[6] der Name «Makro-

[1] Vortrag vor der Zürcher Chemischen Gesellschaft, Zürich, 3. November 1954.

[2] 427. Mitteilung im Druck.

[3] H. STAUDINGER, *Organische Kolloidchemie*, 3. Auflage, Verlag Vieweg, Braunschweig 1950; *Makromolekulare Chemie und Biologie*, Verlag Wepf, Basel 1947.

[4] H. STAUDINGER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 59* (1926) 3019.

[5] C. NÄGELI, *Die Micellartheorie*, in *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften*, Nr. 227, Akademische Verlags-GmbH, Leipzig 1928.

[6] H. STAUDINGER und J. FRITSCHI, *Helv. Chim. Acta 5* (1922) 785.

molekülе» vorgeschlagen. Diese Auffassung wurde begründet durch Arbeiten über die Reduktion des Kautschuks, da dabei nicht – wie C. HARRIES und R. PUMMERER früher vermuteten – ein niedermolekularer destillierbarer Hydrokautschuk erhalten wird, sondern ein kolloidlöslicher gesättigter Paraffinkohlenwasserstoff. Weitere Untersuchungen über die Konstitution des Kautschuks mit W. WIDMER[7], E. W. REUSS und E. GEIGER bestätigten diese Auffassung und führten zu dem Ergebnis, daß die Unbeständigkeit des Kautschuks und die seiner kolloiden Lösungen nicht auf einem Aufbau aus lockeren Micellen beruht, sondern auf die leichte Oxydation des Kautschukmoleküls an den Doppelbindungen zurückzuführen ist. Diese Folgerung ergibt sich dadurch, daß der Hydrokautschuk beständige kolloide Lösungen liefert. Die größere thermische Beständigkeit des Hydrokautschuks gegenüber Kautschuk wurde von A. RHEINER[8] auf die Allylgruppierung zurückgeführt, und zwar auf Grund von Untersuchungen über die thermische Beständigkeit des Dicyclopentadiens und seiner Reduktionsprodukte. Weitere Resultate lieferte die Bearbeitung der Polystyrole, die als Modell des Kautschuks betrachtet werden konnten, da diese glasartigen Massen von hochpolymeren Styrolen beim Erhitzen über 100 °C elastisch werden. Die Lösungen dieser Polystyrole sind beständig, und es konnten so von S. WEHRLI und M. BRUNNER Zusammenhänge zwischen der Viskosität dieser Lösungen und dem Polymerisationsgrad studiert werden[9].

Für die Arbeiten in der damaligen Periode war es besonders vorteilhaft, daß nicht nur eine Gruppe von makromolekularen Stoffen untersucht wurde, sondern daß die verschiedenartigsten Vertreter gleichzeitig zur Bearbeitung kamen. So wurde von M. LÜTHY[10] durch den acetolytischen Abbau der Polyoxymethylene nachgewiesen, daß dieselben aus langen Kettenmolekülen aufgebaut sind. Die gegen Natronlauge beständigen γ-Polyoxymethylene von F. AUERBACH und H. BARSCHALL wurden von H. JOHNER als Polyoxymethylendimethyläther erkannt.

Tab. 2. Formeln der Polyoxymethylene

$\underline{HO}\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}O)_n\text{-}CH_2\text{-}\underline{OH}$
α-Polyoxymethylen; wird durch Alkali abgebaut
$\underline{CH_3O}\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}O)_n\text{-}CH_2\text{-}\underline{OCH_3}$
γ-Polyoxymethylen; wird durch Alkali nicht abgebaut
$n = 1\text{-}200$

Vor allem von R. SIGNER wurde dieses Gebiet intensiv bearbeitet und dabei in der Polyoxymethylenfaser die erste vollsynthetische Faser erhalten[11]. Wenn bei diesen Untersuchungen lediglich der Abbau der Polyoxymethylene mit Benzoylchlorid studiert worden wäre, so hätte man dadurch einen Beleg für die Auffassung finden können, daß diese Polyoxymethylene sich durch Aggregation aus kleinen Molekülen bilden; denn bei der Einwirkung von Benzoylchlorid erhält man aus Polyoxymethylen das Dioxymethylendibenzoat, eine Beobachtung, die bisher nicht weiterbearbeitet wurde. Die auf Grund der Ergebnisse beim acetolytischen Abbau als lange Kettenmoleküle ausgewiesenen Polyoxymethylene wurden als Modell der Cellulose betrachtet, deren Konstitution in der gleichen Weise wie die der Polyoxymethylene durch acetolytischen Abbau von Cellulosetrimethyläther von K. FREY[12] aufgeklärt werden sollte. Diese Versuche führten zu keinem Ergebnis, da Cellulosetrimethyläther durch Umsetzung von Cellulosekalium mit Methyljodid nicht zu gewinnen waren.

Damals schienen zwei Gruppen von Polymeren zu existieren, deren Unterschiede in der Bildung und Löslichkeit aus Tab. 3 hervorgeht, worauf A. KRONSTEIN[13] hinwies.

Tab. 3. Arten der Polymerisation nach A. KRONSTEIN

		Beispiel
mesomorph mit Zwischenprodukten	Isokolloide	Styrol → Polystyrol
euthymorph ohne Zwischenprodukte	sofort unlösliche Polymere	Cyansäure → Cyamelid Vinylbromid → Polyvinylbromid

Die Polymerisation des Vinylbromids schien also scheinbar ganz anders zu verlaufen als die des Styrols. Deshalb wurde das Polyvinylbromid von M. BRUNNER[14] studiert. Durch Behandeln mit Zinkdimethyl wird dasselbe in einen höhermolekularen kolloidlöslichen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})_x$ übergeführt. Bei der Reduktion mit Zink wurde dagegen merkwürdigerweise nicht ein höhermolekulares Paraffin erhalten, sondern ein flüssiger Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{24}$. Die Bildung dieses niedermolekularen Kohlenwasserstoffs hätte für einen Aufbau des Polyvinylbromids aus kleinen Grundmolekülen sprechen können. Später gelang dann die Reduktion des Polyvinylbromids mit Jodwasserstoff und Phosphor zu langkettigen Paraffinen[14].

[7] H. STAUDINGER und W. WIDMER, *Helv. Chim. Acta 7* (1924) 842.
[8] H. STAUDINGER und A. RHEINER, *Helv. Chim. Acta 7* (1924) 23.
[9] H. STAUDINGER, M. BRUNNER, K. FREY, P. GARBSCH, R. SIGNER und S. WEHRLI, *Ber. dtsch. chem. Ges. 62* (1929) 241.
[10] H. STAUDINGER und M. LÜTHY, *Helv. Chim. Acta 8* (1925) 41.
[11] H. STAUDINGER, H. JOHNER, R. SIGNER, G. MIE und J. HENGSTENBERG, *Z. physik. Chem. 126* (1927) 425.
[12] H. STAUDINGER, K. FREY, R. SIGNER, W. STARCK und G. WIDMER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 63* (1930) 2308.
[13] A. KRONSTEIN, *Ber. dtsch. chem. Ges. 35* (1902) 4150.
[14] H. STAUDINGER, M. BRUNNER und W. FEISST, *Helv. Chim. Acta 13* (1930) 805.

In der damaligen Zeit waren Polymerisationsprodukte und andere Umsetzungsprodukte des Dimethylketens[15] schwierig zu beurteilen. Das Dimethylketen geht beim Stehen in ein Cyclobutanderivat über; mit Trimethylamin dagegen bildet sich ein kolloidlösliches Polymeres, dessen Konstitution bis jetzt noch nicht aufgeklärt ist. Mit Kohlendioxyd bilden sich bei Gegenwart von Trimethylamin als Katalysator kristallisierte Additionsprodukte aus 2 Mol Dimethylketen und 1 Mol Kohlendioxyd bzw. 3 Mol Dimethylketen und 2 Mol Kohlendioxyd, deren Konstitution leicht bestimmt werden konnte. Mit Isocyanaten und Schwefelkohlenstoff bilden sich dagegen mit dem gleichen Katalysator aus Dimethylketen amorphe kolloidlösliche Reaktionsprodukte von ganz ähnlicher Zusammensetzung wie die kristallisierten Kohlendioxydprodukte. Die Annahme war darum damals naheliegend, daß bei den kristallisierten Produkten geeignete Lösungsmittel vorhanden seien, um diese in normale Lösungen zu bringen, während bei den kolloidlöslichen Produkten infolge Fehlens eines solchen Lösungsmittels Assoziationen von niedermolekularen Stoffen vorliegen könnten. Die weiteren Untersuchungen führten dagegen zu dem Ergebnis, daß diese kolloidlöslichen Produkte makromolekular gebaut sind; sie stellten die ersten Mischpolymerisate dar.

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, daß damals eine Reihe von wichtigen Argumenten für den makromolekularen Bau der Naturstoffe und der synthetischen Polymeren vorlagen, daß aber auch einige Beobachtungen gemacht wurden, die durch die zuerst geschilderten Auffassungen der Kolloidik hätten gedeutet werden können.

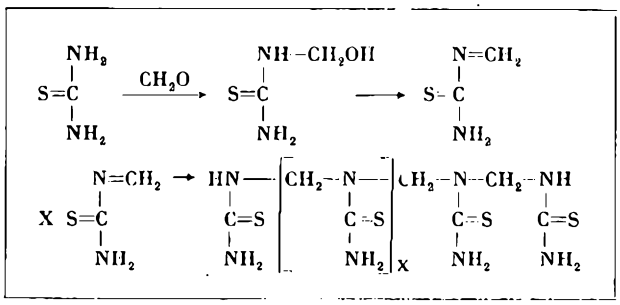
II

Als einen besonders glücklichen Umstand betrachte ich die Tatsache, daß in den Jahren 1920 bis 1926 während meiner Tätigkeit an der Eidgenössischen Technischen Hochschule die Polyoxymethylene als Modell der Cellulose und die Polystyrole als Modell des Kautschuks bearbeitet wurden und daß dagegen die Untersuchung der Aminoplaste zurückgestellt wurde. Gerade im Zusammenhang mit den Arbeiten über die Polyoxymethylene war das Studium derselben naheliegend. Diese wurden damals durch die Publikationen von POLLAK bekannt. Bei der Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd können hochviskose, scheinbar kolloide Lösungen erhalten werden, die das Ausgangsmaterial für die bekannten Gläser abgeben. Auf Grund der Untersuchungen über die Polyoxymethylene konnte angenommen werden, daß Harnstoff bzw. Thioharnstoff und Formaldehyd sich zu langen Kettenmolekülen der Formel 1 vereinigen.

Dies ist aber nicht der Fall, denn in den hochviskosen konzentrierten Lösungen der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate liegen keine langen Kettenmoleküle vor;

[15] H. STAUDINGER unter Mitarbeit von F. FELIX, E. GEIGER, H. HARDER, P. MEYER und E. STIRNEMANN, *Helv. Chim. Acta 8* (1925) 306.

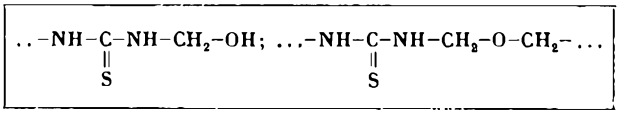
Formel 1. Bildung von Polymethylenthioharnstoff



die hohe Viskosität dieser Lösungen ist lediglich durch die Assoziation der zahlreichen Hydroxylgruppen, die die primären, relativ niedermolekularen Kondensate enthalten, bedingt. Die hochviskosen Lösungen der Aminoplaste sind also mit hochviskosen Zuckersirupen zu vergleichen. Aus den nach dem Verdünnen erhaltenen niederviskosen Lösungen dialysieren die Kondensate vollkommen, ein Zeichen dafür, daß keine makromolekularen Kondensationsprodukte vorhanden sind.

Zu weiteren Untersuchungen wurden vor allem die pulverigen unlöslichen Kondensate herangezogen, die man durch Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd unter Zusatz von Säuren erhält. Diese haben nicht etwa die in der Literatur vielfach angegebene Zusammensetzung von hochpolymeren Methylenharnstoffen (Formel 1), sondern sie sind vielmehr Gemische relativ niedermolekularer Kondensate, wie schon A. EINHORN[16] vermutete. Einblick in diese pulverigen Kondensate wurde vor einigen Jahren unter Mitarbeit von K. WAGNER erhalten[17], und zwar bei der Bearbeitung der pulverigen Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensate, deren Untersuchung den Vorteil hatte, daß ein Sauerstoffgehalt der Kondensationsprodukte nur von Methylolgruppen oder Methylenäthergruppen folgender Art herrühren kann:

Formel 2. Methylolgruppen und Methylenäthergruppen bei Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensaten



Besonders vorteilhaft ist, daß diese in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen pulverigen Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensate in Dimethylformamid und Caprolactam löslich sind. In letzterem Lösungsmittel kann das Molekulargewicht kryoskopisch bestimmt werden. Daß dabei nicht etwa anomale Depressionen auftreten, wie sie bei der kryoskopischen Untersuchung makromolekularer Stoffe vielfach beobachtet wurden[18],

[16] A. EINHORN, *Liebigs Ann. Chem. 361* (1908) 116.

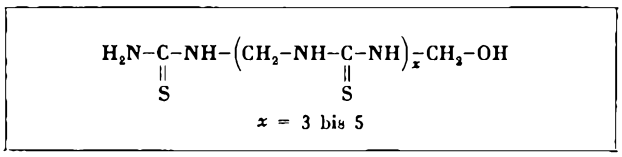
[17] H. STAUDINGER und K. WAGNER, *Makromol. Chem. 12* (1954) 168.

[18] Vgl. die Zusammenstellung in H. STAUDINGER, *Organische Kolloidchemie*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1950, 3. Auflage, S. 144.

die dann zu unrichtigen Schlüssen über die Größe des Molekulargewichts führen, wurde dadurch bewiesen, daß in einer ganzen Reihe von Fällen die aus der Endgruppenbestimmung erhaltenen Molekulargewichte mit denen durch Kryoskopie ermittelten übereinstimmen.

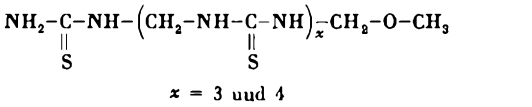
Bei der Kondensation von 1 Mol Thioharnstoff mit 1 Mol Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure bilden sich primär Methylolverbindungen, in denen 3 bis 5 Thioharnstoffreste kondensiert sind (Formel 3). Diese Methylolverbindungen sind nach Analyse etwas sauerstoffreicher, als es der Formel entspricht, und zwar rührt der höhere Sauerstoffgehalt von geringen Beimengungen von methylenätherhaltigen Kondensaten her; diese Gemische ließen sich aber nicht durch Fraktionieren trennen.

Formel 3. Kondensat aus 1 Mol Thioharnstoff und 1 Mol Formaldehyd



Die Methylolverbindungen lassen sich leicht verätherm. Bei den erhaltenen Methyläthern stimmt das nach der kryoskopischen Methode bestimmte Molekulargewicht mit dem durch Endgruppenbestimmung ermittelten überein, so daß hierdurch der Beweis für das Vorliegen von relativ niedermolekularen Kondensaten erbracht ist.

Tab. 4. Molgewichte von methylierten Methylolkondensaten aus 1 Mol Thioharnstoff + 1 Mol Formaldehyd



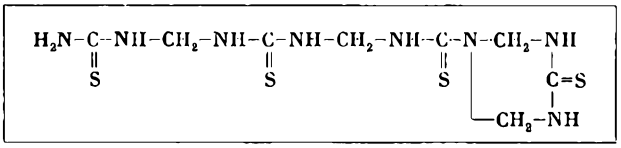
x = 3 und 4

Fraktion I: $x = 3$		
Gefunden in Caprolactam	368	375
Gefunden aus dem Methoxylgehalt .	360	359
Berechnet für $x = 3$ $C_9H_{20}N_8S_4O$	384,6	

Fraktion II: $x = 4$		
Gefunden in Caprolactam	467	456
Gefunden aus dem Methoxylgehalt .	510	486
Berechnet für $x = 4$ $C_{11}H_{24}N_{10}S_5O$	472,7	

Diese Methylolverbindungen gehen beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in Produkte über, die die Zusammensetzung von Methylenharnstoffen besitzen. Diese Produkte bilden sich aber nicht entsprechend der früheren Annahme dadurch, daß ein monomerer Methylenharnstoff polymerisiert (vgl. Formel 1), sondern es reagiert die endständige Methylolgruppe mit einer NH-Gruppe in der Kette unter Ringschluß, wobei die Bildung eines 6-Ringes wahrscheinlich ist.

Formel 4. Ringbildung durch Reaktion einer endständigen Methylolgruppe mit einer NH-Gruppe



Diese Ringkondensate enthalten eine endständige NH_2-Gruppe, die sich mit Chloral umsetzen läßt und in polymeranaloger Reaktion zu einem «Chloralanlagerungsprodukt» führt.

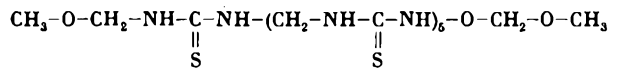
Tab. 5. Umsetzung eines Kondensates der Formel 4 mit Chloral

Berechnet für $C_8H_{10}N_8S_4$	352,5	
Gefunden für I / Gefunden für Ia } in Caprolactam {	370 / 375	360 / 359
Berechnet für $C_{10}H_{17}N_8S_4Cl_3O$ . . .	499,9	
Gefunden für I in Caprolactam . . .	502	488
Gefunden aus dem Chlorgehalt . . .	483	486
Gefunden für Ia in Caprolactam . .	489	478
Gefunden aus dem Chlorgehalt . . .	477	484

Dadurch ist weiter nachgewiesen, daß auch diese Kondensate relativ niedermolekular sind. Die Unlöslichkeit dieser Harnstoff- und Thioharnstoffkondensate in den üblichen Lösungsmitteln, die früher vielfach Anlaß gab, diesen Produkten einen sehr hohen Kondensations- oder Polymerisationsgrad zuzuschreiben, ist nicht überraschend, denn ähnlich gebaute Harnsäureprodukte, weiter auch die Flügelpigmente der Schmetterlinge, die Pterine, sind trotz ihres niedermolekularen Baues sehr schwer löslich.

Bei der Kondensation von 1 Mol Thioharnstoff mit über 2 Mol Formaldehyd wurde eine Dimethylolverbindung erhalten, die durch Überführung in einen Dimethyläther charakterisiert wurde. Auch bei diesem Produkt stimmt das durch Endgruppenbestimmung ermittelte Molekulargewicht mit dem nach der kryoskopischen Methode erhaltenen ungefähr überein.

Tab. 6. Molgewichte eines methylierten Methylolkondensates aus 1 Mol Thioharnstoff + 2,5 Mol Formaldehyd



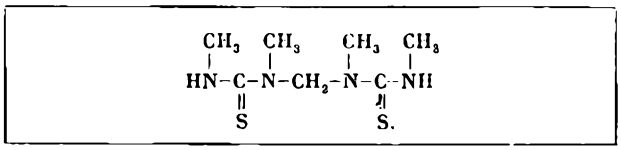
Gefunden in Caprolactam	581	574
Gefunden aus dem Methoxylgehalt .	627	628
Berechnet für $C_{15}H_{32}N_{12}S_6O_2$	604,9	

Bei dieser Kondensation von 1 Mol Thioharnstoff mit größeren Mengen Formaldehyd können auch Methylolgruppen mit den NH-Gruppen der Kette gebildet werden. Treten diese mit den NH-Gruppen von anderen Ketten in Reaktion, so entstehen vollständig unlösliche vernetzte Produkte. Die Gläser, die bei der Kondensation von Harnstoff bzw. Thioharnstoff mit mehreren Molekülen Formaldehyd erhalten werden, sind in allen Lösungsmitteln unlöslich, und es läßt sich deshalb über ihr Molekulargewicht nichts aussagen. Weiter gehen die löslichen Kondensate von Thioharnstoff und Formaldehyd häufig unter nicht genau definierbaren Bedingungen in solche unlöslichen Produkte über, die sich in der analytischen Zusammensetzung von den löslichen nicht unterscheiden. Wahrscheinlich bilden sich hier Verknüpfungen zwischen mehreren kurzen Ketten.

Analoge Untersuchungen wurden auch mit Harnstoff-Formaldehyd-Produkten durchgeführt. Diese sind in den wässerigen Lösungen von Lithiumjodid bzw. Lithiumbromid und in den wässerigen Lösungen von Magnesiumperchlorat löslich. Daß auch diese Produkte relativ niedere Kondensationsgrade haben, wurde durch Überführung von Methylolverbindungen in Methyläther derivate und Endgruppenbestimmung der letzteren bewiesen.

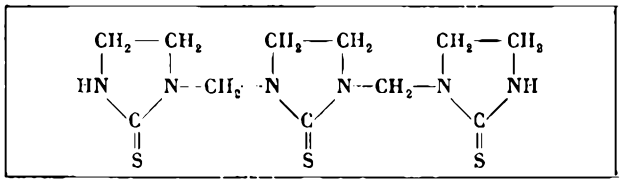
In den unlöslichen Kondensaten aus Harnstoff und Formaldehyd, ebenso in den daraus hergestellten Gläsern, können weitgehend vernetzte Produkte vorliegen, entsprechend den Vorschlägen von K. FREY und G. WIDMER[19]. Um die Bildung von seitenständigen Methylolgruppen zu vermeiden, die durch sekundäre Reaktion zu unlöslichen Produkten führen können, wurde die Kondensation von symmetrisch disubstituierten Harnstoffen von G. NIESSEN[20] untersucht. Aus Dimethylthioharnstoff bildet sich ein lösliches kristallisiertes Methylenderivat (Formel 5). Eine weitere Kondensation der endständigen NH-Gruppen mit Formaldehyd erfolgt auffallenderweise nicht.

Formel 5. Kondensat aus Dimethylthioharnstoff und Formaldehyd



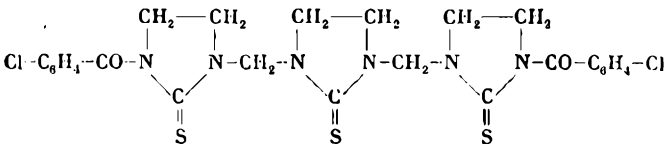
Überraschend waren die Resultate der Kondensation von Äthylenthioharnstoff mit Formaldehyd, die bei Gegenwart von Säuren äußerlich ähnlich wie die von Thioharnstoff unter Ausscheidung eines pulverigen Niederschlages erfolgt. Dieses Kondensat ist vollkommen unlöslich, und zwar auch in den Lösungsmitteln für Thioharnstoffderivate, wie Dimethylformamid und Caprolactam. Nach der Analyse ist dieses Produkt ein Kondensat aus 3 Mol Äthylenthioharnstoff und 2 Mol Formaldehyd folgender Konstitution:

Formel 6. Kondensat aus Äthylenthioharnstoff und Formaldehyd



Daß dieses unlösliche amorphe Kondensationsprodukt entsprechend Formel 6 konstituiert ist, wurde durch Umsetzung der endständigen NH-Gruppen mit *p*-Chlorbenzoylchlorid bewiesen. Von dem löslichen Di-*p*-chlorbenzoylderivat konnte das Molekulargewicht kryoskopisch und nach der Endgruppenmethode bestimmt werden:

Tab. 7. Molekulargewichtsbestimmung von unlöslichen Äthylenthioharnstoff-Formaldehyd-Kondensaten



	Molekulargewicht		
	gefunden	berechnet	
in Benzol	617	607	$C_{25}H_{24}N_6O_2Cl_2S_3$ nach Analyse
in Caprolactam	590		
aus Cl-Endgruppen	619		

Die Vermutung, daß bei der Einwirkung von *p*-Chlorbenzoylchlorid und Pyridin auf das unlösliche Kondensat primär eine Spaltung desselben erfolgt, wurde dadurch widerlegt, daß das Di-*p*-chlorbenzoylderivat wieder zu dem unlöslichen Kondensat der Formel 6 verseift wurde und dieses von neuem in das lösliche Di-*p*-chlorbenzoylderivat übergeführt wurde. Es ist also auffallend, daß dieses relativ niedermolekulare Produkt amorph und vollkommen unlöslich ist. Man sieht daraus, daß aus diesen Eigenschaften nicht etwa ein Schluß auf ein besonders hohes Molekulargewicht der Stoffe gezogen werden kann.

Weiter ist bemerkenswert, daß hier die Möglichkeit zur Bildung längerer Kettenmoleküle durch weitere Kondensation mit Formaldehyd und Äthylenthioharnstoff nicht ausgenutzt wird. Durch Variation der Versuchsbedingungen gelang es lediglich, ein unlösliches Kondensat zu erhalten, bei dem etwa 5 Thioharnstoffreste mit etwa 4 Mol Formaldehyd kondensiert sind. Die Kondensation von Äthylenthioharnstoff mit Formaldehyd verläuft auch hier über unbeständige Methylolprodukte.

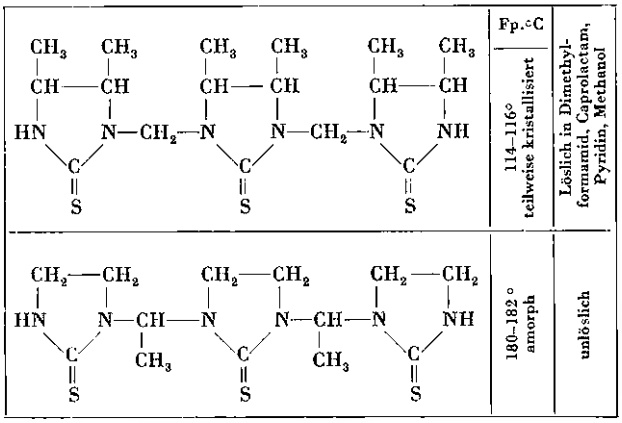
[19] Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen von G. WIDMER und K. FREY in R. HOUWINK, *Elastomers and Plastomers*, Bd. II (1949), S. 95.

[20] H. STAUDINGER und G. NIESSEN, *Makromol. Chem. 15* (1955) 75.

Diese wurden durch Überführung in ihre Methyläther charakterisiert, deren Molekulargewichte sich durch Methoxylbestimmungen ergaben.

Bei der Kondensation von Dimethyläthylenthioharnstoff mit Formaldehyd erhält man ein Kondensat aus 3 Thioharnstoffresten und 2 Formaldehydresten, das in Dimethylformamid und Caprolactam etwas löslich ist und dessen Molekulargewicht sich deshalb bestimmen läßt. Die erhöhte Löslichkeit dieses letzteren Produktes stimmt mit der allgemeinen Erfahrung in der organischen Chemie überein, daß Methylseitenketten die Löslichkeit eines Stoffes günstig beeinflussen. Merkwürdigerweise ist aber das Kondensat aus Acetaldehyd mit Äthylenthioharnstoff vollkommen unlöslich; hier wird durch die seitenständige Methylgruppe die Löslichkeit nicht erhöht.

Formel 7



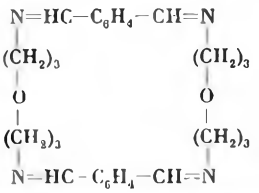
Bei der Kondensation von Propylen- und Butylenharnstoff mit Formaldehyd resultieren nur lösliche kristallisierte Methylenderivate und keine höherkondensierten Verbindungen.

Von K. Wagner[17] wurde die Kondensation von Hexamethylendiharnstoff mit Formaldehyd studiert, in der Hoffnung, hier lösliche Produkte zu erhalten. Das pulverige, amorphe Kondensat ist aber in allen Lösungsmitteln unlöslich und macht den Eindruck eines hochmolekularen Produktes. Bei der Kondensation von Hexamethylendithioharnstoff mit Formaldehyd erhält man ein Kondensat von ähnlichem Aussehen, das aber in Dimethylformamid und Caprolactam löslich ist und nach Molekulargewichtsbestimmungen in dem letzteren Lösungsmittel relativ niedermolekular ist. Es liegt also kein Grund vor, bei dem ganz unlöslichen Harnstoffkondensat einen besonders hohen Kondensationsgrad anzunehmen.

Es wurde weiter von H. Krässig und G. Greber[21] versucht, durch Kondensation von Terephtalaldehyd und modifizierten aromatischen Dialdehyden mit aliphatischen Diaminen linearmakromolekulare Schiffsche Basen darzustellen, aber auch hier wurden keine solchen erhalten, sondern merkwürdigerweise bilden sich monomere bzw. dimere vielgliedrige Ringe von relativ geringem Molekulargewicht, z. B. folgender Konstitution:

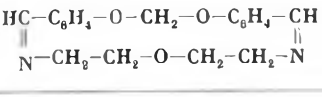
Formel 9

a) Dimerer, 30gliedriger Ringkörper aus Terephtalaldehyd und γ,γ'-Diaminodipropyläther:



Zersetzungspunkt: 135 bis 140 °C

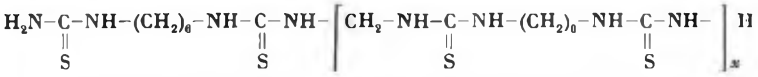
b) Monomerer, 20gliedriger Ringkörper aus Methylenglykol-bis-(4-formylphenyläther) und β,β'-Diaminodiäthyläther:



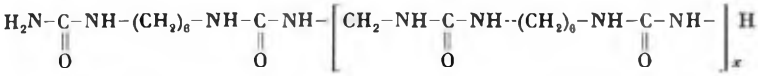
Zersetzungspunkt: 183 bis 186 °C

Wenn die in diesem Teil beschriebenen Kondensate vor dreißig Jahren untersucht worden wären, als die Konstitution der makromolekularen Naturprodukte zur Diskussion stand, so hätte aus den angeführten Resultaten der Schluß gezogen werden können, daß die erwartete Bildung von hochmolekularen Kettenmolekülen unterbleibt, obwohl dieselbe formelmäßig durchaus möglich ist. Dieses Ergebnis ist um so erstaunlicher, weil bekanntlich bei den von W. H. Carothers[22] untersuchten Kondensationen von Diaminen mit Dicarbonsäuren bzw. den Aminocarbonsäuren hochmolekulare Kondensate mit Kettenmolekülen entstehen, die, wie z. B. das Nylon, große technische Bedeutung besitzen. In einer früheren Periode hätte man aus obigen Ergebnissen eine Stütze für die Anschauung herleiten können, daß auch makromolekulare Naturprodukte nicht makromolekular, sondern relativ niedermolekular gebaut sind, wie dies z. B. den früheren Auffassungen von M. Bergmann[23] entsprach[24].

Formel 8. Kondensate aus Hexamethylenharnstoff bzw. Thioharnstoff und Formaldehyd



löslich; x nach Molekulargewichtsbestimmung 2 bis 3



unlöslich; Molekulargewicht unbekannt; x nach Analyse 5 bis 7

[21] H. Krässig und G. Greber, *Makromol. Chem. 11* (1953) 231; G. Greber, Diss. 1955, Freiburg i. Br.

[22] W. H. Carothers, *Collected Papers*, New York 1940.

[23] M. Bergmann, *Angew. Chem. 38* (1925) 1141.

[24] Vgl. auch die Stellungnahme von E. Fischer zur Konstitution der Proteine: E. Fischer, *Ber. dtsch. chem. Ges. 46* (1913) 3288.

III

Trotz der im vorigen Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse existiert eine große Reihe vollsynthetischer makromolekularer Produkte und makromolekularer Naturprodukte. Der Beweis für die Existenz derselben ist, wie im ersten Abschnitt schon kurz angeführt, durch das Studium von polymerhomologen Reihen und vor allem durch polymeranaloge Umsetzungen nach den klassischen Methoden der organischen Chemie geführt worden. Für die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen ist so der makromolekulare Bau gesichert (Tab. 8).

Tab. 8. Einteilung der makromolekularen Stoffe

I. Naturstoffe:		
1. Kohlenwasserstoffe:	Kautschuk, Guttapercha, Balata	
2. Polysaccharide:	Cellulose, Amylose, Amylopektin, Glykogene, Mannane, Pektine, Polyuronsäuren, Chitine	
3. Polynukleotide (Nukleinsäuren)		
4. Proteine und Enzyme		
5. Lignine und Gerbstoffe (Übergang von den niedermolekularen zu den makromolekularen Stoffen)		
II. Umwandlungsprodukte von Naturstoffen:		
vulkanisierter Kautschuk, Zellwolle, Cellophan, Cellulosenitrat, Leder, Lanital, Galalith usw.		
III. Synthetische Stoffe:	Kunststoffe (Polyplaste), entstanden durch:	
Polymerisation:	Buna, Polystyrol, Polymethacrylester;	
Polykondensation:	Bakelit, Nylon, Perlon, Terylen	
Polyaddition:	Polyurethan	

Eine Reihe von makromolekularen Produkten enthalten Makromoleküle überraschender Größe, in denen Tausende von Grundmolekülen zu langen Ketten- oder Kugelmolekülen nach den Gesetzen der KEKULÉschen Strukturlehre gebunden sind. Wenn auch jetzt nachgewiesen ist, daß die Kolloidteilchen in diesen Lösungen Makromoleküle sind, so ist doch die genaue Konstitution der makromolekularen Natur- und vollsynthetischen Produkte noch recht wenig bekannt. Wenn an die Konstitutionsaufklärung die strengen Maßstäbe angelegt werden, die ein Forscher auf dem Gebiet der niedermolekularen Chemie an seine Verbindungen stellt, so läßt sich von allen makromolekularen Naturprodukten, im Gegensatz zu den meisten niedermolekularen Naturprodukten, weder das Molekulargewicht genau angeben, noch ist ihre Konstitution in allen Einzelheiten bekannt, da eine übersichtliche schrittweise Synthese dieser Naturprodukte bis jetzt nicht durchgeführt werden kann. Das bestuntersuchte makromolekulare Naturprodukt, das Kettenmolekül der Cellulose, kann z. B. nach G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN[25] nach je 500 Glucoseresten anders-

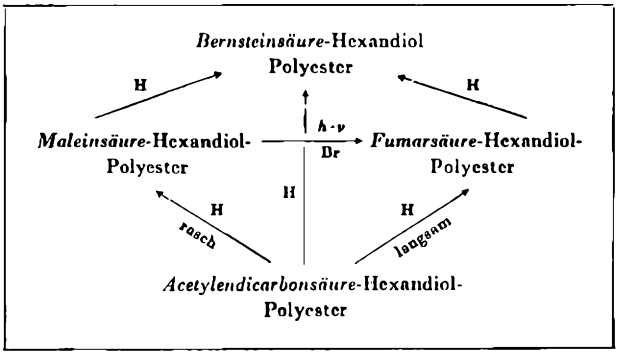
[25] G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, *Z. physik. Chem.* (B) *52* (1942) 23.

artige, schneller spaltende Gruppen in der Kette enthalten, ein Ergebnis, das bei seiner Bedeutung heute vielfach diskutiert wird.

Bei der Konstitutionsaufklärung von vollsynthetischen makromolekularen Verbindungen besteht der Vorteil, daß dieselben aus Grundmolekülen bekannter Konstitution hergestellt werden können. Bei der Kettenpolymerisation bilden sich nach neuen Untersuchungen von MELVILLE[26] vielfach langgestreckte Moleküle mit Seitenketten dadurch, daß Radikale den gebildeten Kettenmolekülen oder Makroradikalen Wasserstoffatome entreißen, wodurch Anlaß zu Verzweigungen gegeben ist. Die von der Technik beobachteten Unterschiede bei der Verarbeitung von Polyvinylchloriden gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades dürften auf solche Verschiedenheiten in der Konstitution zurückzuführen sein.

Lediglich bei den von CAROTHERS[22] untersuchten Polykondensationsprodukten können solche unübersichtlichen Nebenreaktionen vermieden werden. So ist der Aufbau der Polykondensate vielfach auch in bezug auf die Endgruppen genau bekannt. CAROTHERS erhielt allerdings bei seinen Arbeiten nur Polyester und Polyamide bis zu einem Molekulargewicht von 30000, und diese Produkte hatten infolge der hohen Kondensationstemperatur sekundäre Verkrackungen erlitten. Darum ist es wertvoll, daß H. BATZER und Mitarbeiter[27] im Freiburger Laboratorium unter schonenden Versuchsbedingungen mit geeigneten Katalysatoren Polyester genau bekannter Konstitution von einem Molekulargewicht von 100000 und mehr erhalten haben. Dies wird dadurch bewiesen, daß bei der Kondensation von Maleinsäure, Fumarsäure und Acetylendicarbonsäure mit Hexandiol Polyester entstehen, die nach der Hydrierung Bernsteinsäurehexandiolpolyester liefern, die die gleichen Eigenschaften haben wie die aus Bernsteinsäure und Hexandiol direkt gewonnenen Produkte.

Tab. 9. Polymeranaloge Umsetzungen an ungesättigten Polyestern (nach H. BATZER)



[26] H. W. MELVILLE, G. M. GUZMAN und I. C. BEVINGTON, *Nature 170* (1952) 1026; dieselben, *Proc. Roy. Soc. 221* (1951) 437, 453.

[27] H. BATZER, *Makromol. Chem. 5* (1950) 5; ders. und B. MOHR, *Makromol. Chem. 8* (1952) 217; ders. und G. WEISSENBERGER, ebenda *12* (1954) 1; ders. und G. FRITZ, ebenda *14* (1954) 179; F. LOMBARD, ebenda *8* (1952) 187; H. BATZER, *Angew. Chem. 66* (1954) 513.

Natürlich sind diese Produkte polymolekular, aber durch sorgfältige Fraktionierung lassen sich hier Fraktionen von Polyestern gewinnen, die aus einem Gemisch von Polyestern nicht sehr verschiedenen Molekulargewichts bestehen. Derartig gut fraktionierte Polyester sollten zur Überprüfung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Molekulargewichte, z. B. nach der osmotischen, der Lichtstreuungs- und viskosimetrischen Methode, herangezogen werden, um die Genauigkeit der einzelnen Methoden kennenzulernen. Bei sorgfältig hergestellten Fraktionen sollten die Unterschiede zwischen Gewichts- und Zahlenmittel verschwinden. Ferner bieten diese ein geeignetes Ausgangsmaterial zum Studium der Änderungen der physikalischen Eigenschaften der festen Stoffe mit dem Durchschnittspolymerisationsgrad. Bei Polyestern bekannter Konstitution sollten reproduzierbare Resultate erhalten werden, die bei den eigentlichen Polymerisationsprodukten, wie den Polystyrolen, die in den letzten Jahren vielfach als Untersuchungsobjekt benutzt wurden, nicht in dem Maße erwartet werden können, da die genaue Konstitution der Polystyrole noch nicht feststeht.

Trotz der großen Fortschritte der makromolekularen Chemie in Wissenschaft und Technik ist also die Konstitutionsaufklärung der meisten makromolekularen Naturprodukte und vieler vollsynthetischer makromolekularer Stoffe noch in den Anfängen; da infolge der Größe der Makromoleküle die genaue Konstitutionsaufklärung der Ausarbeitung weiterer neuer Methoden bedarf, stehen Wissenschaft und Technik vor mannigfaltigen und bedeutenden Aufgaben.

Sur l'établissement des trajectoires de distillation des mélanges binaires
La distillation des mélanges d'eau et d'acide nitrique

Par R. Flatt

Professeur de chimie minérale et analytique à l'Université de Lausanne

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'eau et d'acide nitrique ne contenant que peu de HNO_3 et qu'on recueille le distillat par fractions successives, on fait la constatation suivante:

La première fraction ne renferme qu'un faible pourcentage de HNO_3, mais au fur et à mesure que la distillation progresse, la teneur relative en HNO_3 augmente d'une fraction à l'autre. Puisque cette distillation élimine, sous forme de vapeur, essentiellement de l'eau et seulement peu de HNO_3, la teneur relative en HNO_3 du résidu de distillation augmente continuellement.

La composition du résidu de distillation dépend, d'une part, de la composition du mélange initial de $HNO_3 + H_2O$, d'autre part, de la quantité de matière distillée. Nous nous demandons s'il est possible de construire des diagrammes qui permettent d'établir, pour un mélange de $HNO_3 + H_2O$ donné et une quantité donnée de distillat recueilli, la composition du résidu de distillation et la teneur en HNO_3 de l'ensemble des distillats.

On trouve dans la littérature[1] des renseignements se rapportant à l'équilibre vapeur-liquide du système binaire H_2O–HNO_3 pour la température à laquelle la tension de vapeur de la phase liquide atteint 1 atmosphère (donc pour la température d'ébullition à pression atmosphérique). La courbe de la fig. 1 indique la composition de la vapeur (b % HNO_3) en fonction de la composition de la phase liquide (a % HNO_3). On voit, p. ex., qu'un acide nitrique à 38,5 % émet, à l'ébullition, une vapeur composée de 10 % HNO_3 et 90 % H_2O, tandis que l'acide nitrique à 46,6 % donne une vapeur à 20 % HNO_3 + 80 % H_2O. L'acide nitrique à 68 % produit une vapeur contenant également 68 % HNO_3 (azéotrope).

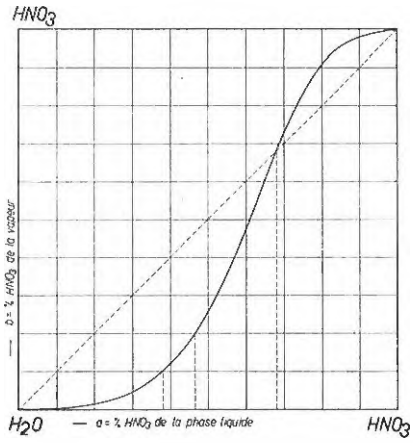


Fig. 1. Système H_2O–HNO_3
Equilibre liquide-vapeur à la température d'ébullition

Pour pouvoir résoudre le problème posé, c'est-à-dire indiquer la composition du résidu et du distillat d'une

[1] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Stickstoff*, p. 981 (1936).

distillation exécutée dans des conditions déterminées, il faut construire, dans un diagramme particulier, la «trajectoire de distillation» du mélange donné. Cette trajectoire est la courbe suivie par le point figuratif de la phase liquide pendant la distillation.

Nous admettons, pour la présente étude, que la vapeur formée soit séparée intégralement de la phase liquide, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de reflux de condensat dans le récipient contenant le liquide à distiller.

Lors d'une distillation, la phase liquide («résidu de distillation») est caractérisée par trois valeurs :

1° la quantité de résidu, soit x kg,

2° la teneur en HNO_3 du résidu, soit a % HNO_3,

3° la composition de la vapeur en équilibre avec ce résidu, soit b % HNO_3.

La valeur b ne dépend que de la composition du liquide, c'est-à-dire de a. La fig. 1 fournit pour une valeur donnée de a_i la valeur correspondante de b_i (b_i sera la «cote» du résidu de distillation contenant a_i % HNO_3).

Pour la construction des trajectoires de distillation, nous choisissons un diagramme avec les axes de coordonnées suivants :

axe horizontal: $u = \frac{1}{x} = \frac{1}{\text{quantité de résidu de distillation}}$

axe vertical: a = % HNO_3 du résidu de distillation.

En outre, nous portons sur un axe vertical auxiliaire passant par l'origine des coordonnées ($u = 0$) «les cotes» des résidus de distillation (voir fig. 2).

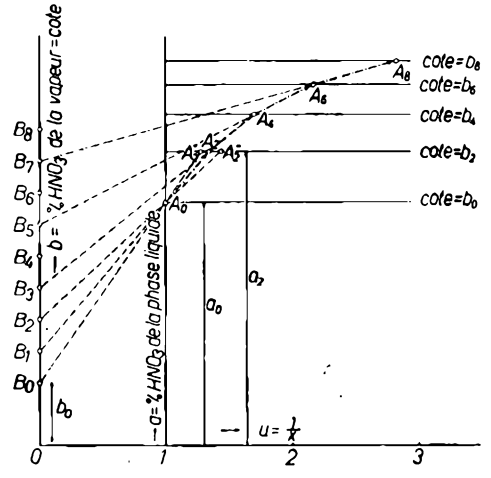


Fig. 2. Construction des trajectoires de distillation

Admettons qu'on dispose, au début, de 1 kg d'un mélange d'eau et d'acide nitrique à a_0 % HNO_3. Son point figuratif sera A_0 (fig. 2). La vapeur en équilibre avec le liquide A_0 contient b_0 % HNO_3 ; elle est représentée par le point B_0 sur l'axe auxiliaire.

Au moment où le liquide A_0 commence à bouillir, il s'élimine une certaine quantité de vapeur de la composition B_0. Le point figuratif du résidu de distillation quitte le point A_0

1° vers la droite, parce que son poids (x) diminue (donc $u = \frac{1}{x}$ augmente),

2° vers le haut, parce que la teneur relative en HNO_3 (a) augmente (voir p. 232).

Il s'agit d'établir la direction dans laquelle le point figuratif du résidu se déplace en quittant le point A_0.

Puisque 1 kg de mélange initial à a_0 % HNO_3 produit

x kg de résidu à a_x % HNO_3 et
$(1-x)$ kg de distillat à b_0 % HNO_3,

on obtient pour la composition du résidu de distillation :

$$\%\,HNO_3 \text{ dans le résidu} = a_x = \frac{1 \cdot \frac{a_0}{100} - (1-x) \cdot \frac{b_0}{100}}{x} \cdot 100$$

d'où l'on tire

$$a_x = (a_0 - b_0) \cdot \frac{1}{x} + b_0 = (a_0 - b_0) \cdot u + b_0.$$

a_x est donc une fonction linéaire de u. On conclut que, par l'élimination d'un distillat à b_0 % HNO_3, le point figuratif du résidu de distillation se déplace sur une droite qui est représentée par l'équation

$$a = (a_0 - b_0) \cdot u + b_0.$$

Cette droite passe par les points A_0 ($u = 1$; $a = a_0$) et B_0 ($u = 0$; $a = b_0$) de la fig. 2.

Au fur et à mesure que la distillation progresse, la teneur en HNO_3 du résidu augmente. Admettons que, pour obtenir la première fraction, on arrête la distillation au moment où le résidu atteint le niveau de la cote b_2 ; l'ordonnée est alors a_2. Si le distillat contenait effectivement b_0 % HNO_3, le point figuratif du résidu serait A_2'. En réalité, la teneur en HNO_3 du distillat sera un peu plus élevée, car l'augmentation du % HNO_3 dans la phase liquide entraîne une augmentation de la teneur en HNO_3 de la vapeur.

Si, pendant la distillation de la première fraction, la teneur en HNO_3 de la vapeur avait été constamment b_2 % HNO_3, le point figuratif du résidu aurait suivi une droite qui passe par les points A_0 et B_2. Il atteindrait le niveau de la cote b_2 au point A_2'' (voir fig. 2).

Etant donné qu'au début de la distillation la vapeur contient b_0 % HNO_3 et que, à la fin de la distillation (lorsque la première fraction est prélevée), la teneur en HNO_3 de la vapeur s'est accrue à b_2 % HNO_3, on conclut que cette première fraction présente une teneur en HNO_3 (b_1) supérieure à b_0 et inférieure à b_2.

Au cas où les deux niveaux correspondant aux cotes b_0 et b_2 sont suffisamment rapprochés, on peut admettre, avec une précision suffisante :

$$b_1 = \frac{b_0 + b_2}{2}.$$

Pour trouver le point figuratif du résidu, lorsque ce dernier a atteint la cote b_2, on trace une droite par B_1 (au milieu du segment $B_0 B_2$) et par le point figuratif du

liquide inital (A_0) et on établit son point d'intersection avec la ligne horizontale de la cote b_2 (point A_2, fig. 2).

Pour obtenir la deuxième fraction de distillat, nous admettons qu'on part du point A_2 (résidu de distillation après prélèvement de la première fraction) et qu'on poursuive la distillation jusqu'à la cote b_4, c'est-à-dire jusqu'à ce que la teneur en HNO_3 de la vapeur atteigne b_4 % HNO_3. Puisque, au début, le distillat passe avec b_2 % HNO_3 et, à la fin, avec b_4 % HNO_3, la composition moyenne de la deuxième fraction sera sensiblement

$$b_3 = \frac{b_2 + b_4}{2}.$$

Lorsqu'on sépare du résidu A_2 (x_2 kg à a_2 % HNO_3), par distillation, un mélange d'eau et d'acide nitrique à b_3 % HNO_3, le point figuratif du résidu passe de A_2 à A_4. Ce résidu pèsera x_4 kg et contiendra a_4 % HNO_3. On trouve la trajectoire de la façon suivante.

Le bilan de l'acide nitrique sera, pour la distillation de la deuxième fraction,

$$\underset{\text{kg } HNO_3 \text{ dans le résidu } A_2}{x_2 \cdot \frac{a_2}{100}} = \underset{\text{kg } HNO_3 \text{ dans le résidu } A_4}{x_4 \cdot \frac{a_4}{100}} + \underset{\text{kg } HNO_3 \text{ dans le distillat}}{(x_2 - x_4) \cdot \frac{b_3}{100}},$$

d'où l'on déduit

$$a_4 = \frac{x_2\,(a_2 - b_3)}{x_4} + b_3 = \frac{(a_2 - b_3)}{u_2} \cdot u_4 + b_3.$$

Le point A_4 se trouve sur la droite

$$a = \frac{a_2 - b_3}{u_2} \cdot u + b_3,$$

qui passe par les points A_2 ($u = u_2$; $a = a_2$) et B_3 ($u = 0$; $a = b_3$). On obtient donc le point figuratif du résidu A_4 en établissant l'intersection de cette droite avec l'horizontale correspondant à la cote b_4 (voir fig. 2).

Selon ce même procédé, on construira les trajectoires pour la distillation des fractions suivantes (A_6 = intersection de la droite B_5A_4 avec la ligne de cote b_6, etc.). La trajectoire effective que suit le résidu au cours de la distillation est la courbe qui passe par les divers points de repère A_0, A_2, A_4, etc.

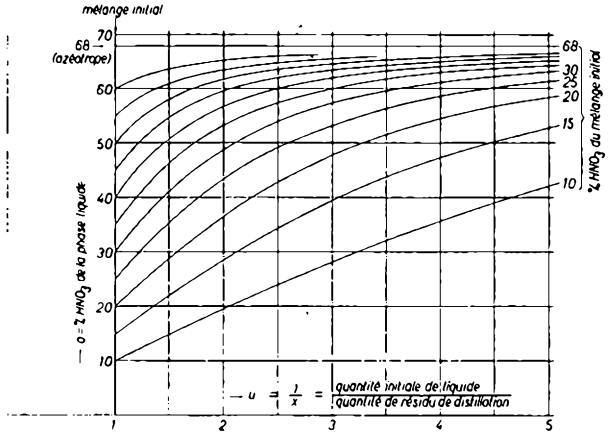


Fig. 3. Trajectoires de distillation des mélanges binaires de H_2O + HNO_3

Tableau I

Système binaire HNO_3–H_2O

Equilibre vapeur–liquide à la température d'ébullition

Phase liquide % HNO_3	Vapeur % HNO_3	Phase liquide % HNO_3	Vapeur % HNO_3
10,0	0,2	54,4	34
15,0	0,5	55,3	36
20,0	1,2	56,2	38
24,0	2	57,0	40
29,6	4	57,9	42
33,2	6	58,7	44
36,0	8	59,4	46
38,5	10	60,2	48
40,5	12	61,0	50
42,2	14	61,7	52
43,8	16	62,5	54
45,3	18	63,3	56
46,6	20	64,1	58
47,9	22	64,9	60
49,1	24	65,7	62
50,3	26	66,5	64
51,4	28	67,3	66
52,5	30	68,0	68
53,5	32		

Dans la fig. 3, nous avons établi les trajectoires de distillation pour des mélanges d'eau et d'acide nitrique à 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 et 60 % HNO_3. Afin d'atteindre une grande précision, nous avons admis, pour chaque fraction, un changement de cote de deux unités seulement (p.ex. teneur en HNO_3 de la vapeur au début 20 %, à la fin 22 %, donc composition moyenne de la fraction 21 % HNO_3). Pour ces constructions, nous nous sommes servis des valeurs numériques consignées dans le tableau I. Elles ont été déduites, par interpolation, des résultats expérimentaux obtenus par J. Bonnet[2].

A l'aide du diagramme de la fig. 3, on peut résoudre de nombreux problèmes se rapportant à la distillation sans reflux des mélanges d'eau et d'acide nitrique. Les exemples suivants illustrent la manière de se servir de ce diagramme.

Premier exemple

On soumet à la distillation 1 kg d'acide nitrique à 25 % et on arrête l'opération après avoir recueilli 0,6 kg de distillat. On doit établir la composition du résidu et du distillat.

A cet effet, on utilise la trajectoire de distillation qui commence à l'ordonnée de 25 (fig. 3 et fig. 4). Puisque le résidu de distillation A_n pèse 0,4 kg, l'abscisse de son point figuratif sera

$$u_n = \frac{1}{x} = \frac{1}{0,4} = 2,5.$$

[2] J. Bonnet, *Contribution à l'étude du système quaternaire* Cu^{++}–H^+–NO_3^-–PO_4^{---}–H_2O. *Equilibre entre les phases liquides et gazeuses à la température d'ébullition*, Thèse, Lausanne 1954.

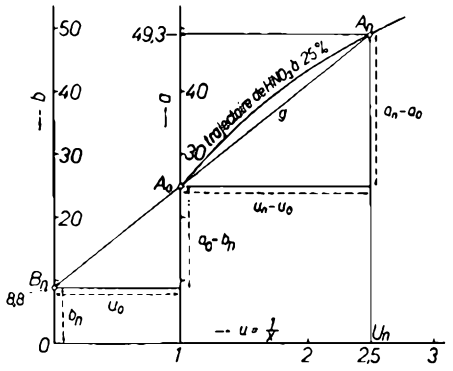


Fig. 4

Au moyen du diagramme, on établit la valeur numérique de l'ordonnée du point A_n ; on trouve

composition du résidu A_n : $a_n = \underline{49{,}3\ \%\ HNO_3}$.

La composition du distillat (b_n) se calcule par le bilan de l'acide nitrique

$$\frac{1}{u_0} \cdot \frac{a_0}{100} = \frac{1}{u_n} \cdot \frac{a_n}{100} + \left(\frac{1}{u_0} - \frac{1}{u_n}\right) \cdot \frac{b_n}{100},$$

kg HNO_3 dans le mélange initial — kg HNO_3 dans le résidu — kg HNO_3 dans le distillat

d'où l'on tire

$$b_n = \frac{a_0 \cdot u_n - a_n \cdot u_0}{u_n - u_0},$$

ce qui donne, pour l'exemple numérique ci-dessus :

$$b_n = \frac{25 \cdot 2{,}5 - 49{,}3 \cdot 1}{2{,}5 - 1} = \underline{8{,}8\ \%\ HNO_3}.$$

On peut obtenir cette valeur b_n par une construction géométrique très simple. On trace une droite g par A_0 et A_n ; son intersection B_n avec la verticale passant par l'origine O des axes de coordonnées fournit le segment OB_n qui est égal à la valeur b_n cherchée. En effet, on déduit directement de la fig. 4 la relation

$$\frac{a_0 - b_n}{u_0} = \frac{a_n - a_0}{u_n - u_0},$$

qui conduit à la même valeur pour b_n que le bilan du HNO_3 ci-dessus.

Deuxième exemple

Combien de distillat faut-il recueillir pour que 1 kg d'acide nitrique à 35 % donne un résidu renfermant 60 % HNO_3 ?

Pour résoudre ce problème, il faut utiliser la trajectoire de distillation de la fig. 3 qui part de l'ordonnée de 35 % HNO_3. Cette trajectoire atteint le niveau de $a_n = 60$ % au point A_n pour lequel la fig. 3 fournit l'abscisse de

$$u_n = 2{,}96,$$

ce qui correspond à

$$x = \frac{1}{u_n} = \frac{1}{2{,}96} = \underline{0{,}338\ \text{kg de résidu à 60 \% } HNO_3}.$$

Il y aura donc

$1 - 0{,}338 = \underline{0{,}662\ \text{kg de distillat,}}$

qui contient

$$0{,}35 - 0{,}338 \cdot 0{,}6 = 0{,}147\ \text{kg } HNO_3,$$

soit

$$\frac{0{,}147}{0{,}662} \cdot 100 = \underline{22{,}2\ \%\ HNO_3}.$$

La fig. 5 montre la manière d'utiliser le diagramme pour résoudre ce problème.

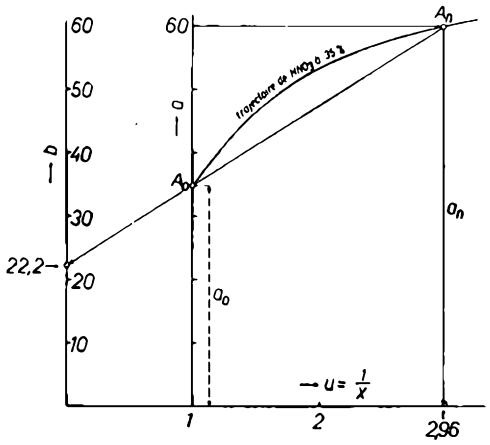


Fig. 5

Troisième exemple

On dispose de 1 kg d'acide nitrique à a_0 % HNO_3. On désire distiller jusqu'à ce que le résidu ne renferme plus que p kg HNO_3. Combien de distillat doit-on recueillir à cet effet ?

La distillation produira

x kg de résidu à a_n % HNO_3,

qui doit contenir p kg HNO_3, donc

$$x \cdot \frac{a_n}{100} = p.$$

Puisque

$$u_n = \frac{1}{x},$$

on trouve

$$\frac{a_n}{u_n} = 100 \cdot p = \operatorname{tg} \alpha = \text{const.}$$

Cette relation indique que le point figuratif de tout mélange d'eau et d'acide nitrique renfermant p kg HNO_3

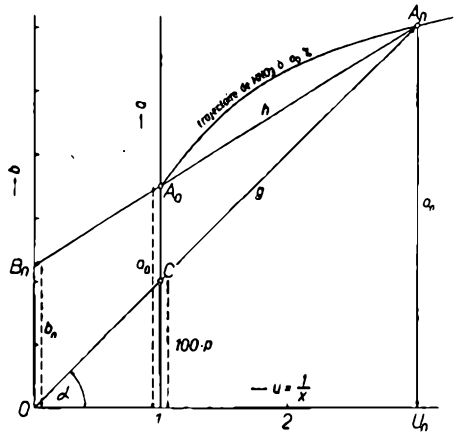


Fig. 6

se trouve sur une droite g qui passe par l'origine O des axes de coordonnées et qui, à l'abscisse de $u = 1$, atteint la valeur de $100 \cdot p$ (point C de la fig. 6).

Le mélange initial est représenté par le point A_0 (coordonnées : $u = \frac{1}{x} = 1$; $a = a_0$). Pendant la distillation, le point figuratif du résidu suit la trajectoire de distillation issue de A_0. L'intersection de cette trajectoire avec la droite g (point A_n) est le point figuratif du résidu à la fin de la distillation. Ses coordonnées fournissent les valeurs de u_n (donc aussi de x) et de a_n.

La quantité de distillat sera $(1 - x)$ kg. Sa composition s'obtient à l'aide de la droite h passant par A_0 et A_n. L'intersection B_n de cette droite avec la verticale par O donne la valeur de b_n, c'est-à-dire le % HNO_3 du distillat.

Les valeurs qu'on déduit du diagramme de la fig. 3 concordent bien avec les résultats expérimentaux obtenus par distillation de mélanges de $HNO_3 + H_2O$. Nous avons utilisé un appareil de distillation construit de façon telle que tout reflux de condensat était exclu.

Par exemple, nous avons soumis à la distillation 400 g d'acide nitrique à 20,0 %. On a retiré un résidu de distillation de 103,3 g contenant 56,0 g HNO_3. Le résidu était donc de l'acide nitrique à 54,2 %.

Le poids du résidu représente 25,8 % du poids du mélange initial ; on en déduit :

$$u_n = \frac{100}{25{,}8} = 3{,}87.$$

La trajectoire de distillation pour HNO_3 à 20 % possède à l'abscisse de $u = 3{,}87$ une ordonné de

$$a_n = \underline{54{,}0\ \%}$$

en bonne concordance avec la valeur de 54,2 % obtenue expérimentalement par distillation.

La méthode décrite ci-dessus pour l'établissement des trajectoires de distillation s'applique à tout autre système binaire composé de deux liquides volatils et miscibles en toutes proportions. Comme dans le cas du système HNO_3–H_2O, il suffit de connaître l'équilibre liquide-vapeur du système. Il faut donc disposer du diagramme, semblable à la fig. 1, qui indique la composition de la vapeur en fonction de la composition de la phase liquide à la température d'ébullition.

Dans la fig. 7, nous avons réuni trois diagrammes, à l'aide desquels on peut résoudre des problèmes concernant les quantités et la composition des résidus et des distillats.

Le diagramme I (abscisse : composition de la vapeur ; ordonnée : composition de la phase liquide) permet de reporter directement dans le diagramme II (trajectoires de distillation) les lignes de cotes. Pour construire la trajectoire de distillation du mélange initial A_0, on trace une horizontale par A_0. Elle conduit au point D_0 sur la courbe du diagramme I, puis à la cote b_0 de ce mélange. On choisit, dans le diagramme I, une deuxième

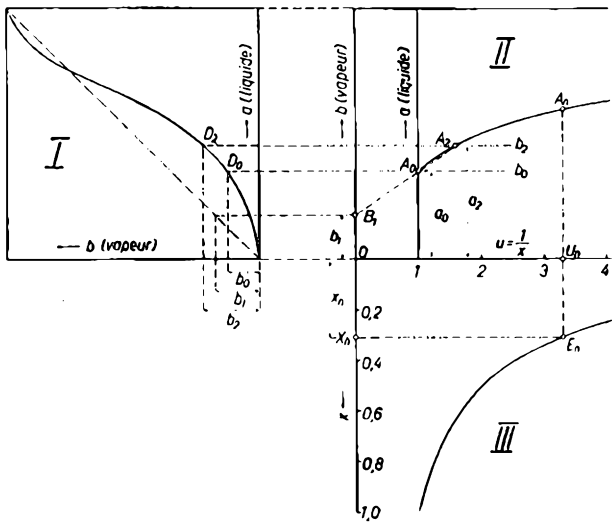


Fig. 7

cote (b_2) ; on en déduit la position du point D_2. L'horizontale par D_2 est, dans le diagramme II, la ligne de cote b_2.

Sur l'axe auxiliaire du diagramme II, on reporte la valeur $b_1 = \frac{b_0 + b_2}{2}$ (point B_1) et on trace la droite B_1A_0, dont l'intersection avec l'horizontale par D_2 est le point figuratif A_2 de la trajectoire de distillation au niveau de la cote b_2.

Par ce même procédé, on construit, dans II, d'autres points (A_4, A_6...) de la trajectoire.

Dans le diagramme III, on a tracé la courbe (hyperbole) de l'équation

$$u = f(x) = \frac{1}{x}.$$

Si l'on veut connaître le poids x_n d'un résidu de distillation A_n, on passe de A_n par une verticale au point E_n sur la courbe du diagramme III. L'horizontale par E_n coupe l'axe de x au point X_n dont l'ordonnée est la valeur x_n cherchée.

Il existe une analogie frappante entre la distillation des mélanges binaires et la formation de cristaux mixtes dans les systèmes ternaires composés d'un solvant et de deux sels de structure semblable.

La fig. 8 indique la composition des cristaux mixtes K (Cl, Br) en fonction de la composition saline des solutions aqueuses de KCl + KBr[3].

Abscisse : $x = \frac{\text{moles KBr}}{\text{moles KBr + moles KCl}} \cdot 100$

dans la phase liquide (solution).

Ordonnée : $y = \frac{\text{moles KBr}}{\text{moles KBr + moles KCl}} \cdot 100$

dans les cristaux mixtes.

[3] R. Flatt et G. Burkhardt, *Helv. Chim. Acta* 27 (1944) 1609.

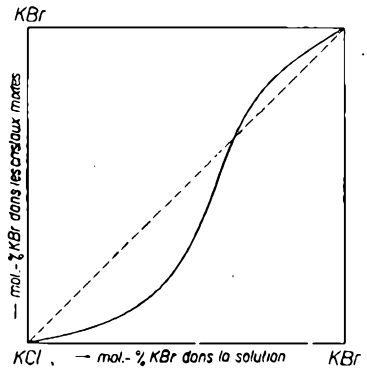


Fig. 8. Système KCl–KBr–H_2O

Composition des cristaux mixtes K (Cl, Br) en fonction de la composition saline des solutions saturées

Lorsqu'on évapore une solution saturée de KCl + KBr, on obtient des cristaux mixtes dont la composition dépend de la composition de la phase liquide. Puisque cette dernière varie au fur et à mesure que la cristallisation progresse, il y a constamment variation de la composition des cristaux qui se forment lorsque la quantité de solvant diminue.

On peut établir des diagrammes pour les trajectoires de cristallisation selon les mêmes principes que nous avons discutés ci-dessus pour la distillation des mélanges binaires. Il sera donc possible de trouver, par une construction géométrique, la composition des phases liquides et solides qu'on doit obtenir quand on provoque, dans une solution initiale donnée, la cristallisation d'une certaine quantité de cristaux mixtes.

Lichtabsorption organischer Farbstoffe

(Neuere Ergebnisse der Elektronengasmethode)

Von Prof. Dr. H. Kuhn

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

Eine Lösung des Problems, die Farbe und andere Eigenschaften organischer Farbstoffe auf Grund quantenmechanischer Überlegungen vorauszusagen, ist notwendigerweise mit großen Schwierigkeiten verknüpft: Alle praktisch interessierenden Farbstoffe besitzen einen sehr komplizierten chemischen Aufbau, und die Farbe wird von kleinen Änderungen in diesem Aufbau stark beeinflußt, ist also von allen strukturellen Einzelheiten des Moleküls in empfindlicher Weise abhängig. Angesichts dieser komplexen Natur des betrachteten Problems besteht kaum Aussicht auf eine Lösung desselben, falls die Betrachtung nicht von sehr stark vereinfachenden Grundannahmen, von einem nur das unbedingt Wesentliche enthaltenden quantenmechanischen Modell des Farbstoffmoleküls ausgeht. Ein solches Modell, das eindimensionale Elektronengasmodell, das seit einigen Jahren zur Deutung der Lichtabsorption einfach gebauter Farbstoffe verwendet wird[1], ist vor kurzem in verschiedener Hinsicht verfeinert worden und kann in der verfeinerten Form auch auf kompliziert gebaute Farbstoffe übertragen werden. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser neueren Arbeiten zusammenfassend dargestellt. Einleitend sei das Modell aber zunächst kurz in seiner einfachsten Form beschrieben.

[1] Zusammenfassende Darstellungen: H. Kuhn, *Chimia* 4 (1950) 203; *Experientia* 9 (1953) 41; J. R. Platt, *Radiation Biology*, Vol. 3: *Biological Effects of Visible Radiation*, McGraw-Hill, im Erscheinen; M. Pestemer und D. Brück, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Auflage, S. 597.

A. Elektron entlang dem Molekülgerüst frei beweglich

1. Molekülgerüst unverzweigt

Betrachten wir ein Molekül, bei welchem sich die Ladungswolke der π-Elektronen einer unverzweigten Kette von Atomen entlang erstreckt, beispielsweise das Ion $O-CH=CH-CH=O^{\ominus}$. Die Elektronengasmethode beruht in ihrer ursprünglichen rohen Form auf der Modellvorstellung, daß sich diese π-Elektronen so verhalten, als ob sie sich allein entlang der Molekülkette und entlang dieser Kette *frei* bewegen könnten. Den π-Elektronen sind demgemäß einfach Sinuswellen zuzuordnen, die einzelnen π-Elektronenzustände entsprechen den stationären Schwingungszuständen einer Saite, die man sich über das Molekülgerüst hingespannt denken kann (Abb. 1). Wie aus der Figur ersichtlich, ist die Wellenlänge λ des n-ten stationären Schwingungszustandes einer solchen Saite (und damit des n-ten Elektronenzustandes) gleich $\frac{2L}{n}$, wobei L die Länge der betrachteten Saite (also die Länge der Zickzackkette des Molekülgerüsts, entlang welcher sich das π-Elektronengas erstreckt) darstellt. Nach der Beziehung von de Broglie ist einem Elektron, das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, das also die kinetische Energie $E = \frac{m}{2}v^2$ besitzt, die Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$ zuzuschreiben (h =

PLANCKsches Wirkungsquantum, m = Masse des Elektrons); für ein Elektron im n-ten der betrachteten Zustände ist also $\Lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{2L}{n}$ oder $v = \frac{h}{m} \cdot \frac{n}{2L}$. Es ist damit die Energie E des Elektrons im n-ten Zustand gleich

$$E = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} \left(\frac{h}{m} \cdot \frac{n}{2L}\right)^2 = \frac{h^2 n^2}{8 m L^2}. \quad (1)$$

In Abb. 1 sind die nach (1) sich ergebenden Energieniveaus der einzelnen Elektronenzustände angedeutet.

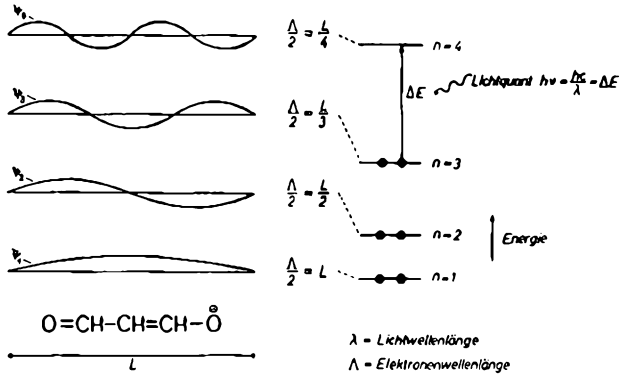


Abb. 1. π-Elektronenzustände und Lichtabsorption bei unverzweigtem mesomerem System

Im Normalzustand des Farbstoffmoleküls werden die untersten Energieniveaus durch je zwei Elektronen besetzt (PAULI-Prinzip). Die Lichtabsorption ist verknüpft mit dem Übergang eines Elektrons aus dem höchsten besetzten in das nächsthöhere Energieniveau. Der Abstand ΔE zwischen diesen beiden Energieniveaus ist mit der Frequenz ν bzw. der Wellenlänge $\lambda = \frac{c}{\nu}$ des Lichts, das absorbiert wird, durch die Beziehung von EINSTEIN und BOHR $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ verknüpft; diese Beziehung gestattet bei bekanntem ΔE die Frequenz oder Wellenlänge, also die Farbe, des absorbierten Lichts anzugeben. Sind N π-Elektronen vorhanden und ist N eine gerade Zahl, so gilt für den höchsten besetzten bzw. den nächsthöheren Zustand $n = \frac{N}{2}$ bzw. $n = \frac{N}{2} + 1$, und es ist nach (1) die Energiedifferenz ΔE zwischen diesen beiden Zuständen gleich

$$\Delta E = \frac{h^2}{8 m L^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2\right] = \frac{h^2 (N+1)}{8 m L^2} \quad (2)$$

und damit die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Farbstoffs gleich

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8 m c}{h} \cdot \frac{L^2}{N+1}. \quad (3)$$

In vorangehenden Arbeiten[1] ist gezeigt worden, daß die Beziehung (3) die Wellenlängen der Maxima der Absorptionsbanden einer größeren Zahl von Farbstoffen näherungsweise zu berechnen gestattet und daß diese Beziehung insbesondere zur quantitativen Deutung einer bekannten empirischen Tatsache führt, der Beobachtung, daß im Falle der symmetrischen Polymethine (Farbstoffe vom Typus $R_2N[-CH=CH-]_j CH=\overset{\oplus}{N}R_2$ oder $O=CH[-CH=CH]_j-CH=CH-\overset{\ominus}{O}$) bei Verlängerung der Kette um eine –CH=CH-Gruppe ganz allgemein eine Verschiebung der Absorptionsbande um fast genau 100 mμ nach längeren Wellen eintritt.

2. *Molekülgerüst verzweigt*

a) *Verzweigte Saite als Modell zur Beschreibung des Verhaltens der π-Elektronen*

Eine Komplikation tritt auf, sobald das Molekülgerüst verzweigt, die Ladungswolke der π-Elektronen also über mehrere Äste des Moleküls ausgebreitet ist, ein Fall, der bei fast allen praktisch interessierenden Farbstoffen verwirklicht ist.

Ähnlich wie in Abschnitt 1 kann offenbar modellmäßig angenommen werden, daß sich entlang jedem Ast des verzweigten Systems eindimensionale sinusförmige Elektronenwellen ausbilden (Abb. 2), daß also die Wellenfunktion ψ beispielsweise entlang der k-ten Verzweigung durch die Beziehung

$$\psi = B_k \sin\left(\frac{2\pi}{\Lambda} s_k + \varphi_k\right) \quad (4)$$

gegeben ist, wobei s_k die Koordinate ist, welche die Fortschreitungsrichtung entlang der k-ten Verzweigung charakterisiert, B_k und φ_k Konstanten sind und Λ wiederum die Elektronenwellenlänge bedeutet. Die Sinuswellenzüge, die sich entlang jedes Zweiges einstellen, treffen an den Verzweigungspunkten (Punkte P und Q, Abb. 2) zusammen, und es fragt sich, welche Grenzbedingung an diesen Punkten gelten muß. Die Wellenzüge, die sich etwa entlang der drei Zweige s_1, s_2 und s_3 (Abb. 2) einstellen, müssen im Verzweigungspunkt P stetig ineinander übergehen. Ferner müssen die Steigungen der drei Wellenlinien, also die Differentialquotienten $\frac{d\psi}{ds_1}$, $\frac{d\psi}{ds_2}$, $\frac{d\psi}{ds_3}$ am Verzweigungspunkt einer gewissen Bedingung genügen. Wir haben früher angenommen[2], daß diese Bedingung durch die Beziehung

$$\frac{d\psi}{ds_1} + \frac{d\psi}{ds_2} + \frac{d\psi}{ds_3} = 0 \text{ (Verzweigungspunkt } P) \quad (5)$$

gegeben sei, und werden im folgenden Abschnitt näher auseinandersetzen, wieweit diese Annahme gerechtfertigt ist. Diese Verzweigungsbedingungen und die Bedingung, daß an jedem Kettenende die Wellenfunktion gleich null ist, sind gleichzeitig nur bei ganz bestimmten Wellenlängen Λ und demnach nur bei ganz bestimmten Werten der Energie $E = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} \left(\frac{h}{m\Lambda}\right)^2$ erfüllt. Diese Werte lassen sich durch Auflösen der erwähnten

[2] H. KUHN, *Helv. Chim. Acta 32* (1949) 2247.

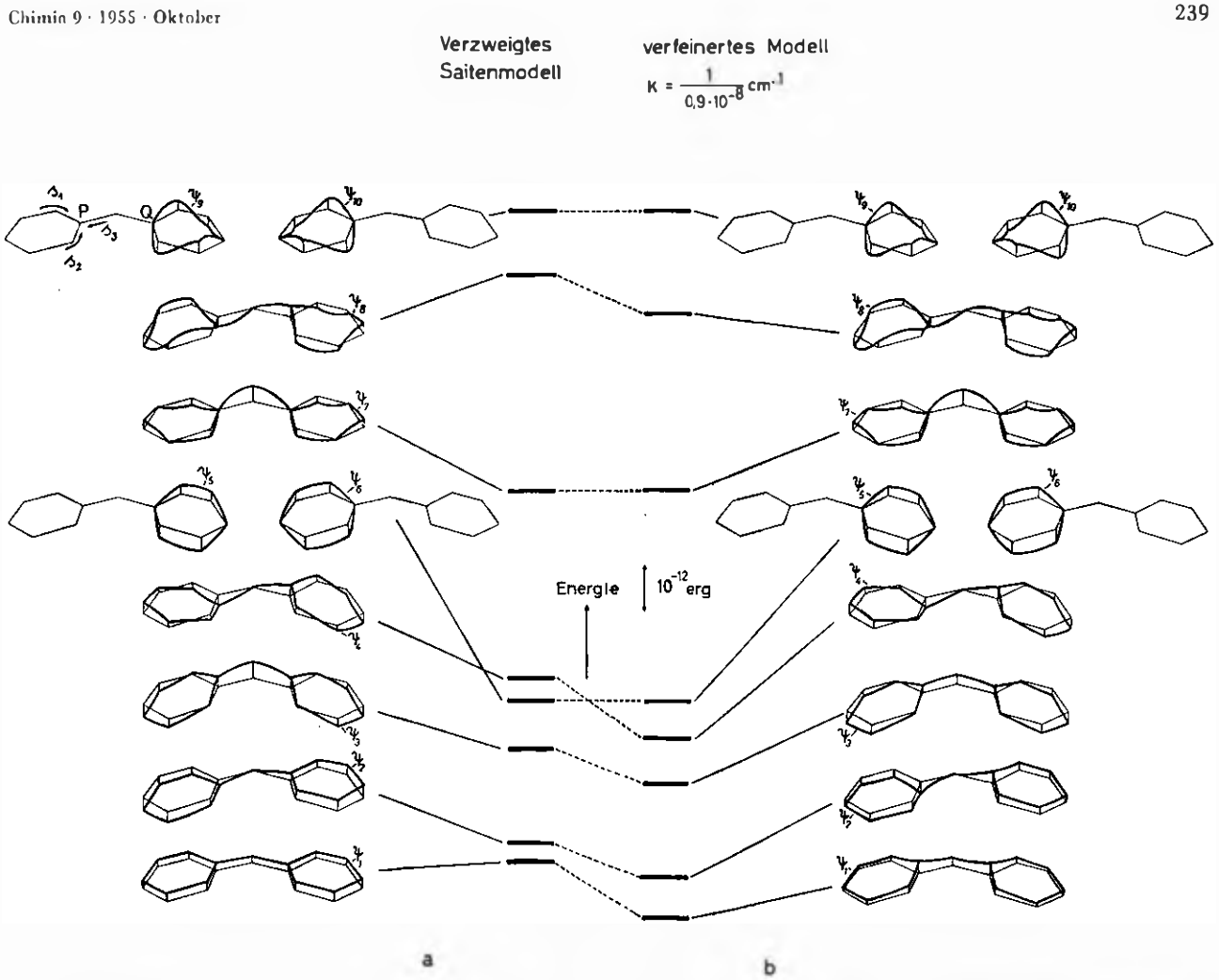


Abb. 2. **Wellenfunktionen und Energieniveaus der π-Elektronen bei verzweigtem mesomerem System. Beispiel: Diphenylmethylkation:**

a) bei Zugrundelegung der ungenauen Verzweigungsbedingung (5)
b) bei Zugrundelegung der verfeinerten Verzweigungsbedingung (6)

Bedingungsgleichungen leicht bestimmen. Ebenso können dadurch die zugehörigen Wellenfunktionen (d. h. die Werte der Konstanten B_k und φ_k, Gleichung [4]) festgelegt werden bis auf einen zunächst nicht näher interessierenden beliebigen Faktor, um den alle B_k-Werte noch gleichzeitig vergrößert oder verkleinert werden können. Das am Beispiel des Diphenylmethylkations erhaltene Ergebnis ist in Abb. 2a angedeutet. Soweit die erwähnten Modellvorstellungen zutreffen, verhalten sich die π-Elektronen wie verzweigte Saiten, d. h. jedem Elektronenzustand ist ein stationärer Schwingungszustand einer Saite zuzuordnen, die dem Molekülgerüst entsprechend verzweigt ist. Das bis zu dieser Näherung geführte Elektronengasmodell wurde daher als das verzweigte Saitenmodell bezeichnet.



Abb. 3. **Orthogonalitätsrelation: Summe der karierten Flächen gleich Summe der schraffierten Flächen**

b) Verfeinertes eindimensionales Elektronengasmodell

a) Verallgemeinerung der Verzweigungsbedingung

Es zeigt sich, daß man an der für rohe Betrachtungen gut brauchbaren Verzweigungsbedingung (5) eine gewisse Korrektur anbringen muß, falls eine den wahren Verhältnissen besser entsprechende Form des eindimensionalen Elektronengasmodells, eine nächste Stufe der Verfeinerung der Betrachtungsweise, erreicht werden soll.

Hierzu sei zunächst die Frage aufgeworfen, wie die Verzweigungsbedingung in ihrer allgemeinsten Form beschaffen sein müsse, damit physikalisch als sinnvoll zu betrachtende eindimensionale Elektronenwellen resultieren. Physikalisch sinnvolle Wellenfunktionen müssen orthogonal zueinander stehen, d. h. zwischen je zwei Wellenfunktionen ψ_a und ψ_b muß die Beziehung $\Sigma \int \psi_a \psi_b \, ds_k = 0$ gelten, wobei das Symbol $\int$ die Integration über den Bereich des k-ten Zweiges, das Symbol Σ die Summation über sämtliche Verzweigungen des betrachteten Systems ausdrücken soll. Die Bezie-

hung ist beispielsweise für das Funktionenpaar ψ_2 und ψ_3 (Abb. 2a) erfüllt: Wie man leicht nachweisen kann, ist bei Auftragung des Produkts dieser Funktionen (Abb. 3) die Summe der positiv zu rechnenden schraffierten Flächen gleich der Summe der negativ zu rechnenden karierten Flächen, es ist also $\Sigma \int \psi_2 \psi_3 \, ds_k = 0$. Es läßt sich nun zeigen, daß die Orthogonalitätsrelation der resultierenden eindimensionalen Wellenfunktionen nur dann erfüllt ist, wenn als Verzweigungsbedingung die Beziehung

$$\frac{d\psi}{ds_1} + \frac{d\psi}{ds_2} + \frac{d\psi}{ds_3} = K \cdot \psi \text{ (Verzweigungspunkt } P) \quad (6)$$

zugrunde gelegt wird[3]. Die Konstante K besitzt für alle (den verschiedenen stationären Zuständen zuzuschreibenden) Wellenfunktionen je denselben Wert. Im Spezialfall $K = 0$ geht (6) in (5) über. Diese Festsetzung $K = 0$ wurde zunächst willkürlich getroffen, und es fragt sich nun, welcher Wert der Konstanten K bei Verfeinerung des eindimensionalen Elektronengasmodells zuzuschreiben ist.

β) Festlegung eines Wertes der Konstanten K in Gleichung (6)

Die Beschreibung der Zustände von π-Elektronen durch eindimensionale Elektronenwellen führt zwar zu starken Vereinfachungen, ist aber unvollständig, da die in Wirklichkeit vorhandene räumliche Ausdehnung der π-Elektronenwolken im Bereich der einzelnen Äste unberücksichtigt bleibt.

Jedes π-Elektron wird von den positiv geladenen Atomen, die zur mesomeren Kette aneinandergefügt sind, angezogen. Es befindet sich also in einer Potentialmulde von der Form des mesomeren Systems. Legen wir die das Folgende praktisch nicht beeinflussende vereinfachende Annahme zugrunde, das betrachtete Elektron breite sich nur parallel zur Ebene des Molekülgerüsts aus, so besitzt diese Potentialmulde im Beispiel eines Diphenylmethylkations die in Abb. 8a durch Äquipotentiallinien angedeutete Form. Die Wellenfunktionen und Energiewerte eines Elektrons in einer solchen Potentialmulde lassen sich auf etwas mühsame Weise mit einer unten beschriebenen elektrischen Rechenvorrichtung ermitteln, und man findet, daß sich die Lagen der Energieniveaus merklich von den in Abb. 2a angedeuteten, auf Grund des eindimensionalen Modells mit dem Wert $K = 0$ erhaltenen Lagen unterscheiden. Wird nun aber im eindimensionalen Modell anstelle des willkürlich gewählten Wertes $K = 0$ der Wert $K = \frac{1}{0{,}9 \cdot 10^{-8}}$ zugrunde gelegt, so ergeben sich die in Abb. 2b angedeuteten Lagen der Energieniveaus, die nun, wie sich zeigt, mit den Lagen der Energieniveaus eines Elektrons in der Potentialmulde von Abb. 8a deutlich besser übereinstimmen als die Lagen der Niveaus von Abb. 2a[4].

[3] H. Kuhn, *Z. Elektrochem.* **58** (1954) 219; *J. Chem. Physics* **22** (1954) 2098; *Z. Naturforsch.* **9a** (1954) 989.

[4] H. Kuhn, Walter Huber, H. Dehnert, F. Schäfer und R. Haas, in Vorbereitung.

Der Wert $K = \frac{1}{0{,}9 \cdot 10^{-8}}$ cm^{-1} wurde gewählt, weil damit eine besonders gute Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis des eindimensionalen Elektronengasmodells und der exakten Betrachtung eines Elektrons in der Potentialmulde von Abb. 8a erreicht wird. Bei Übertragung auf Farbstoffe mit andersartig verzweigtem Elektronengas zeigt sich[4], daß bei Zugrundelegung des eindimensionalen Elektronengasmodells und desselben Wertes $K = \frac{1}{0{,}9 \cdot 10^{-8}}$ cm^{-1} ebenfalls fast dasselbe Ergebnis hinsichtlich der Lagen der Energieniveaus der einzelnen Elektronenzustände erhalten wird wie bei der angedeuteten exakten Behandlungsweise. Mit dem Wert $K = \frac{1}{0{,}9 \cdot 10^{-8}}$ cm^{-1} gibt also offenbar das eindimensionale Elektronengasmodell trotz der Einfachheit der zugrunde liegenden Ansätze die in organischen Farbstoffen in Wirklichkeit vorhandenen komplizierten Verhältnisse in guter Näherung wieder.

γ) Berücksichtigung der Störung durch Heteroatome

Meist enthält das Molekülgerüst, über das sich die π-Elektronenwolken erstrecken, an gewissen Stellen Heteroatome. Die gegenüber Kohlenstoff verschiedene Elektronegativität dieser Atome bringt eine Störung der einzelnen π-Elektronenzustände mit sich. Es kann zunächst angenommen werden, daß diese Störung so klein ist, daß sie sich auf die Form der Elektronenwolke nicht auswirkt. Die Wellenfunktion ψ kann also gemäß Abschnitt β (d. h. unter Zugrundelegung der Vorstellung frei entlang dem Molekülgerüst beweglicher π-Elektronen und Vernachlässigung der Tatsache, daß die Heteroatome eine gegenüber Kohlenstoff verschiedene Elektronegativität besitzen) berechnet werden. Durch die gegenüber Kohlenstoff verschiedene Elektronegativität der Heteroatome tritt nun aber eine Verschiebung der einzelnen Energieniveaus auf; die Energie eines Elektronenzustandes, dem gemäß Abschnitt β eine Energie E zuzuordnen wäre, besitzt den Betrag $E + \varepsilon$. Nach der wellenmechanischen Störungstheorie setzt sich die Verschiebung ε eines gegebenen Elektronenzustandes additiv aus Verschiebungsanteilen ε_i jedes einzelnen Heteroatoms zusammen, $\varepsilon = \Sigma \varepsilon_i$; die durch ein herausgegriffenes Heteroatom (das i-te Heteroatom) hervorgebrachte Verschiebung ist näherungsweise gleich

$$\varepsilon_i = -A_i \cdot \psi^2. \text{ (Heteroatom Nr. } i). \quad (7)$$

Darin stellt A_i eine für das Heteroatom charakteristische Konstante dar, die um so größer ist, je größer die Elektronegativität des Heteroatoms gegenüber Kohlenstoff ist[5]. Ferner ist ψ die normierte eindimensionale

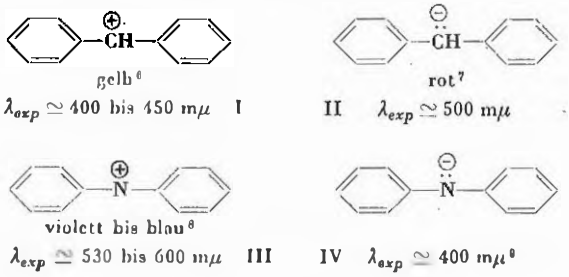
[5] Insbesondere ist $A_{-\mathrm{N}=} = 4{,}6 \cdot 10^{-20}$ erg cm; $A_{-\overset{\oplus}{\mathrm{N}}\mathrm{H}=} = 6{,}3 \cdot 10^{-20}$ erg cm (H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **34** [1951] 2371; die in jener Arbeit eingeführte Größe $[V_1 a]_i$ ist gleich $A_i/2$); $A_{-\mathrm{O}-} = 10{,}4 \cdot 10^{-20}$ erg cm (Wernhard Huber, H. Kuhn und Walter Huber, *Helv. Chim. Acta* **36** [1953] 1597).

Wellenfunktion an der Stelle des betrachteten Heteroatoms, d. h. die gemäß Abschnitt β berechnete Wellenfunktion, in welcher nun aber der in Abschnitt α genannte Faktor, um den alle B_k-Werte gleichzeitig vergrößert oder verkleinert werden können, durch die Normierungsbedingung $\Sigma\int \psi^2 ds_k = 1$ festgelegt ist.

Die Aussage (7) ist sofort einleuchtend: Besitzt die Elektronenwelle an der Stelle des betrachteten Heteroatoms einen Knoten, ist also $\psi = 0$, so ist nach (7) auch $\varepsilon_i = 0$: Der Elektronenzustand wird durch das Heteroatom nicht gestört, das Elektron hält sich am Wellenknoten, also am betrachteten Heteroatom, nicht auf (die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist proportional ψ^2), daher übt das Heteroatom auf den betrachteten Elektronenzustand auch keinen störenden Einfluß aus. Befindet sich am Heteroatom ein Bauch der Elektronenwelle, ist also ψ groß, so ist nach (7) ε_i groß (negativ im Falle eines elektronegativen Atoms): Das Elektron hält sich häufig am Heteroatom auf, dessen störender Einfluß kommt entsprechend stark zur Auswirkung; ist das Heteroatom elektronegativer als der Kohlenstoff, so besteht die Störung in einer Herabsetzung der Energie des Elektronenzustandes, da das Elektron an das elektronenhungrige Heteroatom kräftiger angezogen wird als an ein Kohlenstoffatom, das man sich an die Stelle des Heteroatoms gebracht denkt; daher ist in diesem Fall ε_i negativ.

δ) Vergleich des verfeinerten Elektronengasmodells mit der Erfahrung

Beim Übergang von dem bereits betrachteten Diphenylmethylkation I zum -anion II und weiter zu den Azaderivaten III und IV dieser Stoffe treten überraschende Farbverschiebungen auf:



[6] Th. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Göttingen 1951, S. 109.

[7] M. G. Evans, *Proceedings of the International Colloquium on Macromolecules*, Amsterdam 1949.

[8] R. Wizinger, *Organische Farbstoffe*, Bonn 1933, S. 22.

[9] G. N. Lewis und D. Lipkin, *J. Amer. Chem. Soc. 64* (1942) 2801.

II absorbiert bei längeren Wellen als I, IV dagegen bei kürzeren Wellen als III. Die Lichtabsorption der Stoffe I bis IV läßt sich bei Berücksichtigung der in Abschnitt β und γ betrachteten Verfeinerung des Elektronengasmodells leicht quantitativ deuten:

In Abb. 4 sind die gemäß Abschnitt β und γ sich ergebenden Lagen der Energieniveaus der vier Moleküle neben den zugehörigen Elektronenwolken angedeutet[4]. In den beiden Fällen I und II ist je dasselbe Molekülgerüst vorhanden, und die Lagen der Energieniveaus sämtlicher π-Elektronenzustände (Abb. 2b und Abb. 4) stimmen daher

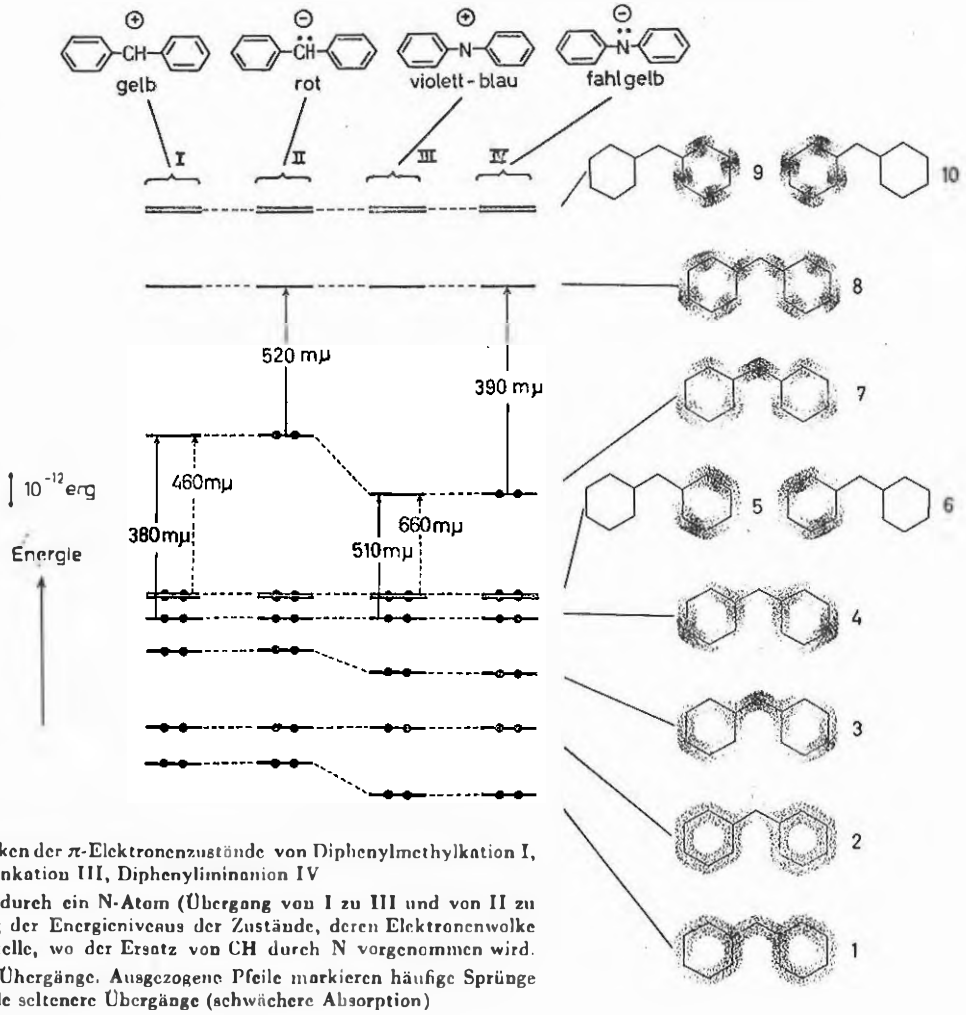


Abb. 4. Energieniveaus und Ladungswolken der π-Elektronenzustände von Diphenylmethylkation I, Diphenylmethylanion II, Diphenyliminkation III, Diphenyliminanion IV

Der Ersatz der zentralen CH-Gruppe durch ein N-Atom (Übergang von I zu III und von II zu IV) bewirkt eine Abwärtsverschiebung der Energieniveaus der Zustände, deren Elektronenwolke ein Dichtemaximum besitzt an der Stelle, wo der Ersatz von CH durch N vorgenommen wird.

Pfeile: für die Farbe verantwortliche Übergänge. Ausgezogene Pfeile markieren häufige Sprünge (kräftige Absorption) gestrichelte Pfeile seltenere Übergänge (schwächere Absorption)

in beiden Fällen überein; das Anion II besitzt jedoch zwei π-Elektronen mehr als das Kation I; die für die Farbe verantwortliche Absorption ist daher im Falle des Kations mit Übergängen von den Zuständen 4, 5 und 6 zum Zustand 7, im Falle des Anions mit einem Sprung vom Zustand 7 zum Zustand 8 verknüpft. Die Wellenlänge λ_{theor} der theoretisch sich ergebenden Absorptionsmaxima von I berechnen sich zu 380 und 460 mμ; im Falle von II wird $\lambda_{theor} = 520$ mμ. Der experimentelle Befund, daß I gelbe Lösungsfarbe ($\lambda_{exp} \simeq 400$ bis 450 mμ) besitzt, II rote Lösungsfarbe ($\lambda_{exp} \simeq 500$ mμ) aufweist, wird also durch das Modell gedeutet.

Denken wir uns in I bzw. II die zentrale CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt, so ergeben sich die Körper III bzw. IV. Nach dem in Abschnitt γ Gesagten tritt bei dieser Substitution eine Abwärtsverschiebung der Energieniveaus der Zustände auf, deren Welle an der betreffenden Stelle einen Bauch aufweist, während die Niveaus der Zustände, deren Welle dort einen Knoten besitzt, unverändert bleiben. Insbesondere verschiebt sich also das Niveau 7 nach abwärts, die Niveaus der Zustände 4, 5, 6 und 8 bleiben unverändert, so daß der Abstand zwischen Niveau 6 und Niveau 7 abnimmt, der Abstand zwischen 7 und 8 ansteigt. Beim Übergang vom Kation I zum Kation III muß als eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen, beim Übergang vom Anion II zum Anion IV dagegen eine Verschiebung nach kürzeren Wellen erfolgen. Die Berechnung der Verschiebung gemäß Abschnitt γ liefert im Falle von III die Werte $\lambda_{theor} = 510$ und 660 mμ, im Falle von IV den Betrag $\lambda_{theor} = 390$ mμ. Tatsächlich ist III blau bis violett ($\lambda_{exp} \simeq 530$ bis 600 mμ), IV fahlgelb (λ_{exp} etwa 400 mμ).

Das verfeinerte Elektronengasmodell führt also zur richtigen Voraussage der Lösungsfarben dieser Stoffe. Wird dagegen das rohe Modell (Verzweigungsbedingung [5]) zugrunde gelegt, so ergeben sich in den betrachteten Fällen noch gewisse Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment; in andern Fällen führt aber bereits das rohe Modell zu einer quantitativen Deutung der Lichtabsorption, und die Verfeinerung des Modells beeinflußt dann, wie zu erwarten, die Ergebnisse nur noch geringfügig (Beispiele: WURSTERS Blau[10], ein Molekül, das trotz seiner geringen Größe infolge der besonderen Art der Verzweigung des Elektronengases bei langen Wellen absorbiert; Acridinorange[11], ein ebenfalls in besonderer Weise verzweigtes Molekül, das bei bedeutend kürzeren Wellen absorbiert als das ein weniger verzweigtes Elektronengas enthaltende und im übrigen gleich gebaute MICHLERsche Hydrolblau).

Bei Übertragung der beschriebenen Modellvorstellungen auf kompliziertere Farbstoffmoleküle treten zwei zusätzliche Schwierigkeiten auf: erstens ist in jenen Fällen das mesomere System in komplizierter Weise verzweigt, so daß trotz der Einfachheit des eindimensionalen Elektronengasmodells die Rechnung mühsam wird. Zweitens zeigt sich, daß in vielen Fällen der genaue Potentialverlauf entlang dem Molekülgerüst berücksichtigt werden muß, daß also die Vorstellung vollkommen frei entlang der Molekülkette beweglicher π-Elektronen, die den Ausgangspunkt des Vorangehenden gebildet hat, nicht mehr aufrechterhalten werden kann. Wie im folgenden gezeigt wird, können beide Schwierigkeiten mit Hilfe einer einfachen elektrischen Rechenanordnung umgangen werden.

B. Berücksichtigung des genaueren Potentialverlaufs entlang der Kette konjugierter Doppelbindungen. Elektrische Analogierechenvorrichtung[12]

1. Molekülgerüst unverzweigt

Wir betrachten das besonders einfache Beispiel eines Polyens und denken uns ein π-Elektron der Molekülkette entlanggeführt (Abb. 5a). Die potentielle Energie zeigt den in Abb. 5b angedeuteten Verlauf: Sie nimmt ab, wenn das Elektron in die Nähe eines Atoms gebracht wird (Anziehung von positivem Kern und negativem Elektron), und steigt wieder an, wenn es aus der engen Nachbarschaft des Atoms weggeführt wird. Die resultierende potentielle Energie des Elektrons (ausgezogene Linie in Abb. 5b und Abb. 6) läßt sich durch Superposition der von den einzelnen Atomen herrührenden Anteile (gestrichelte Kurven in Abb. 6) leicht angeben. Diese Anteile lassen sich auf Grund einfacher Modellvorstellungen[13] festlegen.

Das Problem, die Zustände eines Elektrons im Potential von Abb. 5b numerisch zu berechnen, ist mühsam. Es kann aber gezeigt werden, daß jedem dieser Elektronenzustände ein stationärer Schwingungszustand der in Abb. 5c angedeuteten Anordnung von Federn und Massen entspricht. Jede dieser Massen M ist mit der in der Kette vorangehenden und nachfolgenden Masse

[10] H. KUHN, *Helv. Chim. Acta 32* (1949) 2247.

[11] WERNHARD HUBER, H. KUHN und WALTER HUBER, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 1597.

[12] Die Analogie zwischen der SCHRÖDINGER-Gleichung und den Gleichungen, die das Verhalten elektrischer bzw. mechanischer Systeme beschreiben, ist bekannt (siehe z. B. G. KRON, *Physic. Rev. 67* [1945] 39).

Über die hier beschriebene auf dieser Tatsache beruhende elektrische Vorrichtung zur Berechnung der Lichtabsorption von Farbstoffen siehe H. KUHN, *Experientia 9* (1953) 41, H. KUHN und W. HUBER, *Chimia 7* (1953) 232 (vorläufige Mitteilungen). Ausführliche Mitteilungen über diese Rechenvorrichtung und über die in Abschnitt 3 gegebene Erweiterung sind in Vorbereitung. Die Vorrichtungen wurden zusammen mit Herrn Dr. WALTER HUBER, den Herren cand. phys. W. KNAAK, H. DEHNERT und F. SCHÄFER und Herrn Mechanikermeister W. WITTEKINDT entwickelt. Für finanzielle Unterstützung danken wir der Ciba Aktiengesellschaft Basel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem deutschen Verband der chemischen Industrie.

Über eine mechanische Analogierrechenvorrichtung zur Lösung der eindimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung, siehe H. LABHART (*Helv. Chim. Acta 36* [1953] 1689).

[13] H. KUHN, *Experientia 9* (1953) 41; WALTER HUBER, J. F. HORNIG und H. KUHN, in Vorbereitung. In dieser letzteren Arbeit wurde das Potential V durch Übertragung von Betrachtungen am Wasserstoffmolekülion auf den hier vorliegenden Fall gewonnen, wobei sich der Kurvenverlauf von Abb. 5b und Abb. 6 ergab.

durch eine gleiche Kopplungsfeder F verknüpft und zudem an einer Blattfeder B befestigt. Die Blattfeder an einer herausgegriffenen Stelle s (Abb. 5c) ist so bemessen, daß sie bei Auslenkung der Masse um einen bestimmten Betrag aus deren Gleichgewichtslage eine Rückstellkraft erzeugt, die proportional ist der potentiellen Energie V des Elektrons an der zugehörigen Stelle s (Abb. 5b). Bei Kenntnis der Frequenzen, bei welchen stehende Wellen im mechanischen System auftreten, lassen sich die Energiewerte der zugehörigen Elektronenzustände angeben, und die Kurve, die durch die Massenpunkte des mechanischen Systems führt, stellt die Wellenfunktion des zugehörigen Elektronenzustandes dar.

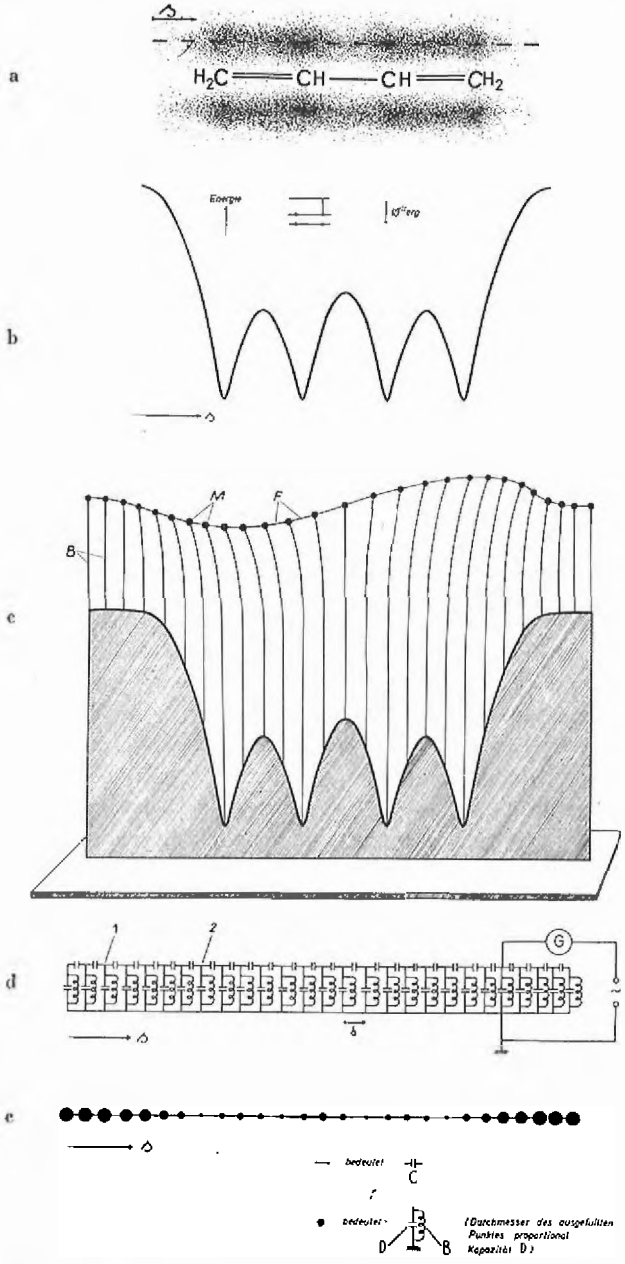


Abb. 5. a) Molekülgerüst und Gesamtwolke der π-Elektronen. Gestrichelt: Weg, entlang dem man sich das herausgegriffene Elektron geführt denkt (Koordinate s). – *b)* Verlauf der potentiellen Energie eines π-Elektrons entlang dem in Abb. 5a gestrichelt markierten Weg. Energieniveaus der einzelnen π-Elektronenzustände. – *c)* Mechanische Analogievorrichtung zur Demonstration des Verhaltens eines Elektrons im Potential von Abb. 5b. Die Abbildung zeigt die Anordnung in der ersten Oberschwingung, die dem zweitenergiearmsten Elektronenzustand entspricht (vgl. Abb. 1). – *d)* Elektrische Analogierechenvorrichtung. Bei Speisung mit bestimmten Frequenzen stellen sich stehende elektrische Spannungswellen ein, die den stehenden Wellen der Anordnung von Abb. 5c und damit den stehenden Materiewellen eines Elektrons im Potential von Abb. 5b entsprechen. – *e)* Abgekürzte Darstellungsweise des Schaltbildes von Abb. 5d. Die Zufuhrleitung der Erregungsspannung ist nicht angedeutet; die Speisung kann an beliebiger geeigneter Stelle erfolgen.

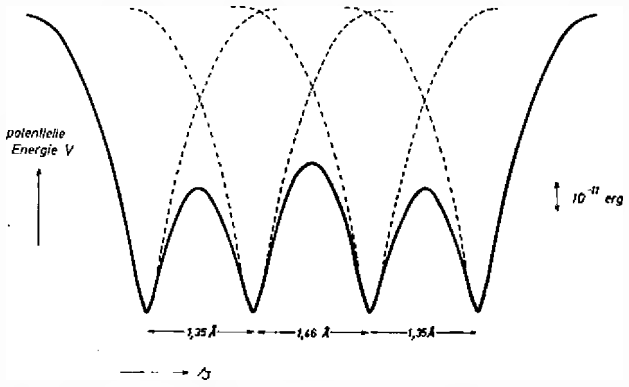


Abb. 6. Zusammensetzung des Potentials von Abb. 5b (ausgezogene Kurve) aus sich überlagernden Anteilen der einzelnen Atome (gestrichelte Kurven). – Alle gestrichelten Kurven sind gleich. Da der CC-Doppelbindungsabstand kleiner ist als der CC-Einfachbindungsabstand, sind die Potentialhöcker zwischen den doppelt gebundenen C-Atomen kleiner als der Höcker zwischen den einfach gebundenen.

Bekanntlich gewinnt man aus einem mechanischen System aus Federn und Massen stets ein analog sich verhaltendes elektrisches System, indem man Massen durch Selbstinduktionen und Federn durch Kapazitäten ersetzt. Solche elektrische Systeme besitzen gegenüber mechanischen gewisse experimentelle Vorteile. Im vorliegenden Fall ergibt sich das in Abb. 5d angedeutete System.

Die Kopplungskapazitäten C und ebenso die Selbstinduktionen B sind unter sich alle gleich; die parallel zu den Selbstinduktionen geschalteten Kapazitäten D sind so festgelegt, daß D an einer beliebigen Stelle s (Abb. 5d) proportional ist der Größe der potentiellen Energie V des Elektrons an der zugehörigen Stelle s im Molekülgerüst (Abb. 5b); die Parallelkapazität an der Stelle 1 (Abb. 5d) ist also beispielsweise relativ groß (V groß), diejenige an der Stelle 2 relativ klein (V klein). [Genauer wird $D(s)$ gemäß der Beziehung $D(s) = \frac{8\,m\,\pi^2}{h^2} \cdot \delta^2\,C \cdot V(s)$ festgelegt; wie erwähnt, ist m die Masse des Elektrons und h das PLANCKsche Wirkungsquantum; die Bedeutung von δ geht aus Abb. 5d hervor; die Größe δ muß klein gegen die Wellenlänge der stehenden Elektronenwelle sein; praktisch ist δ gleich ¼ (wie in der Abbildung angedeutet) bis 1/10 eines Bindungsabstandes zu setzen.]

Wird diese Anordnung aus Kapazitäten und Selbstinduktionen mit einer hochfrequenten Wechselspannung an irgendeiner geeigneten Stelle angeregt und wird die Frequenz allmählich geändert, so findet man, daß bei ganz bestimmten Frequenzen stehende elektrische Spannungswellen entlang der Kette auftreten, die den stehenden Wellen in der mechanischen Anordnung von Abb. 5c genau entsprechen. Bei diesen Frequenzen ν_i fällt der Strom, der durch das Meßinstrument G fließt, praktisch auf Null ab. Die ν_i werden gemessen, und es lassen sich dann (genau wie im analogen mechanischen Fall) die Energien E_i der zugehörigen Elektronenzustände angeben (es ist $E_i = \frac{h^2}{32\pi^4 m} \cdot \frac{1}{\delta^2 BC} \cdot \frac{1}{\nu_i^2}$). Der Verlauf der Elektronenwellenfunktion wird durch Abtasten der Spannung an den verschiedenen Stellen entlang dem elektrischen System ermittelt.

Im betrachteten Beispiel von Butadien ergeben sich so die in Abb. 5b angedeuteten Energieniveaus. Die zwei untersten Niveaus sind im Normalzustand von den vier vorhandenen π-Elektronen besetzt, und die langwellige Absorptionsbande ist mit dem in der Abbildung durch einen Pfeil angedeuteten Übergang verknüpft. Für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums ergibt sich der Wert $\lambda_{theor} = 220$ mμ[14], während experimentell der Betrag $\lambda_{exp} = 217$ mμ folgt. In entsprechender Weise können die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der übrigen Polyene berechnet werden. Dabei ergibt sich beispielsweise im Falle eines Polyens mit 12 konjugierten Doppelbindungen der Wert $\lambda_{theor} = 496$ mμ[14]. Die experimentellen Beträge liegen zwischen $\lambda_{exp} = 432$ mμ (Dimethyldodekaen; P. NAYLER und M. C. WHITING, *J. Chem. Phys. 22*, 1954, 2091) und $\lambda_{exp} = 475$ mμ (Dehydro-β-carotin; P. KARRER und E. JUCKER, *Carotinoide*, Birkhäuser, Basel 1948). Auf Grund eines vor einiger Zeit gegebenen ungenaueren Polyenmodells[15] (Approximation des Potentialverlaufs von Abb. 5b durch ein Sinuspotential) war eine Vorausberechnung der Lichtabsorption nur möglich, wenn ein Parameter dem Experiment angepaßt wurde, die Wellenlänge des Absorptionsmaximums eines Vertreters der Polyenreihe also als bekannt vorausgesetzt wurde. Im Oszillatorenmodell von W. KUHN[16] war die Anpassung zweier Parameter notwendig.

2. *Molekülgerüst verzweigt*

Bei Vorliegen eines Molekülgerüsts mit verzweigtem Elektronengas kann zur Ermittlung der Energien und Wellenfunktionen der π-Elektronenzustände eine elektrische Analogievorrichtung der oben betrachteten Art verwendet werden, die dem Molekül entsprechend verzweigt ist (Abb. 7). Man ermittelt in der in Abb. 6 veranschaulichten Weise den Potentialverlauf entlang jeder Verzweigung und legt nach der Beziehung $D = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot \delta^2 C \cdot V$ (Abschnitt 1) die Kapazitäten D fest. Die neue Verzweigungsbedingung muß dann noch, wie die genauere Betrachtung zeigt, berücksichtigt werden, indem man an den Verzweigungspunkten die Kapazitäten D um einen bestimmten Betrag verkleinert.

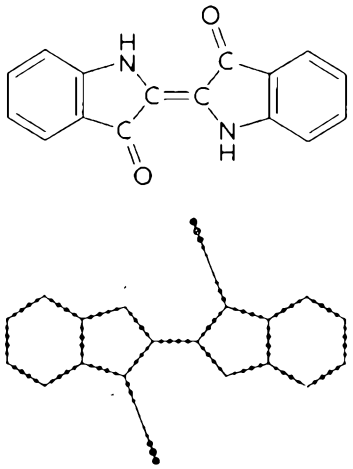


Abb. 7. Indigo als Beispiel eines Moleküls mit verzweigtem Elektronengas. Elektrische Anordnung zur Berechnung der Energieniveaus und Wellenfunktionen der π-Elektronenzustände dieses Moleküls. Schaltbilddarstellung abgekürzt gemäß Abb. 5c; Zuführleitung der Erregungsspannung nicht angedeutet

In der gebauten Rechenvorrichtung werden als Kapazitäten D Drehkondensatoren verwendet, die leicht auf den erforderlichen Wert eingestellt werden können. Die jeder beliebigen Verzweigung entsprechende Schaltung kann durch geeignetes Stöpseln von Kabelschnüren sofort hergestellt werden. Die Vorrichtung ermöglicht, beliebig kompliziert verzweigte Farbstoffe nach der eindimensionalen Elektronengasmethode zu behandeln, unter Berücksichtigung des genaueren Potentialverlaufs entlang der Molekülkette.

3. *Zweidimensionales Elektronengasmodell*

Wie in Abschnitt A 2 bereits angedeutet, ergibt sich eine weitere Verfeinerung der Betrachtungsweise, wenn wir die π-Elektronen als Elektronen beschreiben, die sich parallel zur Ebene des Molekülgerüsts ausbreiten und sich in einer Potentialmulde gemäß Abb. 8a befinden. Diese Potentialmulde ergibt sich durch Überlagerung der von den einzelnen Atomen beigesteuerten Mulden (Abb. 9), ganz analog wie im eindimensionalen Modell (Abb. 6).

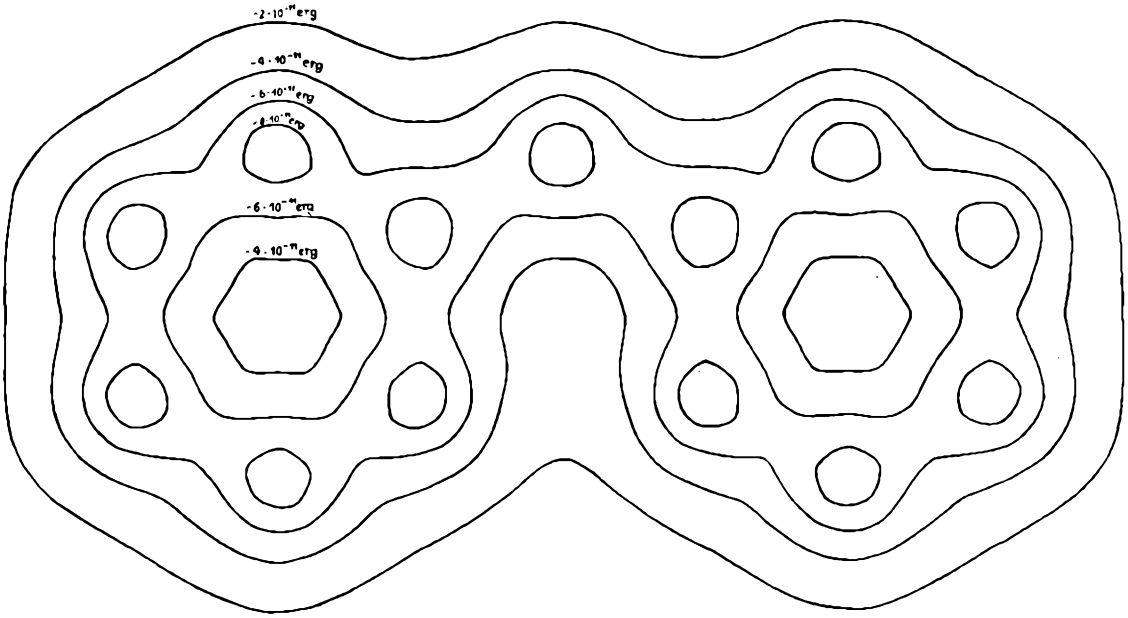
Wie man aus dem Vorangehenden sofort erkennt, kann das Problem, die Energieniveaus und Wellenfunktionen eines Elektrons im Potential von Abb. 8a zu finden, gelöst werden durch Untersuchung der stationären Schwingungszustände der in Abb. 8b dargestellten elektrischen Rechenanordnung; jede Kapazität D ist wiederum mit der potentiellen Energie des Elektrons an der zugehörigen Stelle im Molekül durch die Beziehung $D = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot \delta^2 C \cdot V$ verknüpft, und

[14] Unveröffentlichte Ergebnisse von F. BÄR.
[15] H. KUHN, *Z. Elektrochem. 53* (1949) 165.
[16] W. KUHN, *Helv. Chim. Acta 31* (1948) 1780.

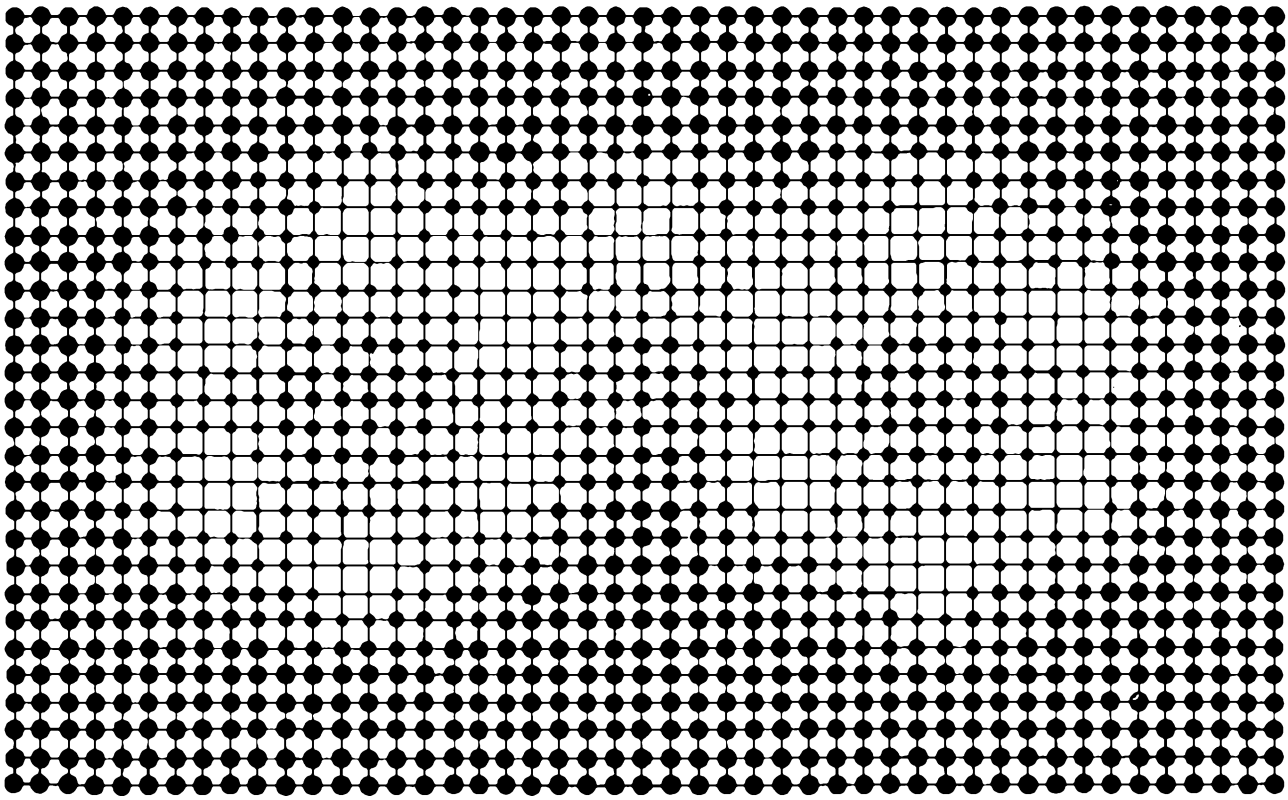
zwischen der Elektronenenergie E_i und der elektrischen Eigenfrequenz ν_i besteht die Beziehung

$$E_i = \frac{h^2}{32\,\pi^4\,m} \cdot \frac{1}{\delta^2\,BC} \cdot \frac{1}{\nu_i^2}.$$

In der für diese Zwecke gebauten Rechenvorrichtung finden als Kapazitäten D Glimmerblockkondensatoren Verwendung, die mit Steckkontakten versehen sind. Die zu einer gegebenen Potentialmulde des Elektrons gehörende Schaltung kann dann leicht hergestellt werden durch Aufstecken eines Kondensators der erforderlichen Kapazität an jedem Verknüpfungspunkt des elektrischen Netzwerks. Jeder dieser auswechselbaren Kondensatoren ist mit einer kleinen Scheibe versehen, die eine die Größe der Kapazität charakterisierende Färbung besitzt. Ist durch Aufstecken der erforderlichen Kondensatoren die Schaltung hergestellt, die zu einer gegebenen Potentialmulde gehört, so bilden diese farbigen Scheiben ein Raster, das, ähnlich einer farbigen Landkarte, ein sinnfälliges Abbild der zugehörigen Potentialmulde darstellt. Etwaige Schaltfehler können dadurch leicht erkannt und behoben werden.



a



b

Abb. 8. Diphenylmethylkation: *a)* Potentialmulde, in welcher sich die π-Elektronen befinden. – *b)* Elektrische Analogievorrichtung zur Berechnung der Energiewerte und Wellenfunktionen eines Elektrons in der Potentialmulde von Abb. 8a. Schaltbilddarstellung abgekürzt gemäß Abb. 5c; Zufuhrleitung der Erregungsspannung nicht angedeutet

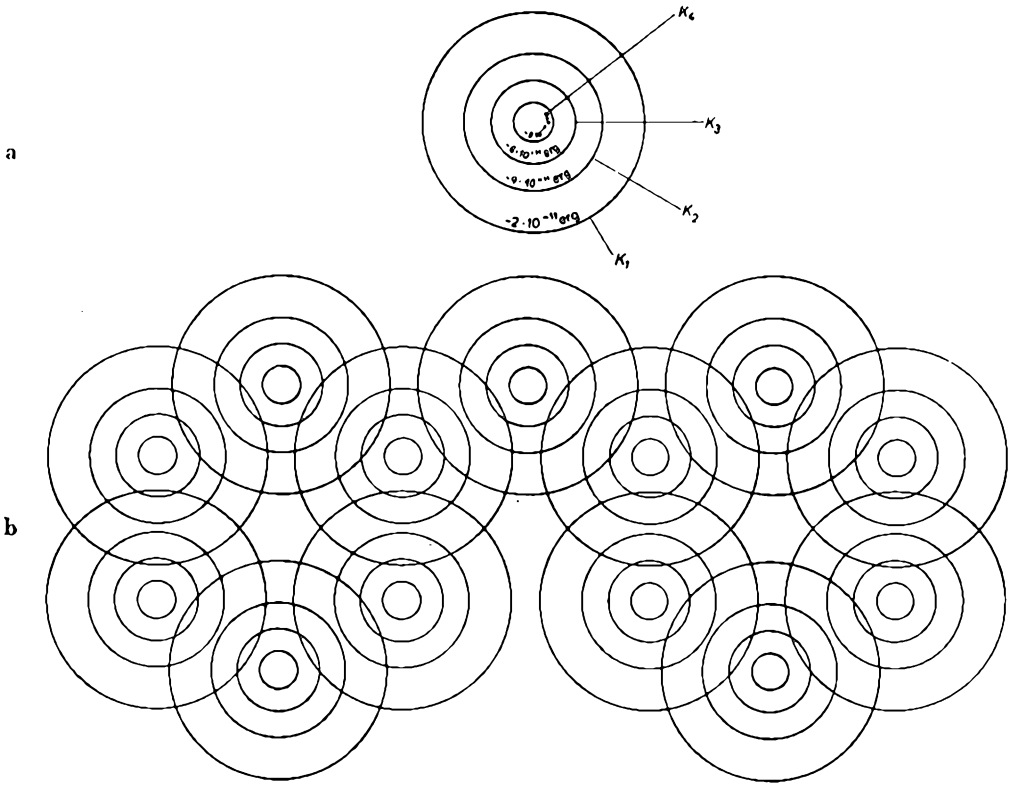


Abb. 9. a) Potentialmulde eines einzelnen C-Atoms. – *b)* Zusammensetzung der Potentialmulde von Abb. 8a aus sich überlagernden Anteilen (Abb. 9a) der einzelnen Atome

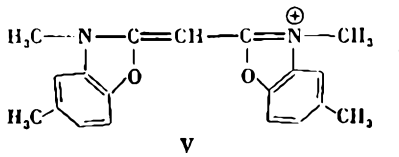
Die Ermittlung der Form der Potentialmulde eines vorgegebenen Moleküls durch numerische Addition der Anteile der einzelnen Atome (Abb. 9) ist mühsam. Um die numerische Berechnung zu umgehen, verwenden wir ein optisches Verfahren: Aus Cellophan werden Kreisscheiben K_1, K_2, K_3, K_4, (Abb. 9a) ausgeschnitten und gemäß dieser Abbildung konzentrisch übereinandergeklebt unter Parallelrichtung der optischen Achsen aller Cellophanschichten. Nachdem man eine genügende Anzahl solcher den einzelnen Atomen entsprechenden Scheiben hergestellt hat, werden sie, der Atomanordnung im untersuchten Molekül entsprechend, angeordnet (Abb. 9b), wobei man die optischen Achsen aller Scheiben parallel richtet. Zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern betrachtet, erscheint jeder Bereich, in dem das Licht durch gleich viele Cellophanschichten hindurchtreten muß, um vom Polarisator zum Analysator zu gelangen, in einer für die betreffende Schichtdicke charakteristischen Farbe; da ein solcher Bereich bestimmter Farbe einem Bereich bestimmter potentieller Energie entspricht, können die Äquipotentiallinien (Abb. 8a) sofort gezeichnet werden[17].

[17] Praktisch wählen wir eine feinere Unterteilung, als diese Figur darstellt (16 statt 4 Einzelscheiben), und in dieser Weise ergeben sich die Äquipotentiallinien von Abb. 8a.

[18] E. Wiedemann, *Ann. Physik 34* (1888) 446; H. Kautsky und H. de Bruijn, *Naturwiss. 19* (1931) 1043; H. Kautsky und A. Hirsch, *Ber. dtsch. chem. Ges. 65* (1932) 403; H. Kautsky, A. Hirsch und W. Flesch, *Ber. dtsch. chem. Ges. 68* (1935) 152; H. Kautsky und H. Merkel, *Naturwiss. 27* (1939) 195; M. Calvin und G. D. Dorough, *Science 105* (1946) 433; G. N. Lewis, T. T. Magel und D. Lipkin, *J. Amer. Chem. Soc. 64* (1942) 1774.

C. Quantitative Deutung der Phosphoreszenz organischer Farbstoffe durch Berücksichtigung der Elektronenkorrelation

Viele Farbstofflösungen zeigen neben einer Fluoreszenz ein Nachleuchten, das bei längeren Wellen erfolgt als die Fluoreszenz und bei tiefen Temperaturen besonders deutlich in Erscheinung tritt[18]. Beispielsweise weist das Oxazol V in EPA (Mischung von Äther, Isopentan und Alkohol im Volumenverhältnis 5 : 5 : 1) bei der Temperatur der flüssigen Luft neben einer blauen Fluoreszenz (Maximum bei 410 mμ) eine intensive grüne, nach etwa 10 sec abklingende Phosphoreszenz (Maximum bei 490 mμ) auf[19].



V

[19] Unveröffentlichte Messungen von H. Martin. Wir danken der J. R. Geigy AG in Basel für Überlassung der Substanz V und weiterer Körper, die sich von V hinsichtlich der Stellung der CH_3-Gruppen in den Benzolkernen unterscheiden und ein analoges Verhalten aufweisen.

Dem Polymethin V kann ein aus 6 Elektronen bestehendes π-Elektronengas zugeschrieben werden, dessen Wolke sich entlang der kräftig dargestellten Kette von Atomen erstreckt. Die einzelnen π-Elektronen besetzen die in Abb. 1 markierten Zustände. Die langwellige Absorptionsbande (Maximum bei 370 mμ) ist mit dem durch den Pfeil angedeuteten Elektronenübergang vom Zustand mit $n = 3$ in den Zustand mit $n = 4$ verknüpft. Die Fluoreszenz kommt offenbar dadurch zustande, daß das Elektron aus diesem Zustand mit $n = 4$ in den Zustand mit $n = 3$ zurückspringt, unter Emission eines Lichtquants.

Die Tatsache, daß das Fluoreszenzmaximum gegenüber dem Absorptionsmaximum um 40 mμ nach längeren Wellen verschoben ist, hängt damit zusammen, daß nach Absorption des Lichtquants die Ladungswolke des verantortlichen Elektrons eine andere Form annimmt und damit die Maxima und Minima der Gesamtladungswolke der π-Elektronen an anderen Stellen entlang der Molekülkette auftreten. Dadurch tritt die Tendenz ein, die Atomabstände entlang der Kette den neuen Gegebenheiten entsprechend zu verändern, d. h. das Kerngerüst liegt unmittelbar nach Absorption des Lichtquants in einem gespannten Zustand vor. Es treten Schwingungen der Atome gegeneinander auf; die Kernschwingungsenergie wird im Verlauf von etwa 10^{-11} sec als Wärmeenergie an das umgebende Medium abgegeben, und das angeregte Molekül liegt dann mit etwas veränderten Atomabständen (mit etwas vergrößerter Länge L des Elektronengases) vor. Nach etwa 10^{-8} sec kann das Elektron unter Fluoreszenzstrahlung vom Zustand $n = 4$ in den Zustand $n = 3$ übergehen; nach erfolgter Lichtemission befindet sich das Kerngerüst wiederum in einem elastisch gespannten Zustand, da die vorhandenen Atomabstände (Gleichgewichtsabstände im angeregten Molekül) von den Gleichgewichtsabständen im nichtangeregten Molekül verschieden sind. Durch Abgabe von Kernschwingungsenergie als Wärmeenergie an das umgebende Medium kehrt das Molekül schließlich in seinen ursprünglichen Zustand zurück.

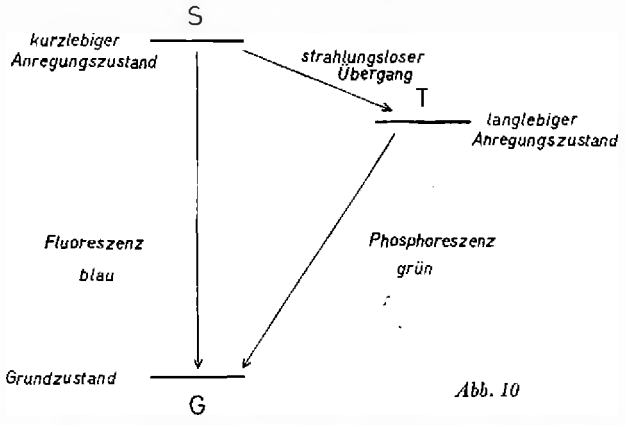


Abb. 10

Auf Grund der oben gegebenen Modellvorstellung gewinnt man keine Deutung für das Zustandekommen der erwähnten Phosphoreszenz. Diese Erscheinung ist nach JABLONSKY[20] mit dem Auftreten eines langlebigen Anregungszustandes T' verknüpft, der die Eigenschaft besitzt, nicht auf direktem Wege durch Absorption von Licht erreicht zu werden, und der energieärmer ist als der kurzlebige Anregungszustand S (Abb. 10). Um zu einer Deutung für das Auftreten der Zustände S und T zu gelangen und den Unterschied in der Energie der beiden Zustände berechnen zu können, ist es notwendig, das Elektronengasmodell noch in anderer Hinsicht, als es in den Abschnitten A und B geschehen ist, zu verfeinern. Es ist zu berücksichtigen, daß bei genauerer Betrachtung nicht mehr dem einzelnen π-Elektron eines Moleküls, sondern dem Gesamtsystem in Wechselwirkung stehender Elektronen eine Wellenfunktion zuzuschreiben ist. Eine solche Verfeinerung des Modells wird auch bei einer eingehenderen Behandlung der Absorption von Farbstoffen notwendig sein.

Es zeigt sich nun, daß es genügt, die Wechselwirkung der beiden π-Elektronen zu berücksichtigen, die sich, im nichtangeregten Molekül, im obersten besetzten Energieniveau befinden; alle weiteren, energieärmeren Elektronen beeinflussen das für Fluoreszenz und Phosphoreszenz wesentliche Verhalten kaum.

Die Wolken dieser beiden Elektronen breiten sich, wie die Wolken der übrigen π-Elektronen, entlang dem Molekülgerüst oberhalb und unterhalb der Ebene der Atomschwerpunkte aus (Abb. 11). Wir nehmen modellmäßig an, das eine Elektron bewege sich entlang der Linie s, das andere entlang der Linie w (Abb. 11). Jeder Anordnung der beiden Elektronen kann dann ein Punkt im Koordinatensystem von Abb. 12a zugeordnet werden. Der Anordnung A (Abb. 12b) entspricht der Punkt A (Abb. 12a), der Anordnung B der Punkt B, der Anordnung C der Punkt C usw. Wie in Abschnitt A, nehmen wir an, daß die potentielle Energie jedes Elektrons an beiden Enden der Kette unendlich steil ansteige. Jeder Anordnung der beiden Elektronen entspricht dann ein Punkt im Inneren des Quadrats von Abb. 12a. Im übrigen sollen sich die beiden Elektronen, wie nach Abschnitt A, frei entlang der Kette bewegen können. Infolge der gegenseitigen COULOMBschen Abstoßung dieser beiden Elektronen besitzt das System in einer Konfiguration, die durch einen Punkt auf der gestrichelten Diagnonalen (Abb. 12a) gekennzeichnet ist (z. B. der Anordnung A in Abb. 12b), besonders große potentielle Energie. Der weitere Verlauf der potentiellen Energie V ist in Abb. 13 veranschaulicht. (Es ist $V = \frac{e_0^2}{Dr} = \frac{e_0^2}{D\sqrt{[s-w]^2 + d^2}}$, wobei d [Abb. 11] gleich 1,2 Å und D [Dielektrizitätskonstante des Mediums, in welchem die beiden Elektronen eingebettet sind] ungefähr gleich 2,5 zu setzen ist; e_0 ist die Elementarladung und r der Abstand der beiden Elektronen).

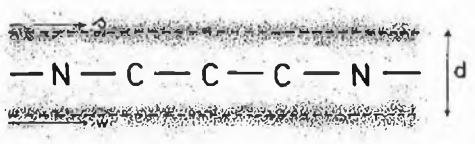


Abb. 11. Oxazol V. Berücksichtigung der Korrelation der beiden π-Elektronen, die sich, im nichtangeregten Molekül, im obersten besetzten Energieniveau befinden. Gestrichelt: Wege, entlang welchen man sich die beiden Elektronen geführt denkt (Koordinaten s und w)

[20] A. JABLONSKY, *Nature 131* (1933) 839; *Z. Physik 94* (1935) 38.

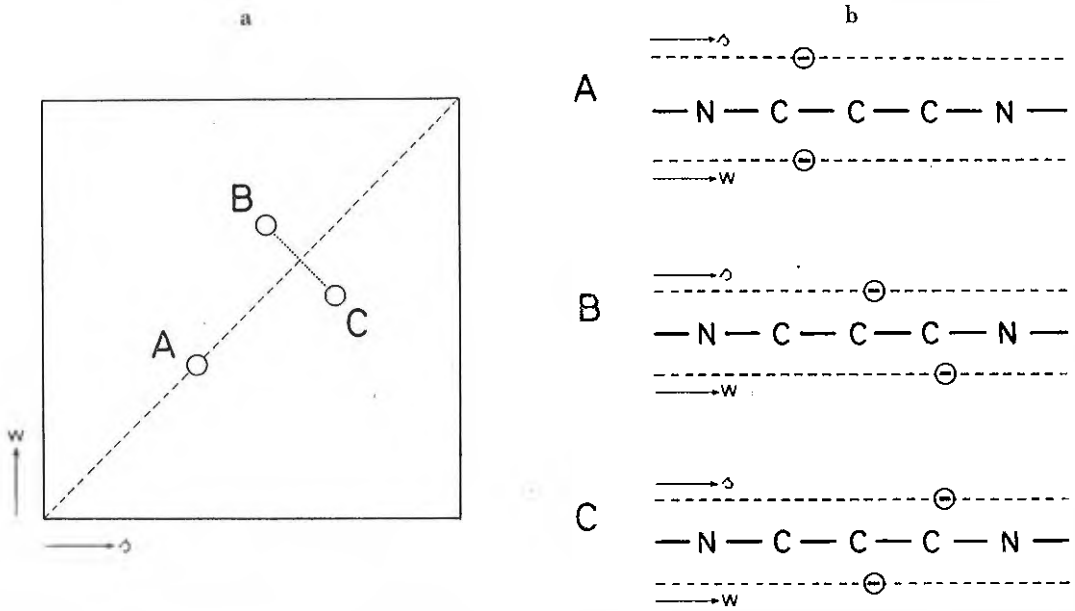


Abb. 12. Darstellung der Konfiguration des Zweielektronensystems von Abb. 11 in rechtwinkligem Koordinatensystem. Die Punkte *A, B, C* in diesem Koordinatensystem (Abb. 12a) entsprechen den Anordnungen *A, B, C* (Abb. 12b)

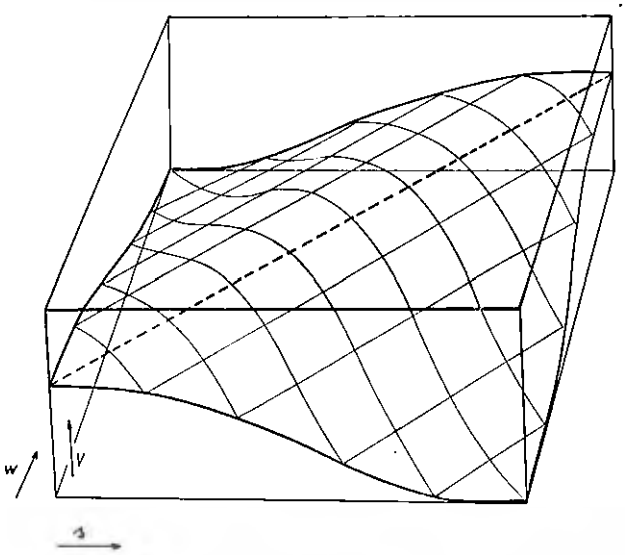


Abb. 13. Potentielle Energie *V* des Zweielektronensystems von Abb. 11, dargestellt im Koordinatensystem von Abb. 12a

Das interessierende Problem, die Zustände unseres *Zwei*elektronensystems zu finden, ist formal identisch mit der Frage nach den Zuständen eines *einzelnen* Elektrons im Potential von Abb. 13; es läßt sich daher mit der in Abschnitt **B** 3 beschriebenen elektrischen Rechenvorrichtung sofort lösen.

Die interessierenden Wellenfunktionen entsprechen fast genau den stationären Schwingungszuständen einer quadratischen Membran. Dem Grundzustand des Moleküls entspricht der Membranschwingungszustand *a* (Abb. 14). (Nach der vereinfachten Beschreibungsweise von Abschnitt **A** besitzen in diesem Fall die beiden interessierenden Elektronen die in Abb. 1 und Abb. 14 angedeutete Wellenfunktion mit drei Bäuchen.) Dem kurzlebigen und dem langlebigen Anregungszustand entsprechen die Schwingungszustände *(b + c)* bzw. *(b − c)* (Abb. 14), welche durch Überlagerungen der einfacher erscheinenenden Schwingungszustände *b* und *c* dargestellt werden können. (Nach der Beschreibungsweise von Abschnitt **A** besitzt in diesen Fällen das eine Elektron eine Wellenfunktion mit drei, das andere eine solche mit vier Bäuchen; siehe Abb. 1 und 14.) Die mit Hilfe der elektrischen Rechenanordnung ermittelten Wellenfunktionen[21] sind gegenüber den in Abb. 14 dargestellten (bei Vernachlässigung der COULOMBschen Abstoßung der beiden Elektronen geltenden) Funktionen noch etwas verzerrt.

Die Wellenfunktion *(b − c)* besitzt entlang der in Abb. 12a gestrichelten Diagonalen eine Knotenlinie; der Zustandspunkt befindet sich also nie auf dem Kamm des Potentialberges von Abb. 13, vorwiegend aber an Stellen niedriger potentieller Energie. Die Wellenfunktion *(b + c)* ist dagegen an Stellen hoher potentieller Energie von Null verschieden, der Zustandspunkt befindet sich also vorwiegend am Rücken des Potentialberges. Das Energieniveau *T* des langlebigen Zustandes *(b − c)* muß also tiefer liegen als das Niveau *S* des kurzlebigen Zustandes *(b + c)* (Abb. 10). Es ist also verständlich, daß die Phosphoreszenz gegenüber der Fluoreszenz nach längeren Wellen verschoben ist. Die Berechnung mit der betrachteten elektrischen Vorrichtung[21] liefert den Wert

$$\lambda_{\text{Phosphoreszenz}} - \lambda_{\text{Fluoreszenz}} = 150\,\text{m}\mu;$$

experimentell findet man, wie oben erwähnt,

$$\lambda_{\text{Phosphoreszenz}} - \lambda_{\text{Fluoreszenz}} = 490 - 410 = 80\,\text{m}\mu.$$

[21] Nach unveröffentlichten Messungen von H. MARTIN.

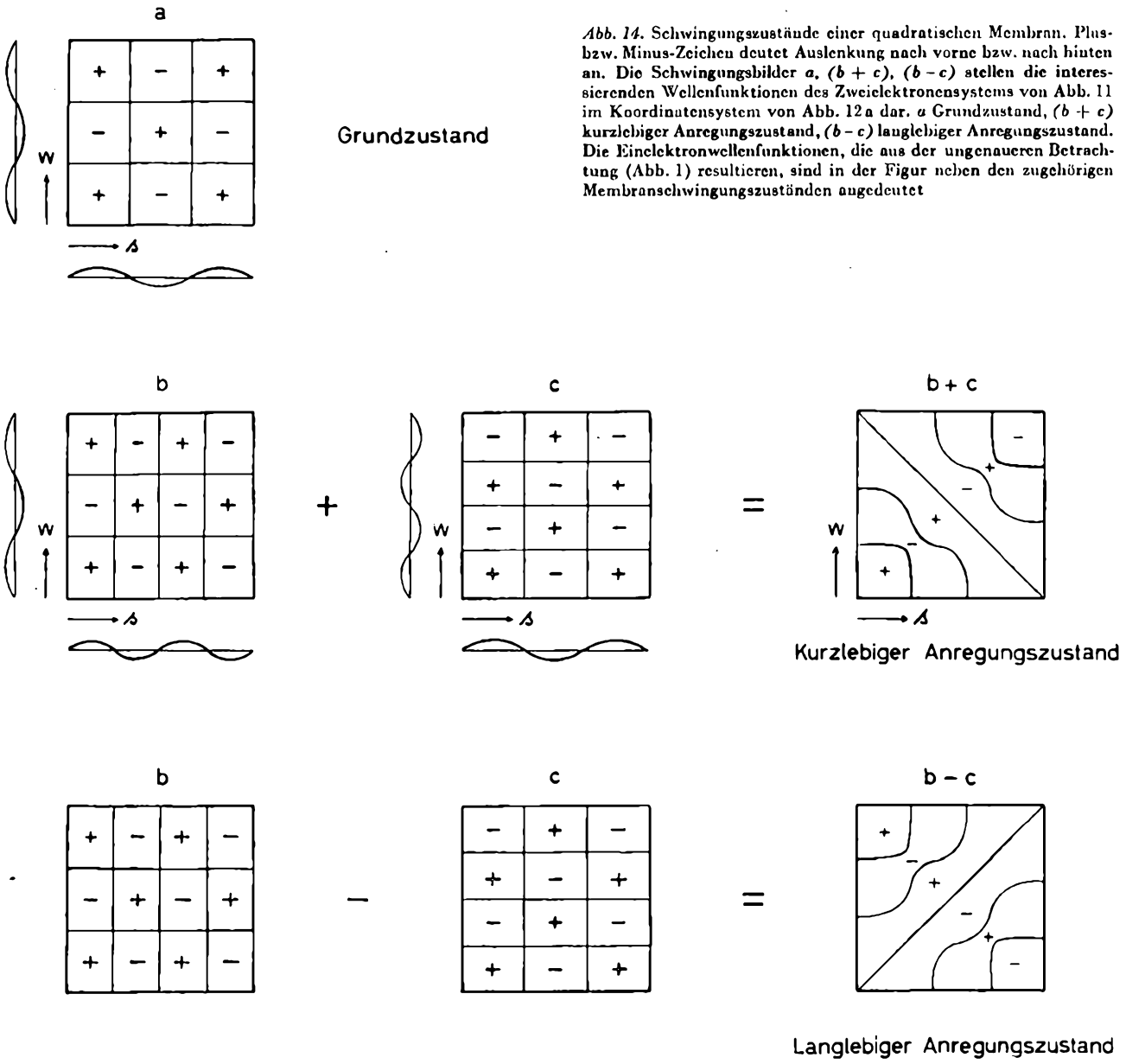


Abb. 14. Schwingungszustände einer quadratischen Membran. Plus- bzw. Minus-Zeichen deutet Auslenkung nach vorne bzw. nach hinten an. Die Schwingungsbilder *a*, *(b + c)*, *(b − c)* stellen die interessierenden Wellenfunktionen des Zweielektronensystems von Abb. 11 im Koordinatensystem von Abb. 12a dar. *a* Grundzustand, *(b + c)* kurzlebiger Anregungszustand, *(b − c)* langlebiger Anregungszustand. Die Einelektronwellenfunktionen, die aus der ungenaueren Betrachtung (Abb. 1) resultieren, sind in der Figur neben den zugehörigen Membranschwingungszuständen angedeutet

Die Tatsache, daß der Zustand *(b − c)* [im Gegensatz zum Zustand *(b + c)*] langlebig ist und nicht direkt durch Absorption von Licht erreicht wird, hängt damit zusammen, daß *(b − c)* ein Triplettzustand ist, *a* und *(b + c)* dagegen Singlettzustände darstellen und optische Übergänge zwischen einem Singlett- und einem Triplettzustand verboten sind. Die Wellenfunktion *(b − c)* besitzt nämlich die für Triplettzustände charakteristische Eigenschaft, antisymmetrisch in bezug auf Koordinatenvertauschung zu sein (d. h. sie behält bei Übergang von Punkt *B* zu Punkt *C* von Abb. 12a den Betrag bei, wechselt aber das Vorzeichen). Die Wellenfunktionen *a* und *(b + c)* besitzen die für Singlettzustände charakteristische Eigenschaft, symmetrisch in bezug auf Koordinatenvertauschung zu sein (sie behalten bei Übergang von Punkt *B* nach Punkt *C* von Abb. 12a Betrag und Vorzeichen bei). Die Auffassung von Lewis, Kasha und Calvin[22], daß die für die Phosphoreszenz verantwortlichen langlebigen Anregungszustände von Farbstoffen Triplettzustände seien, wird also durch die vorliegende Untersuchung bestätigt.

[22] G. N. Lewis und M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc. 67* (1945) 994; G. N. Lewis und M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc. 67* (1945) 1232.

Beobachtungen an Oberflächenreaktionen

Von Prof. Dr. G.-M. Schwab
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Einleitung

Wenn ein fester Stoff unter Bildung eines festen Produktes reagiert, etwa nach dem Schema:

$$A_f + B_g \longrightarrow C_f + D_g,$$

wo die Indices f fest und g gasförmig oder gelöst bedeuten und wo B und/oder D auch fehlen können, so lassen sich die Fälle unterscheiden, daß A und C ineinander löslich sind, also Mischkristalle bilden können, oder daß sie in getrennten Phasen auftreten.

Nehmen wir zunächst den zweiten Fall, so macht hier die Thermodynamik in Form der Phasenlehre die Aussage, daß bei gegebener Temperatur die Koexistenz der beiden festen Phasen A und C nur durch eine bestimmte Zusammensetzung der Gasphase (Konzentration bei einer gasförmigen Komponente, Konzentrationsverhältnis bei zwei solchen – statt «gasförmig» kann auch «gelöst» stehen –) bedingt ist und somit von dem Mengenverhältnis der beiden festen Phasen, d. h. von dem Ausmaß des schon erfolgten Umsatzes, unabhängig sein muß (Ostwald, Langmuir). Für den reversiblen Ablauf einer solchen Umsetzung folgt daraus, daß der Ort der Reaktion in jedem Stadium der Umsetzung so beschaffen sein muß, daß alle Phasen dort zugegen sind. Mit anderen Worten legt die Thermodynamik hier für die Kinetik die Vorstellung nahe, daß die Berührungslinie der drei Phasen oder – bei Entfall oder freier Diffusion der g-Phasen – doch die Berührungsfläche der beiden festen Phasen Ort der Reaktion ist. Zu Beginn der Reaktion ist nun diese Berührungsfläche fast null und nimmt dann zu, wenn die Keime der Phase C wachsen, um erst gegen Ende bei Aufbrauch der Reststücke der Phase A wieder abzunehmen. Daraus folgt, daß die Phase C ihre eigene Bildung beschleunigt und daß die Reaktion zu Anfang autokatalytischen Verlauf haben muß, d. h. zunehmende Geschwindigkeit. Zahlreiche Beispiele hierfür sind bekannt, wohl das geläufigste ist die Zinnpest.

Wenn hingegen A und C mischbar sind, liegt im Idealfall nur eine feste Phase vor und damit ein Freiheitsgrad mehr; d. h. bei reversiblem Ablauf kann jeder Punkt der festen Phase (oder in Anwesenheit der g-Phase ihrer Oberfläche) Reaktionsort sein. Maßgebend für die Geschwindigkeit wird dann in irgendeiner Weise die ständig abnehmende Konzentration oder besser Aktivität des Stoffes A in der Festphase sein, und die Geschwindigkeit wird von Anfang an abnehmen. Ein Beispiel ist etwa die Nitrierung oder Acetylierung der Cellulose. Wir werden allerdings sehen, daß die Nichteinstellung des Lösungsgleichgewichtes zwischen den festen Phasen komplizierte Abweichungen von diesem einfachen Verlauf bewirkt.

Es gibt auch Übergänge von dem einen Fall zum anderen. So fanden wir bei der thermischen Zersetzung von Pyrit:

$$FeS_2 \longrightarrow FeS + S_g$$

daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur bis etwa 30 % Umsatz, wo FeS und FeS_2 in gemeinsamer Phase FeS_x vorliegen, abnimmt und dann bei Ausscheidung der ersten Keime der schwefelgesättigten FeS-Phase plötzlich zunimmt, um erst bei Aufbrauch der letzten FeS_2-Kerne wieder abzufallen[1]. – In den folgenden Ausführungen sollen nun einige, meist neue Ergebnisse über den mannigfaltigen Verlauf beider Arten von Reaktionen beschrieben werden.

Bei beiden Typen von Reaktionen interessiert aber noch ein zweites außer dem zeitlichen Verlauf: das ist die Frage, ob das Kristallgitter der Phase C beziehungsweise das neuentstehende Mischgitter kristallographisch ausgerichtet ist oder nicht, d. h. ob gesetzmäßige Beziehungen zwischen der räumlichen Lage der Mutterkristalle und der Tochterkristalle existieren. Man drückt das so aus, daß man fragt, ob das Reaktionsprodukt orientiert oder unorientiert auf der Ausgangsphase aufwächst. Auch zu dieser Frage sollen Beiträge gebracht werden.

Reaktionen mit Gasen

Wir wollen uns zunächst mit den Reaktionen befassen, bei denen neben den zwei festen Phasen nur eine Gasphase auftritt und die wir auch «trockene» Reaktionen nennen können. Es sind das meist relativ langsame Vorgänge, weil die A-Phase wegen ihres sehr geringen Dampfdruckes nur bei erhöhten Temperaturen von der Oberfläche her abgebaut werden kann und infolgedessen gewöhnlich Diffusionsvorgänge die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Hierher gehören die sogenannten *Anlaufvorgänge*, etwa:

$$2\,Ag + Br_2 \longrightarrow 2\,AgBr$$

bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion der Ag^+-Ionen von der Metallseite her durch die festhaftende Anlaufschicht des AgBr hindurch zum Bromdampf begrenzt ist. Diese kinetischen Gesetze sind längst bekannt (Tammann, Wagner, Jost u. a.). Bekannt ist auch[2], unter welchen Bedingungen die gebildete Anlaufschicht aus Kristalliten besteht, die zur

[1] G.-M. Schwab und J. Philinis, *Z. anorg. allg. Chem. 253* (1945) 71; *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2588.
[2] G.-M. Schwab, *Z. physik. Chem. Abt. B, 51* (1942) 245.

Unterlage kristallographisch orientiert sind. Das ist nämlich dann der Fall, wenn

1. der Anlauf unter Volumenzunahme erfolgt, weil nur dann eine zusammenhängende, lückenlose Anlaufschicht entsteht; Beispiele:

$$2\,Ag + Cl_2 \longrightarrow 2\,AgCl$$
$$2\,Ag + Br_2 \longrightarrow 2\,AgBr$$

dagegen nicht:

$$2\,AgBr + Cl_2 \longrightarrow 2\,AgCl + Br_2$$ [2]

wo unorientierter Anlauf eintritt;

2. die beiden Gitter *A* und *C* «affine Netzebenen» aufweisen, d. h. solche, in denen periodisch die gleichen Bausteine, in unseren Beispielen Ag-Atome, aufeinander passen; das ist in obigen Beispielen der Fall hinsichtlich der Würfelflächen (100) AgHal auf (100) Ag, wobei die Richtung [100] AgBr auf [110] Ag fällt, wie in Abb. 1;

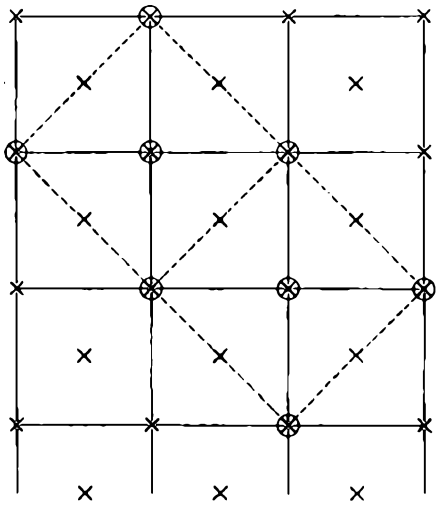


Abb. 1. Aufwachsung von AgBr auf der Würfelfläche von Ag
× Silberatome des Ag-Gitters
o Silberatome des AgBr-Gitters

3. die linearen Dimensionen innerhalb der affinen Netzebenen bis auf $\pm$ 5 % übereinstimmen, was in obigen Beispielen der Fall ist, hingegen nicht bei:

$$2\,Cu + Cl_2 \longrightarrow 2\,CuCl$$
$$2\,Cu + J_2 \longrightarrow 2CuJ$$
$$4\,Cu + O_2 \longrightarrow 2\,Cu_2O$$
$$Pb + S(c) \longrightarrow PbS\,(c)$$ [3]

Interessant ist in diesem Zusammenhang folgender neue Befund, den A. GAWINSKI[4] in unserem Laboratorium erhoben hat: in Abb. 1 wurde die Aufwachsung von AgBr auf Ag gezeigt, die quantitativ einen ausgezeichneten Paßsitz aufweist: die Gitterkonstante *a* des AgBr beträgt 5,76 Å, die halbe Würfeldiagonale demnach $\frac{a}{2}\sqrt{2} = 4{,}07$ Å, die Würfelkante des Silbergitters dagegen 4,0773 Å, was nach der oben ausgesprochenen Regel 3 einen besonders guten Paßsitz bedeutet. Es lag nun nahe, zu prüfen, ob dann nicht auch (entgegen der Regel 1) Silber auf Silberbromid in derselben Weise, mit um 45° verschränkten Würfelflächen, aufwüchse. Alle Versuche aber, Silberhalogenide mit Reduktionsmitteln, insbesondere photographischen Entwicklern[2], aber auch mit unedlen Metallen unter Elektrolytlösungen[5], zu reduzieren, führten immer zu unorientierten Silberniederschlägen, d. h. bei Aufnahme der auf einem Einkristall erzeugten Schichten zu vollen DEBYE-SCHERRER-Ringen. Regel 1 schien also streng zu gelten, offenbar darum, weil auch das Entwicklungssilber elektrolytischer Natur ist und durch Wachstum abseits vom Halogenidgitter entsteht.

Da war es nun überraschend, als wir feststellen konnten, daß das bei intensivem *Belichten* von AgCl ohne nachfolgendes Entwickeln entstandene primäre Photosilber stets orientiert auf dem Muttergitter aufwächst oder, besser gesagt, in ihm einwächst. Noch überraschender ist aber, daß nicht der oben wiedergegebene gute Paßsitz gewählt wird, sondern ein anderer, in Abb. 2 dargestellter: Würfelflächen *und* Würfelkanten beider Gitter liegen parallel, wobei in jeder [100] Richtung und [110] Richtung jedes vierte Silberatom des Silbergitters auf jedes dritte des AgCl-Gitters fällt:

$4 \cdot 4{,}08 = 16{,}32$ Å $\approx 3 \cdot 5{,}54 = 16{,}62$ Å; $\Delta = 1{,}84$ %.

Ebenso paßt beim AgBr jedes siebente Silberatom des Silbergitters auf jedes fünfte des AgBr-Gitters:

$7 \cdot 4{,}08 = 28{,}56$ Å $\approx 5 \cdot 5{,}75 = 28{,}80$ Å; $\Delta = 0{,}84$ %.

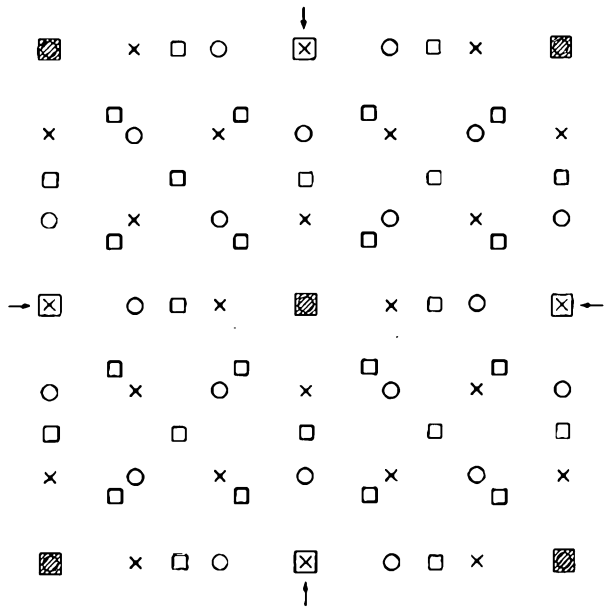


Abb. 2. Orientierung von Photosilber auf AgCl, (100) auf (100)
o Silberatome des AgCl-Gitters
× Chloratome des AgCl-Gitters
□ Silberatome des Ag-Gitters

[3] G.-M. SCHWAB, *Proceedings of the XIth International Congress of Chemistry*, London 1947.

[4] A. GAWINSKI, Diplomarbeit, Universität München 1955.

[5] G. M. SCHWAB, *J. Physic. Colloid Chem. 54* (1950) 576.

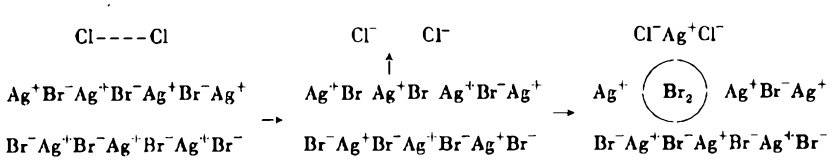
Offenbar hängt diese merkwürdige Erscheinung mit dem Mechanismus der Entstehung des Photosilbers zusammen, bei der ja nach neueren Anschauungen assoziierte Bromionen-Lücken entstehen, die Elektronen enthalten und in die dann die begrenzenden Silberionen-Netzebenen einfach hineinrutschen; offenbar bleiben sie dabei sich selbst parallel. Regel 1 wird also darum durchbrochen, weil es sich überhaupt nicht um Oberflächenschichten handelt.

Die Kinetik derartiger Vorgänge wurde von TH. SKULIKIDIS bei uns untersucht. Er beschäftigte sich mit der Reaktion:

$$2\,AgBr + Cl_2 \longrightarrow 2\,AgCl + Br_2$$

von der wir gesehen haben, daß sie zu unorientiertem Anlauf führt. Es war ein grundsätzliches Problem, wie eine solche Umsetzung überhaupt verlaufen kann. Ein einfacher Austausch der Halogen-Ionen im Gitter ist nicht denkbar, weil Silberhalogenide nur bewegliche Kationen besitzen und weil auch die Temperaturen (100 ÷ 200 °C) für eine Gitterdiffusion zu niedrig sind. Die Experimente wurden so ausgeführt, daß eine Probe AgBr bestimmter Korngröße an einer Quarz-Spiral-Waage im Chlorstrom in einem temperierten Gefäß aufgehängt und ihre Gewichtsabnahme verfolgt wurde. Das Ergebnis war, daß die Reaktion ohne merkliche Induktionsperiode anläuft, daß es sich also nicht um ein geschwindigkeitsbestimmendes Keimwachstum im Sinne der Einleitung handeln kann. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit zu; aber bei allen Temperaturen bis 200 °C strebt der Umsatz nicht 100 % zu, sondern ungefähr 76 %, was natürlich nicht etwa einen Gleichgewichtszustand bedeutet, sondern eine Reaktionshemmung.

Die braune Farbe des Reaktionsproduktes ließ nun schon vermuten, daß die Hemmung auf das entstandene Brom zurückzuführen sei, das teilweise in der Reaktionsmasse zurückgehalten wird. Auch nach Titration dieses sorbierten Broms und Korrektur der Umsätze hinsichtlich seines Gewichts bleibt der Umsatz unvollständig. Interessant ist nun, daß die sorbierte Brommenge mit steigender Temperatur abnimmt und, extrapoliert, gerade in der Nähe der kritischen Temperatur des Broms (311 °C) null wird. Das läßt auf eine Adsorption des Broms schließen. Direkte Benetzungsversuche zeigten nun, daß flüssiges Brom AgBr vollständig benetzt, von AgCl aber abgestoßen wird. Somit kann die Hemmung auf eine Bedeckung der restlichen AgBr-Oberfläche durch Brom zurückgeführt werden. Keineswegs verlangsamt das Brom einfach die Diffusion des Chlors zu dieser Oberfläche, denn der Temperatur-Koeffizient mit einer Aktivierungsenergie von 8 kcal/Mol ist dafür zu hoch, sondern es muß eine chemische Oberflächenreaktion verhindern. Vermutlich hat diese folgenden Mechanismus:



also zunächst Elektronenübergang vom Bromion zum Chlor, Übertritt des Ag^+-Ions und Bildung eines Keimes von AgCl. Wegen der beliebigen Anordnung erklärt sich so die Entstehung unorientierten Silberchlorids. Man versteht auch die Erscheinung, daß Einkristalle von AgBr schon nach 3 % Umsatz die Reaktionsgeschwindigkeit von AgBr-Pulver erreichen und in ein Haufwerk von kleinen Kristalliten aufbrechen.

In ähnlicher Weise hat SKULIKIDIS auch die formal analoge Reaktion untersucht:

$$PbBr_2 + Cl_2 \longrightarrow PbCl_2 + Br_2$$

die in demselben Temperaturbereich verläuft, aber charakteristische Unterschiede aufweist. Hier wird das Brom nicht im Reaktionskuchen festgehalten, und es übt auch praktisch keine Hemmung aus, der Umsatz ist vollständig. Nun sind die Bleihalogenide Anionenleiter, in denen die negativen Ionen bei erhöhter Temperatur beweglich werden. Man darf sich also hier tatsächlich einen direkten Austausch der ausdiffundierenden Bromionen gegen eindiffundierende Chlorionen vorstellen; der Temperaturkoeffizient von 9 kcal/Mol wäre damit verträglich. Nimmt man in grober Annäherung an, daß der prozentische Umsatz x dem zurückgelegten Diffusionsweg proportional ist, so sollte näherungsweise die Gleichung gelten:

$$x^2 = A\,(100 - x)\,N_{Br^-}\,t,$$

wo N_{Br^-} die Überführungszahl des Bromions in einem Mischkristall des Chlorionengehaltes x nach Messungen von TUBANDT und JOST ist und A eine bis auf Normierungsfaktoren dem Diffusionskoeffizienten proportionale Konstante darstellt. Die Tabelle gibt einige Meßdaten an:

t °C	x %	t min	N_{Br^-} (230 °C)	A
198	25	3,5	0,2	2,77
	50	36	0,49	2,80
	75	360	0,89	3,10

Man sieht, daß A tatsächlich ungefähr konstant ist, was wenigstens eine vorläufige Bestätigung der gebildeten Vorstellung ist.

Hatte in den bisherigen Beispielen das Reaktionsprodukt ein kleineres Volumen als die Ausgangsstoffe und löste sich daher von diesen in Form kleiner Kristallite, wenn nicht gerade Mischkristalle entstanden, so ist beides ausgeschlossen in dem folgenden Beispiel, das S. RIETHMAYER[6] bei uns untersucht hat:

$$TlCl + Cl_2 \longrightarrow TlCl_3$$

[6] S. RIETHMAYER, Diplomarbeit, Universität München 1955.

oder richtiger unter Angabe der entstehenden Kristallarten:

$$4TlCl + Cl_2 \longrightarrow TlCl_3 \cdot 3TlCl \text{ (zitronengelb)}$$
$$TlCl_3 \cdot 3TlCl + Cl_2 \longrightarrow 2(TlCl_3 \cdot TlCl) \text{ (weiß)}$$

Die Reaktion bleibt gewöhnlich in der Nähe der zweiten Stufe stehen, die erste Stufe wird dagegen ohne erkennbare Unstetigkeit durchlaufen. Lange jedoch, ehe diese erste Stufe erreicht ist, durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit ein scharfes Maximum. Der Umsatz ist also hier von dem erwähnten autokatalytischen Typus, und man hat sich vorzustellen, daß in jedem Korn von TlCl bei der ersten Chloreinwirkung Keime von $TlCl_3 \cdot 3\,TlCl$ entstehen, die dann unter Verzehr ihrer Umgebung wachsen. Es ist logisch, die Entstehung der Keime nur in der Oberfläche, wo das Chlor einwirken kann, anzunehmen. Ist nun x die schon umgesetzte Menge, so wird $x^{2/3}$ eine Größe sein, die der Oberfläche des Reaktionsproduktes proportional ist, und es muß, wenn diese Oberfläche Sitz der Reaktion ist, gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x^{2/3},$$

woraus durch Integration folgt:

$$x^{1/3} = k' t$$

oder:

$$x = k'' t^3.$$

Der autokatalytische Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit im ersten Stadium muß also kubisch sein. Dieser «kubische Anlauf» wurde genau beobachtet. Von Interesse ist aber der Wert von k. Zunächst ist selbstverständlich, daß er proportional der Einwaage sein muß, denn mit der Menge Substanz wächst auch die Zahl der Keimstellen. Bei konstanter Einwaage dagegen muß k umgekehrt proportional dem Kornradius sein, denn eine Aufteilung derselben Menge auf kleinere Körner ergibt eine größere Oberfläche und damit mehr Keimstellen. Alles dieses wurde gefunden, ist aber nicht verwunderlich. Interessanter ist, daß man aus demjenigen Umsatz, bei dem die maximale Geschwindigkeit erreicht wird, bei dem also die Keime zusammenzuwachsen beginnen, die Keimdichte in der Oberfläche berechnen kann. Man sieht dies ein, wenn man bedenkt, daß in diesem Augenblick die Dicke der abreagierten Schicht etwa gleich dem mittleren Keimabstand ist. Für TlCl wurden so $4 \cdot 10^7$ Keime je cm^2 gefunden. Das bedeutet einen mittleren Abstand der Keime in der Größenordnung von Tausendstelmillimetern. Das ist aber die Größenordnung, die grobe Störstellen in Kristallen, etwa Wachstumslamellen oder Mosaikblöcke, voneinander entfernt sind, und es ist vernünftig, daß der erste, keimbildende Angriff des Chlors an solchen Stellen erfolgt. – Nach Überschreitung des Geschwindigkeitsmaximums ist der weitere Verlauf nicht mehr interessant: die Geschwindigkeit wird immer mehr unabhängig von Menge und Korngröße. Die Aktivierungsenergie nimmt zu in dem Maße, in dem die zweite der oben angeschriebenen Reaktionen die Oberhand gewinnt.

Reaktionen mit Lösungen

Wir gehen nunmehr über zu Reaktionen, bei denen *B* und/oder *D* gelöste Stoffe sind, also Reaktionen auf nassem Wege. Die Verhältnisse liegen hier insofern anders, als auch feste Phasen ohne erheblichen Dampfdruck und ohne erhebliche Ionenbeweglichkeit in Reaktion treten können, indem sie gemäß ihrem Löslichkeitsprodukt teilweise oberflächlich in Lösung gehen, worauf dann die neue Phase sich aus der Lösung ausscheidet. Es hängt dann von den Bedingungen im einzelnen ab, mit welcher Geschwindigkeit sich dieser Vorgang vollzieht, auch, ob die neue Phase auf der alten oder in der freien Lösung entsteht, und endlich, ob sie orientiert ist oder nicht.

Über das auf Silberhalogeniden sich durch reduzierende Lösungen ausscheidende, unorientierte Silber haben wir schon gesprochen. Wir wollen uns jetzt vorwiegend mit Austauschreaktionen beschäftigen von der Art

$$AgCl + Br' \rightarrow AgBr + Cl'$$

Man kann sie leicht verifizieren, indem man z. B. einen Einkristall von Chlorsilber in eine Kaliumbromidlösung einlegt und die entstandene Schicht röntgenographisch untersucht. Wir betrachten zunächst solche Fälle, in denen keine Isomorphie-Beziehung und infolgedessen auch keine gegenseitige Löslichkeit zwischen den beiden festen Phasen besteht. Drei solche Fälle sind untersucht worden. Der erste Fall ist:

$$AgBr + J' \longrightarrow AgJ + Br'$$

Während Silberbromid kubisch ist, kristallisiert AgJ hexagonal. Dennoch tritt orientierte Aufwachsung ein, weil die Oktaeder-Fläche (111) AgBr mit der Basisfläche (0001) AgJ gleiche Besetzung aufweist, nämlich ein hexagonales Netz gleichnamiger Ionen. Allerdings

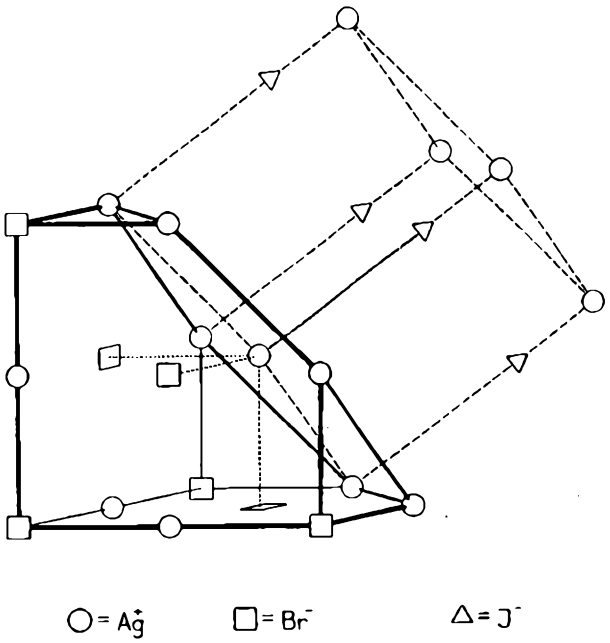


Abb. 3. Aufwachsung von AgJ auf AgBr, (0001) auf (111)

ist die Abweichung der linearen Dimensionen mit 13 % größer als sonst bei orientierten Anläufen nach Bedingung 3 erforderlich. Daß trotzdem die Orientierung möglich ist, wird durch eine energetische Begünstigung der betreffenden Anordnung[7] erklärt. Abb. 3 zeigt diese Aufwachsung, links den an der (111)-Ebene abgeschnittenen AgBr-Würfel, rechts das aufgewachsene AgJ-Prisma. Man sieht von unten in die gemeinsame Ebene hinein. Die punktierten Linien um das zentrale Ag^+ zeigen, daß seine Sechser-Koordination im AgBr durch die Aufwachsung zur Vierer-Koordination, wie im AgJ selbst, umgebaut wird.

Ein zweiter interessanter Fall ist die Reaktion

$$TlBr + Ag^+ \longrightarrow AgBr + Tl^+$$

Beim Eintauchen von TlBr-Einkristallen in $AgNO_3$-Lösung wächst Silberbromid orientiert auf TlBr auf, obgleich TlBr kubisch im CsCl-Gitter, AgBr aber im NaCl-Gitter kristallisiert. Die beiden Rhombendodekaederflächen (110) fallen aufeinander, und zwar so, daß die Richtung [100] in der einen parallel [010] in der anderen ist[8]. Es ließ sich zeigen, daß diese Aufwachsung dichter und daher fester ist als die gewöhnlich beim Aufkristallisieren, z. B. von NH_4Br auf PbS, beobachtete Aufwachsung der beiden Würfelflächen (100) aufeinander mit $[100]NH_4Br \,//\, [110]PbS$. Es liegt dies daran, daß (110)-Flächen am PbS nicht auftreten, wohl aber am CsCl-Gitter des TlBr.

Der dritte Fall ist ein solcher, in dem die Gitter so weit verschieden sind, daß überhaupt keine affinen Netzebenen mehr existieren, so daß keine orientierte Aufwachsung eintreten kann. Es ist die Reaktion:

$$PbCrO_4 + SO_4'' \longrightarrow PbSO_4 + CrO_4''$$

Das in schwefelsaurer Lösung aus Bleichromat entstehende Sulfat wächst größtenteils frei in der Lösung, teilweise auch an der Oberfläche des Chromats, zuweilen sogar als Pseudomorphose an dessen Platz, immer aber völlig polykristallin und unorientiert. Dafür aber läßt sich in diesem Fall die Kinetik des Vorgangs gut verfolgen, da die freigewordenen CrO_4'' photometrisch als Funktion der Zeit bestimmt werden können[9]. Es stellte sich dabei heraus, daß das Lösungsgleichgewicht des Bleichromats immer unmeßbar rasch sich einstellt, wobei allerdings sein Löslichkeitsprodukt in Gegenwart von steigenden Mengen von SO_4''-Ionen immer geringer wird wegen der Adsorption von SO_4''-Ionen an seiner Oberfläche. Geschwindigkeitsbestimmend ist dann die Bildung des Sulfates aus Blei- und Sulfat-Ionen, die teilweise in der freien Lösung, teilweise an der Oberfläche des Mutterkristalls erfolgt.

[7] G.-M. Schwab, *Trans. Faraday Soc. 43* (1947) 715; *Z. anorg. allg. Chem. 254* (1947) 221.

[8] G.-M. Schwab, *Trans. Faraday Soc. 43* (1947) 724; *Z. anorg. allg. Chem. 254* (1947) 234.

[9] G.-M. Schwab und E. Schwab-Agallidis, Kolloid-Z. *104* (1943) 67.

Wir wenden uns jetzt solchen Lösungsreaktionen zu, in denen *A* und *C* miteinander Mischkristalle zu bilden in der Lage sind. Das können entweder Reaktionen sein, bei denen ein schwerer lösliches Produkt gebildet wird, wie

$$AgCl + Br' \longrightarrow AgBr + Cl'$$
$$TlCl + Br' \longrightarrow TlBr + Cl'$$
$$PbCl_2 + 2Br' \longrightarrow PbBr_2 + 2Cl'$$

oder aber es können Reaktionen sein, bei denen ein leichter lösliches Produkt entsteht, entweder aus chemischen Gründen, wie bei

$$2AgBr + Cl_{2(aq)} \longrightarrow 2AgCl + Br_{2(aq)}$$

oder weil das Produkt durch Mischkristallbildung stabilisiert und schwerer löslich gemacht worden ist, wie bei

$$AgBr + Cl' \text{ (konz.)} \longrightarrow AgCl \text{ (Mischkristall)} + Br'$$ [10]

Während nun, wie wir sahen, in gasförmigem Chlor auf AgBr unorientiertes AgCl aufwächst, wächst in Chlor*wasser* das AgCl orientiert auf, und zwar deshalb, weil eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen (kenntlich an einer kontinuierlichen Schwärzung zwischen Mutterinterferenz und Tochterinterferenz) den Übergang vermittelt. Wegen der Isomorphie beider Gitter liegen hier die Interferenzflecken beider Gitter auf den Schichtliniendiagrammen der Einkristalle dicht nebeneinander, und beide Gitter stehen völlig parallel. Man bezeichnet diese Erscheinung als «isomorphen Anlauf». Ähnlich wächst nicht reines AgCl auf AgBr in konzentrierten Cl'-Lösungen auf, sondern ein Mischkristall von 40 % AgCl bei gefälltem, von 80 % AgCl bei geschmolzenem AgBr, weil nur er in der betreffenden Lösung eine kleinere Löslichkeit hat als AgBr.

Auch bei der Gruppe von Reaktionen, in denen ein schwerer löslicher Körper entsteht, ist das Auftreten von Mischkristallen charakteristisch. So wächst auf TlCl in Br'-Lösung nach 24 Stunden ein 50prozentiger Mischkristall auf und erst nach drei Tagen das reine TlBr. Der Anlauf von TlBr in J'-Lösung bleibt sogar endgültig beim Mischkristall stehen, weil reines TlJ sich in der Gitterkonstante zu stark (5,5 %) unterscheidet. TlJ wächst aus dem Grunde auf TlCl überhaupt nicht auf. Auf AgCl entsteht stets *neben* dem stabilen Endprodukt, AgBr, ein Mischkristall, der nach 20 Sekunden 60 %, nach 30 Sekunden 70 % und nach 60 Sekunden 85 % AgBr enthält.

Da alle diese Mischkristalle mit einer Lösung im Gleichgewicht stehen müssen, die einen großen Überschuß an Cl' enthält, muß man sich offenbar folgende Vorstellung von ihrer Entstehung machen: Unmittelbar vor der Oberfläche besteht die Br'-Konzentration, die mit dem AgBr im Gleichgewicht ist, und diese fällt innerhalb einer kleinen Diffusionsstrecke auf fast null ab. Ebenso fällt die Cl'-Konzentration von ihrem hohen, vorgegebenen Wert im Lösungsinnern auf sehr kleine Werte in unmittelbarer Nähe der sie verzehrenden Ober-

[10] G.-M. Schwab, *Kolloid-Z. 101* (1942) 204, s. a. Anm. [2,7,8].

fläche ab, und irgendwo dazwischen, dort, wo der orientierte Mischkristall gebildet wird (10^{-8} cm vor der Oberfläche), besteht dann gerade das Konzentrationsverhältnis, das diesen Mischkristall entstehen läßt.

Über die Geschwindigkeit dieser Vorgänge kann man sich noch keine genauen Vorstellungen machen, weil sie ja nicht zu Ende gehen, sondern zum Stillstand kommen, wenn der Grundkristall überwachsen ist, und dann nur äußerst langsam zum stabilen Bromid weiterlaufen. Dieser Stillstand tritt bei Silbersalzen nach Sekunden, bei Thalliumsalzen und Bleisalzen nach Minuten ein, ohne daß ein sinnvoller Zusammenhang mit den Werten der Löslichkeitsprodukte oder ihrer Verhältnisse bestünde.

Kürzlich hat sich J. GRADMAIER[11] eingehend mit den betreffenden Vorgängen bei den Bleihalogeniden beschäftigt, die nicht dem regulären System angehören, aber lückenlos miteinander mischbar sind. Die Löslichkeitsprodukte von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ liegen zwar weit auseinander ($2{,}3 \cdot 10^{-5}$ und $8{,}5 \cdot 10^{-8}$), aber dennoch lassen sich die Reaktionen in beiden Richtungen führen, d. h. $PbCl_2$ läßt sich mit konzentrierter HBr in $PbBr_2$ überführen und $PbBr_2$ durch konzentrierte HCl in $PbCl_2$, weil noch die Komplexbildungsvorgänge

$$PbCl_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons PbCl_4^{--}$$
$$PbBr_2 + 2Br^- \rightleftharpoons PbBr_4^{--}$$

mit der besonders großen Stabilität des $PbBr_4^{--}$ dazukommen.

Beim Anlauf von $PbBr_2$ in Salzsäure wurden nun nebeneinander zwei Mischkristalle gefunden, ein chloridarmer (7–8 %) und ein chloridreicher (anfangs 80 %, schließlich 100 %) und mit geringer Intensität auch die dazwischen gelegenen. Bei hoher HCl-Konzentration (5-*n*) entstehen daneben auch ungeordnete chloridreiche Mischkristalle, bei noch höherer Konzentration dagegen treten die chloridreichsten Mischkristalle überhaupt nicht mehr auf.

[11] J. GRADMAIER, Diplomarbeit, Universität München 1955.

Es ist klar, daß diese verwickelten Verhältnisse durch das Zusammenspiel von einfacher Auflösung unter Dissoziation in einfache Ionen und von Komplexbildungsreaktionen hervorgebracht werden. Eine quantitative Theorie setzt aber wohl eine genauere Kenntnis der räumlichen Anordnung der Schichten voraus.

Schluß

Die im vorstehenden geschilderten Beispiele von Anlaufreaktionen in Gasen und in Lösungen mit und ohne Mischkristallbildung und mit und ohne Orientierung dürften gezeigt haben, wie mannigfaltig das Gebiet dieser Vorgänge gestaltet ist und wie verschiedenartige kinetische und kristallographische Verhältnisse anzutreffen sind. Es ist eben wesentlich, daß nicht, wie die Thermodynamik vielleicht vermuten ließe, ein Schema für alle Vorgänge der besprochenen Art gilt, sondern daß die Beschaffenheit des Systems und die Beziehungen zwischen den verschiedenen Phasen in jedem Falle andere Erscheinungen schaffen können. Eben deshalb mußten viele Beispiele untersucht werden, um die verschiedenen Typen herauszuarbeiten.

Die praktische Bedeutung solcher Untersuchungen liegt unmittelbar auf der Hand, ist aber recht mannigfaltig: man denke an die Korrosion der Metalle, aber auch der Baustoffe, an die Photographie, an doppelte Umsetzungen in der anorganischen Technik, an die Reaktionen im Mörtel und Zement, an metallurgische Vorgänge, an die Veränderungen von Ofen- und Konverter-Futtern usw. Alle diese Gebiete werden früher oder später Nutzen aus der Erkenntnis der Elementarvorgänge in Phasengrenzen ziehen.

Allen Stellen, die diese Untersuchungen oder einen Teil davon unterstützt haben, wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Münchner Universitäts-Gesellschaft, sei an dieser Stelle herzlichst gedankt.

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., Mühlemattstraße 17, Luzern
Sekretär / Secrétaire: Dr. M. LÜTHI, Alpenstraße 10, Burgdorf
Präsident der Schweizerischen Chemiker-Kammer / Président de la Chambre suisse des chimistes: Dr. A. FERRERO, 1, avenue de Miremont, Genève
Geschäftsstelle und Stellenvermittlung / Bureau et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG, Seefeldstraße 8, Zürich 8, 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

Neue Mitglieder

Bernheim Peter M., dipl. Textil-Ing., c/o Erba AG, Breitensteinstraße 46, Zürich 37
Planta-Jenny H., Maschinen und Apparate für die chemische Industrie, Berlingen TG

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

Angewandte Isotopenforschung

Übersichtsreferate über die Vorträge, die anläßlich der Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 4. Juni 1955 in Bern gehalten wurden

Radioaktive und stabile Isotope als Hilfsmittel der angewandten Forschung in Chemie und Physik

Von Prof. Dr. F. G. Houtermans, Bern

Die Verwendung radioaktiver und stabiler Isotope zur Lösung von Problemen der Technik, besonders der technischen Chemie, der Werkstoffkunde, der Biochemie und Geologie, hat heute einen solchen Umfang angenommen, daß es nicht möglich ist, im Rahmen dieses Kurzreferats eine auch nur annähernde Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten und die hierbei verwendeten Methoden zu geben. Die Indikator- oder *tracer*-Technik der Chemie unter Anwendung radioaktiver Isotope geht auf die Arbeiten von von Hevesy und Paneth zurück, die vergeblich versucht hatten, mit chemischen Mitteln das radioaktive Bleiisotop RaD, das Pb^{210}, von gewöhnlichem Blei zu trennen. Isotope sind in ihrem Aufbau der Elektronenschale und daher in ihrem chemischen Verhalten völlig gleich, nur bei leichten Elementen zeigt sich eine geringe Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, die zu geringen Isotopenanreicherungen bei chemischen Reaktionen Anlaß gibt. Die Indikatortechnik beruht auf der leichten Nachweisbarkeit geringster, unwägbarer Mengen radioaktiver Isotope. Die Einheit eines radioaktiven Elements ist das Curie. Es ist diejenige Menge eines radioaktiven Elements, die $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Zerfallsakte pro Sekunde gibt. 1 Curie Radium ist 1 Gramm Radium. Die in Gramm gemessene Menge M eines radioaktiven Elements, die 1 Curie entspricht, ist gegeben durch

$$M_{\text{Curie}} = \frac{T}{1622} \cdot \frac{A}{226{,}05} \text{ Gramm} = 2{,}727 \cdot T \cdot A \ \mu\text{g},$$

wo A das Atomgewicht des radioaktiven Isotops und T seine Halbwertszeit in Jahren ist. 10^{-9} Curie sind mit einer Zählanordnung leicht nachweisbar, was z. B. für das Phosphorisotop von 14 Tagen Halbwertszeit einer Gewichtsmenge von nur $1{,}2 \cdot 10^{-15}$ g entspricht. Durch Zusatz eines radioaktiven Isotops in praktisch unwägbarer Menge lassen sich die Reaktionswege des betreffenden Elements bequem verfolgen, auch dann, wenn es sich um sehr verwickelte, z. B. biochemische Reaktionen, handelt. Schon heute verdanken wir der Anwendung dieser Methode wichtigste Aufschlüsse, z. B. über die Kohlensäureassimilation der Pflanze und den Mechanismus der Nervenleitung.

Eine weitere Anwendung der Indikatorenmethode ist die, daß jede – auch eine unvollständige – Trennungsmethode der qualitativen Chemie sich zu einer quantitativen Analyse eignet, da ja der nicht abgetrennte Anteil des fraglichen Elements, der z. B. bei einer Fällung im Filtrat zurückbleibt, sich durch eine einfache Aktivitätsmessung und den Aktivitätsvergleich mit der Ausgangslösung messen und in Rechnung stellen läßt. Hierzu eignen sich besonders die sogenannten Becherzählrohre, in die eine immer gleichbleibende Menge der zu messenden Lösung einpipettiert wird und die mit hoher Genauigkeit die Konzentration des radioaktiven Isotops in der Lösung zu bestimmen erlaubt.

Vorzüglich eignet sich die Indikatorenmethode gleichfalls zur Bestimmung des Löslichkeitsprodukts sehr schwer löslicher Salze, und damit gleichfalls zu Korrosionsuntersuchungen an Gläsern, Metallen und anderen Stoffen, indem der festen Substanz ein radioaktives Isotop als Indikator zugesetzt wird und dessen allmähliches Erscheinen in der Lösung mit einem Becher- oder Eintauchzählrohr gemessen wird.

Von den Anwendungen der Indikatorenmethode auf biologische und biochemische Probleme und auf solche der präparativen organischen Chemie soll hier nicht die Rede sein. Doch soll noch kurz auf einige Anwendungen großräumiger Art auf Probleme der Bodenkunde und auf solche der angewandten Geologie eingegangen werden. Beim Bau von Kläranlagen und bei der Beurteilung der Wirkungsweise bestehender Anlagen dieser Art interessiert die mittlere Verweilzeit des Wassers in der Anlage. Diese kann in einfacher Weise gemessen werden, indem der Anlage zu einem gewissen Zeitpunkt radioaktive Lösungen beigemengt werden und ihr Abfluß am Ausgang mit Zählrohren gemessen wird. Auch das Problem des Verfolgens von Wasserläufen und verschiedene Grundwasserprobleme sind schon mit radioaktiven Indikatoren in Angriff genommen worden, wobei namentlich dem Wasserstoff mit der Masse 3, dem Tritium, mit etwa 12 Jahren Halbwertszeit eine große Rolle für die Hydrologie zukommen dürfte.

Eine wichtige Anwendung ergab sich aus dem Problem der Stranderosion für flache Küstengebiete, wie sie in den Niederlanden und an den Nordsee-Inseln zu finden sind. Hier müssen Schiffahrtswege durch Bagger freigehalten werden, und wenn es gelänge, den Verlauf der Strömungen, denen der anderwärts weggetragene Sand folgt, festzustellen, so ließen sich durch Betonierung an wenigen Stellen möglicherweise große Kosten ersparen. Ein früherer Mitarbeiter des Referenten, Herr Wendt vom Amt für Bodenforschung in Hannover, ist nun dazu übergegangen, Glas-Sand mit einem gewissen Gehalt an Co^{60} in großem Umfang herzustellen und seinen Weg und seine Ablagerung im Meere mit Zählrohren festzustellen.

Eine weitere Gruppe von Anwendungen radioaktiver Isotope sind solche, bei welchen die physikalischen Eigenschaften der ausgesandten Strahlung selbst ausgenutzt werden. Der Vortragende führte einen Fällungsindikator vor, der anzeigt, ob eine chemische Fällung vollständig vor sich gegangen ist. In einem hohen Topf befindet sich eine Lösung, die radioaktiv induziertes Wismut mit einem Zusatz von Bi^{210} enthält, der durch einen Zusatz eines Sulfids zur Fällung gebracht wird. Ist der ganze Niederschlag gefallen, so daß die β-Strahlen das Zählrohr nicht mehr erreichen, so geht die Zählrate des Zählrohrs auf den normalen Nulleffekt zurück, der von geringen radioaktiven Verunreinigungen der Umgebung und der kosmischen Strahlung stammt. Desgleichen auf dem Prinzip der Abschirmung von Strahlung beruhen die Flüssigkeitsstand-Anzeiger, die es gestatten, die Standhöhe in großen Gefäßen kontinuierlich anzuzeigen, da die Flüssigkeit den Durchgang der γ-Strahlung zwischen einem radioaktiven Präparat und einem auf der andern Seite des Kessels angebrachten Zählrohr abschirmt. Bei der Fabrikation von dünnen Folien aus Kunststoffen oder Metallen geschieht die Kontrolle der Dicke heute schon vielfach durch die Messung der Intensität der die Folie durchsetzenden β-Strahlung eines kleinen Präparats mittels Zählrohr oder Ionisationskammer. Es soll auch hier ein Beispiel angeführt werden, das dem Arbeitsbereich der Bodenforschung entnommen ist. Für den Bau von Autostraßen, be-

sonders der Autobahnen, spielt es eine große Rolle, die effektive Bodendichte zu kennen, bevor der Straßenbelag aufgelegt wird. Zu diesem Zwecke ist es möglich, in ein Loch ein Cobaltpräparat in eine Tiefe von etwa 50 cm bis 1 m einzuführen und die γ-Strahlung des Präparats in verschiedener Entfernung an der Oberfläche zu messen, da die Abschirmung der γ-Strahlung praktisch genau dichteproportional ist.

Bekannt ist, daß sich der Uran- und Thoriumgehalt von Substanzen mit Zählrohren sehr empfindlich messen läßt, aber weniger bekannt, daß auch die β- und γ-Strahlung des Kaliums es erlaubt, Kaliumanalysen von Salzgemischen und Lösungen mit recht guter Genauigkeit durchzuführen. Hierzu eignen sich gleichfalls die schon vorhin erwähnten Becher- oder Eintauchzählrohre.

Vor der Besichtigung des Physikalischen Institutes, die sich der Einführung des Vortragenden anschloß, wies der Referent darauf hin, daß sich das Institut unter seiner Leitung im wesentlichen mit zwei Problemkreisen beschäftigt. Einmal mit der Untersuchung der kosmischen Strahlung, hauptsächlich mit der Methode der photographischen Emulsionen, zum andern mit dem Grenzgebiet der Kernphysik, der Mineralogie, Geologie und analytischen Chemie, den Fragen nach dem Alter der Mineralien und Gesteine, ja der Erde überhaupt. Eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Erforschung dieser Fragen ist die Messung der Häufigkeit der stabilen Isotope des Bleis, und zwar sowohl des radiogenen Bleis aus Uran- und Thoriumminералien wie des gewöhnlichen Bleis verschiedenster Herkunft.

Diesen Analysen dient ein Massenspektrometer, das die verschiedene Ablenkbarkeit von Ionen verschiedener Masse in einem Magnetfeld benutzt und eine Meßgenauigkeit von etwa 0,1 % beim Blei erlaubt. Dieses Instrument wurde noch in Göttingen und Bonn von Mitarbeitern von Professor PAUL (Bonn) nach dessen Konstruktion erbaut. Der Messung des radioaktiven Bleiisotops RaD und Altersbestimmungen nach der sogenannten RaD-Methode dient eine Anzahl Zählapparaturen, die zusammen mit der radioaktiven Abteilung des anorganisch-chemischen Instituts betrieben werden. Eine Proportionalzählanordnung zur Messung des Radium- und Thorium-Gehalts von Lösungen dient der Analyse von Gesteins- und Mineralaufschlüssen, eine Szintillationsanordnung zur Messung von α-Strahlen der Bestimmung des Uranäquivalents von Gesteinspulvern. Zur Datierung archäologischer und prähistorischer Funde sowie von organischen Resten bis zu den Eiszeiten dient eine Koinzidenzapparatur, die die Messung des Gehalts des Kohlenstoffs an dem radioaktiven Kohlenstoffisotop C^{14} gestattet, das sich dauernd durch die Neutronen der kosmischen Strahlung in unserer Atmosphäre bildet und ohne große Mühe Altersbestimmungen bis zu Altern von etwa 25000 Jahren ermöglicht. Auch diese Arbeiten brauchen die Unterstützung der Chemie, da die Zählung an Acetylen erfolgt, das aus dem organischen Kohlenstoff hergestellt werden muß. Ein erst kürzlich aufgenommener Forschungszweig ist die Analyse der Thermolumineszenz von Kristallen, die durch ihren Gehalt an radioaktiven Elementen angeregt werden und diese in Form von sichtbarer Strahlung bei Erhitzung abgeben, wodurch sich interessante Schlüsse über die thermische und radiologische Geschichte von Mineralien und Gesteinen herleiten lassen.

Angewandte Kernchemie

Von Prof. Dr. W. BUSER, Bern

Soweit die Isotopenforschung und ihre Anwendung zur Hauptsache auf chemischen Grundlagen und Methoden beruht, wird sie am besten unter dem Sammelbegriff Kernchemie zusammengefaßt. Die Kernchemie befaßt sich mit der chemischen Seite der Gewinnung, Untersuchung und Anwendung von Isotopen. Wenn es sich dabei um instabile, d. h. radioaktive Isotope handelt, die auf Grund ihrer Strahlung festgestellt und gemessen werden, spricht man von Radiochemie, ein Ausdruck, der auf SODDY (1910) zurückgeht.

Als Teilgebiet der Kernchemie ist auch die Chemie der schnellen Atome *(hot atom chemistry)* zu betrachten. Bei Kernprozessen bilden sich hochangeregte Atome, die sich mit Anfangsgeschwindigkeiten, die einer Temperatur von Millionen an Celsiusgraden entsprechen können, durch die Materie bewegen. Das Studium ihrer Reaktionen ist wichtig für die Beurteilung des Verhaltens von Baustoffen von Kernreaktoren und für die Gewinnung von hochaktiven Isotopenpräparaten.

Eng mit der Kernchemie verknüpft ist die Strahlungschemie. Die chemische Wirkung radioaktiver Strahlungen wird nicht nur in der Medizin und Biologie, sondern auch in Industrie und Technik bereits in großem Maßstabe praktisch ausgenützt.

Für den Chemiker, der gewohnt ist, mit dem eigentlichen recht abstrakten Begriff des Atoms zu rechnen, haben die radiochemischen Methoden ihren ganz speziellen Reiz. Hier werden die einzelnen Atome zu Realitäten. Sie melden sich, wenn sie zerfallen, im Zählwerk an und können Stück für Stück gezählt werden. Man kann ihren Weg verfolgen und ihre Quantität jederzeit messen. Wenn alle Faktoren in Rechnung gestellt werden, die bei der Messung radioaktiver Strahlung zu berücksichtigen sind, dann ist die im Zählwerk registrierte Anzahl von Zerfällen ein Maß für die Konzentration des Radioelementes, das die Strahlung aussendet.

Noch vor wenigen Jahren waren die radiochemischen Methoden praktisch auf die Elemente mit natürlicher Radioaktivität beschränkt. Die Arbeiten von HAHN, VON HEVESY und PANETH haben viel zu ihrer Entwicklung beigetragen. Seit der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität durch JOLIOT-CURIE (1934) sind bei allen Elementen radioaktive Isotope hergestellt worden. Das Periodensystem des Kernchemikers umfaßt heute 101 Elemente mit über 1000 Atomarten. Mit Ausnahme einiger leichter Elemente (He, Li, B, N, O, Ne, Mg, Al), die nur sehr kurzlebige radioaktive Isotope aufweisen, sind bei allen Elementen Atomarten mit einer Halbwertszeit bekannt, die für experimentelle Zwecke genügen kann.

Radiochemische Methoden lassen sich bereits mit einfachen Mitteln auf zahlreiche Probleme anwenden. Man braucht dazu: 1. Radioaktive Isotope und markierte Verbindungen. Diese lassen sich bei den Reaktorbetrieben im Ausland und wohl auch bald einmal in der Schweiz kaufen. 2. Einen Präparierraum mit gutem Abzug. Beim Einsatz kleiner Aktivitäten (Mikrocuriebereich) kann das normale Arbeitslaboratorium ausreichen; beim Arbeiten mit größeren Aktivitäten ist ein Raum mit speziellen Schutzvorrichtungen am Platze. 3. Eine Meßvorrichtung mit GEIGER-MÜLLER-Zählrohren und einem Impulszähler. Solche Geräte sind heute in mannigfacher Ausführung und für alle möglichen speziellen Bedürfnisse im Handel. Die Meßvorrichtung wird am besten räumlich getrennt vom Präparierraum aufgestellt. Vor allem aber – und das ist der wichtigste Punkt – braucht es einen Chemiker, der im Umgang mit radioaktiven Isotopen ausgebildet ist, der die Versuche richtig planen und durchführen kann und der die Meßresultate zu interpretieren versteht; einen Chemiker, der auch über die Gefährlichkeit radioaktiver Atomarten im Bilde ist und sich und seine Umgebung vor Schäden zu bewahren weiß.

Die Radiochemie ist ebenso vielseitig und ebenso umfassend wie die Chemie überhaupt. Überall, wo Materie untersucht, bearbeitet und umgesetzt wird, lassen sich radiochemische Methoden einsetzen. Da nicht alle ihre ungezählten Möglichkeiten zur Sprache gebracht werden können, soll hier lediglich ihre Leistungsfähigkeit anhand eines Beispieles etwas hervorgehoben werden.

Gegenwärtig nimmt man an, daß durchschnittlich 0,14 Atome Tritium (T) pro cm^2 Erdoberfläche und pro Sekunde durch die Einwirkung der kosmischen Strahlung entstehen. Unter Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls des Tritiums, der mit

einer Halbwertszeit von 12 Jahren vor sich geht, wurde von LIBBY berechnet, daß im radioaktiven Gleichgewicht insgesamt 2050 g T im Wasser der Ozeane, Seen, Flüsse und der Atmosphäre vorhanden sind. D. h. auf 10^{18} H entfällt rund 1 T. Wenn 5 l Wasser auf elektrolytischem Wege auf wenige cm^3 eingeengt werden, so läßt sich die Radioaktivität des T mit Hilfe eines Gaszählrohres quantitativ bestimmen. Aus der spezifischen Aktivität des Wassers lassen sich Rückschlüsse über seine Herkunft ziehen. In 5 l Rheinwasser wurden auf diese Weise 12 Tritiumzerfälle pro Minute gefunden. Das entspricht einer Tritiummenge in der Größenordnung von 10^{-16} g. Bei Isotopen mit kürzerer Halbwertszeit, wie z. B ^{24}Na ($T_{½}$ = 14,8 h) oder ^{56}Mn ($T_{½}$ = 2,6 h) liegt die Erfassungsgrenze noch drei bis vier Zehnerpotenzen tiefer.

Die Radiochemie erschließt den Substanzbereich bis zu 10^{-20} g. Darüber hinaus gestattet sie aber auch im Bereich der Makro- und Mikroquantitäten oft außerordentliche Einsparungen an Zeit- und Arbeitsaufwand, gerade etwa bei der Stofftrennung und der Analyse. Die Methoden der Isotopenverdünnungsanalyse und der Aktivierungsanlayse finden mit Recht stets neue Anwendungsgebiete. So gut wie die Kernreaktoren ein Bestandteil unserer Energiewirtschaft zu werden im Begriffe sind, so gut werden ihre Nebenprodukte, die radioaktiven Isotopen, Bestandteile des Reagenzienvorrates des Chemikers werden.

Die dem Vortrag sich anschließende *Besichtigung* zeigt die Räumlichkeiten und Apparate, die für radiochemische Zwecke zur Verfügung stehen. Im Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie ist ein Präparierlabor und ein Meßraum vorhanden. Ein *Hot-Labor* soll demnächst im Keller des Instituts, möglichst weit weg vom Meßraum, ausgebaut werden. Im benachbarten THEODOR-KOCHER-Institut wurde in Zusammenarbeit mit dem Physikalischen Institut ein C^{14}-Laboratorium eingerichtet, in dem die chemische Aufarbeitung des organischen Materials für die Altersbestimmung nach der C^{14}-Methode vorgenommen wird.

Die Demonstrationen zeigen einige Beispiele radiochemischer Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.

Die *Trennung von Ionen* wird einerseits anhand einer Ionenaustauschersäule mit angeschlossenem Durchflußzählrohr und Fraktionensammler vorgeführt. Die mit dem Zählrohr im Eluat laufend gemessene Aktivität wird über einen Impulsfrequenzmesser, der mit einem Schreibgerät gekoppelt ist, in Form von Elutionskurven direkt aufs Papier geschrieben. Anderseits wird die Trennung einer unwägbar kleinen Menge von Spaltprodukten (^{90}Sr, ^{90}Y, ^{95}Zr) auf papierchromatographischem Wege gezeigt. Die analytisch nicht mehr nachweisbaren radioaktiven Isotope des Sr und Y lassen sich mit einem Autoradiogramm genau lokalisieren.

Die Leistungsfähigkeit und Eleganz radiochemischer Verfahren in der *Analyse* wird durch eine quantitative Bestimmung kleiner Thoriummengen in Uranmineralien, die auf der Messung des ThB beruht, illustriert.

Die Versuche über den SZILARD-CHALMERS-*Effekt* und die *Isotopenanreicherung* bei *(n,γ)*-Prozessen, die neben Ionen- und Isotopenaustauschreaktionen gegenwärtig einen Bestandteil des Forschungsprogrammes der Berner radiochemischen Arbeitsgruppe darstellen, werden anhand des *α*-Rückstoßes beim ThC veranschaulicht. Das aus dem ThC (^{212}Pb) entstehende ThC″ (^{208}Tl) erhält beim Austritt des *α*-Teilchens einen Rückstoßimpuls, der ausreicht, um die Atome des ThC″ von einer ThC-haltigen Metallfolie auf eine zweite Folie überspringen zu lassen.

Im Kohlenstofflabor wird an der Hochvakuumapparatur die Verarbeitung einer antiken Holzprobe zu Acetylen demonstriert. Der Gehalt an radioaktivem ^{14}C wird im Acetylen nach dreißigtägiger Lagerung (um den Zerfall allfällig anwesender Radonatome abzuwarten) mit dem gepanzerten Gaszählrohr des Physikalischen Instituts gemessen. Aus dem ^{14}C-Gehalt läßt sich das genaue Alter der Probe berechnen.

Radioisotope als Hilfsmittel der biologischen Forschung

Von PD Dr. W. MINDER, Bern

1. Allgemeine Bemerkungen

Ohne Zweifel haben die Radioisotope, als außerordentlich wirksames neues Hilfsmittel zum quantitativen Studium von Stoffumsätzen, in der biochemischen Forschung die bisher ausgedehnteste Anwendung gefunden. Es kann deshalb im vorgegebenen Rahmen nur ein ganz kleiner Ausschnitt des gesamten Arbeitsgebietes und besonders der bisherigen Ergebnisse mitgeteilt werden.

Ein Radioisotop sollte, um in biologischen Untersuchungen leicht verwendbar zu sein, drei Bedingungen erfüllen. Es sollte eine für den Gang der Untersuchung geeignete *radioaktive Lebensdauer* aufweisen, ferner eine Strahlung aussenden, die ohne besondere Schwierigkeiten gemessen werden kann, und schließlich sollte es in biologischen Stoffumsätzen überhaupt von Bedeutung sein. Diesen Anforderungen entsprechen von den etwa 600 bekannten Radioisotopen, besonders wegen der letztgenannten Bedingung, nur etwa 30. Für die biologisch eminent wichtigen Radioisotope H^3 (T) und C^{14} ist die zweitgenannte Bedingung nicht erfüllt, weswegen ihre sinnvolle Verwendung vorläufig auf personell und materiell sehr gut ausgestattete Institute beschränkt bleibt.

Der Gang einer vollständigen Untersuchungsreihe könnte etwa durch das nachfolgende Schema veranschaulicht werden:

1. Überführung des Radioisotops in eine geeignete Verbindung mit nachfolgender Messung der *spezifischen Aktivität*, d. h. der Konzentration des Isotops in derselben, ausgedrückt z. B. in mc/g (Millicurie pro Gramm) Substanz.
2. Zufuhr der Verbindung an das Objekt der Untersuchung (Verfütterung, Injektion, Inhalation, perkutane Zufuhr bei Tieren, Nährlösung, Assimilation bei Pflanzen und Mikroorganismen, chemischer Umsatz bei abgetrennten Substanzen).
3. Isolation der von der Untersuchung betroffenen Stoffe durch chemische Trennungsmethoden, Reinigung und Identifikation derselben, Bestimmung ihrer Menge.
4. Messung der Radioaktivität der isolierten Verbindungen und Berechnung ihrer spezifischen Aktivität.
5. Bildung der Bilanzen mit der zugeführten Menge des Isotops unter Berücksichtigung der Zerfallszeit, der Ausscheidung und eventuell anderer äußerer Faktoren.

Unter den obgenannten Voraussetzungen erlauben die Versuchsergebnisse quantitative Antworten auf die folgenden Fragestellungen:

a) Wo ist das zugeführte Element hingelangt, in welchem Maße und in welcher Zeit?
b) Welche chemischen Veränderungen sind in den Verbindungen des Radioisotops seit seiner Zufuhr eingetreten, wo haben dieselben stattgefunden und welche Reaktionen haben zu denselben geführt (Zwischenglieder)?
c) Wie lange dauert es, bis eine bestimmte Menge eines bestimmten Stoffes aufgebaut oder abgebaut wird, welche Systeme oder Organe sind am Aufbau oder am Abbau beteiligt, und welches ist ihr quantitativer Anteil?
d) In welchen Organen finden sich die Stoffreserven, in welchem Maße dienen sie der Speicherung bestimmter Substanzen, in welcher Form findet die Speicherung statt, unter welchen Bedingungen wird die Reserve aufgefüllt und unter welchen entleert, und wie lange dauern diese Vorgänge?

Ist die Durchführung der Versuchsreihe nicht so vollständig, wie oben im Schema angegeben, so sind trotzdem quantitative Antworten auf einzelne der angeführten Fragestellungen möglich.

2. Einige Beispiele

Läßt man den Pilz *Penicillium chrysogenum* auf einer Nährlösung wachsen, in der der Schwefel Sulfationen S^{35} enthält, so ist das aus der Kultur isolierte Penicillin im Thiacolidinring radioaktiv markiert. Damit konnte gezeigt werden (Few, Cooper und Rowley, Maas und Johnson, Lester und Smith), daß sich dieses hervorragende Antibiotikum in bestimmter Menge (etwa 1000 Moleküle) an die Hülle der von ihm angreifbaren Mikroorganismen anlagert, und diese, aber nur diese, hier bei der Zellteilung einen Stoff in bestimmter Menge aufbauen müssen, welcher sich spezifisch mit Penicillin verbindet. Diese Bindung kann ohne ernsthafte Konsequenzen für die Organismen nicht mehr gelöst werden. Offenbar ist die optimale therapeutische Konzentration des Antibiotikums dann vorhanden, wenn sie gerade ausreicht, um alle Moleküle des Bindungsstoffes abzusättigen.

Radiocalcium Ca^{45} als Ca^{++} verbindet sich schon innerhalb einer Minute nach Injektion in die Blutbahn praktisch quantitativ mit den Blutproteinen, wenn die Menge nicht unphysiologisch extrem hoch ist, und es wird aus dieser Bindung nach zwei sehr deutlich trennbaren zeitlich exponentiellen Ausbaufunktionen, zu etwa zwei Dritteln schon nach wenigen Minuten, und zu etwa einem Drittel nach etwa zwei Stunden wieder weggeführt (Minder und Gordonoff, Comar). Etwa 60 bis 70 % der zugeführten Ca-Menge geht in das Knochensystem über, der Rest wird größtenteils durch die Nieren ausgeschieden. Der Ca-Einbau und Ausbau in das Knochensystem erfolgt wesentlich durch Ionenaustauschvorgänge, wobei für das Ausmaß des Austausches die besondere Feinstruktur und die außerordentlich große Oberfläche der anorganischen Knochensubstanz maßgeblich sind.

Knochensubstanz und Zahnschmelz zeigen Austauscherscheinungen (offenbar gegen OH^-) auch mit F^-, was mit Hilfe von F^{19} geprüft werden konnte (Bonner, Mühlethaler). Diese Tatsache ist mit einer wahrscheinlichen Schutzwirkung des Fluors gegen die Zahnkaries in Verbindung gebracht worden, und es wird von zahlreichen Autoren eine Kariesprophylaxe mit Fluor empfohlen. Hierbei besteht aber die berechtigte Befürchtung, daß dieses Halogen auch in den Zyklus des Thyroxinaufbaues eingreifen könnte. Dieser ist ja durch Untersuchungen mit Hilfe des radioaktiven Jodisotops J^{131} heute schon recht weitgehend aufgeklärt (Gross, Pitt-Rivers, Leblond). Als Zwischenprodukte der Thyroxinsynthese sind nachgewiesen Monojodtyrosin und Dijodtyrosin. Ferner sind im Blut neben Thyroxin in geringerer Menge 3,5,3′-Trijodtyronin und noch zwei weitere bisher nicht sicher identifizierte jodhaltige Verbindungen vorhanden. Fluortyrosin ist eine bekannte und relativ leicht herstellbare Substanz. Es besteht demnach die Gefahr, daß bei einer erhöhten F-Zufuhr dieser Stoff auch im Organismus in erheblicher Menge gebildet werden und dann mit den Zwischenprodukten der Thyroxinsynthese in Konkurrenz treten könnte. Eine radioaktive Markierung von Dijodtyrosin mit J^{131} gelingt relativ leicht. Durch *Autoradiographien* von Papierchromatogrammen dieser Substanz konnte gezeigt werden (Minder und Gordonoff), daß F^- in der Wärme eine beträchtliche Dejodierung des Dijodtyrosins bewirkt, welche neben zwei noch unbekannten Verbindungen zu Monojodtyrosin führt. Die Halogene Cl^- und Br^- zeigen diese besondere Wirkung nicht; bei J^- findet ein praktisch quantitativer Umsatz nach Maßgabe der vorhandenen J-Konzentrationen statt. Ähnlich scheint durch F^- auch eine Veränderung des Thyroxins bewirkt zu werden, doch ist die radioaktive Markierung dieses lebenswichtigen Stoffes bisher noch nicht in einwandfreier Weise gelungen.

Von den zahlreichen Untersuchungen über den Eisenstoffwechsel mit Hilfe der Radioisotope Fe^{55} und Fe^{59} soll hier nur das Resultat der Bestimmung der Lebensdauer der roten Blutkörperchen mitgeteilt werden. Diese beträgt beim Gesunden ziemlich genau 120 Tage und ist bei bestimmten Anämieformen sehr erheblich reduziert (Greenberg, Renfer). Die Verkürzung steht mit mindestens zwei Faktoren im Zusammenhang, von denen einer in den Zellen selbst und einer im Serum vorhanden sein muß. Aus der Lebensdauer ist leicht zu berechnen, daß beim Gesunden in jeder Lebenssekunde ziemlich genau zweieinhalb Millionen Erythrozyten absterben und offenbar ebensoviele wieder neu gebildet werden müssen, Zahlen, die beim Kranken unter Umständen bis um einen Faktor von 4 erhöht sein können. Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, welche Leistungen notwendig sind, um einen Organismus am Leben zu erhalten.

Es muß darauf verzichtet werden, weitere Beispiele mitzuteilen. Insbesondere die hochinteressanten Untersuchungen mit H^3, C^{14} und P^{32} über den Stoffumsatz in Proteinen, Nukleinsäuren, Fetten, Lipoiden, Zuckern und anderen hochwichtigen Stoffgruppen können hier nur noch erwähnt werden. Ebenso kann die Anwendung von Radioisotopen in der medizinischen Diagnostik und Therapie hier nicht besprochen werden. Die etwas ausführlichere Darstellung der ausgewählten Beispiele ergab sich zum Teil aus eigener Anschauung und Arbeit, zum Teil wegen der Geschlossenheit ihrer Problematik oder ihrem allgemeineren Interesse.

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

DDT. Das Insektizid Dichlordiphenyltrichloräthan und seine Bedeutung, Band I. Herausgeber: P. Müller. 299 Seiten. Birkhäuser, Basel 1955. Broschiert Fr. 33.30, gebunden Fr. 37.50. – Wenn der Herausgeber eingangs des Vorwortes feststellt, daß das DDT-Insektizid heute auf der ganzen Welt zu einem Begriff geworden ist und daß es gerechtfertigt erscheint, einmal zusammenhängend über dessen Entwicklung und Anwendungen zu berichten, dann wird ihm gewiß jedermann beipflichten müssen. Die vorliegende Monographie, welcher bald ein zweiter Band folgen soll, vermittelt in der Tat einen umfassenden und anschaulichen Überblick über Chemie und Biologie dieser Verbindung. In der Einleitung befaßt sich der Herausgeber selbst mit der geschichtlichen Entwicklung des DDT; er stellt darin fest, daß diese Verbindung zwar bereits 1873 von O. Zeidler, einem Doktoranden A. von Baeyers, erstmals dargestellt worden ist, daß aber deren einzigartige Eigenschaft als Kontaktinsektizid erst 1939 in den Laboratorien der Firma J. R. Geigy AG in Basel erkannt worden ist. Bei der Lektüre des Werdeganges von DDT wird einem auch klar, daß es sich hier nicht um einen «Zufallstreffer», sondern um die Frucht vieljähriger, zielstrebiger Forschung handelt, für die der Autor bekanntlich mit dem Nobelpreis belohnt worden ist. Dies nicht zuletzt im Hinblick auf die überragende Bedeutung, welche diese Substanz bei der Seuchenbekämpfung während und nach dem Zweiten Weltkrieg gespielt hat. – In den darauffolgenden fünf Abschnitten berichtet zunächst der Herausgeber über Physik und Chemie des DDT-Insektizides, während V. B. Wigglesworth (Cambridge, England) das hochinteressante Kapitel «The Mode of Action of DDT» bearbeitet hat. Die darin behandelten – streckenweise noch ungelösten – Probleme des Angriffspunktes, der Beziehung Toxizität–Struktur, der Resistenz sowie des Schicksals von DDT im Organismus sind für die biochemische und toxikologische Grundlagenforschung gleichermaßen von Interesse wie auch für die Praxis der Schädlingsbekämpfung. Die verbleibenden drei Referate betreffen die praktischen Anwendungsmöglichkeiten von DDT und geben Aufschluß über die Technik und Ergebnisse der zahlreichen bis heute angewandten Verfahren im Vorratsschutz (E. Bernfus, Wien), im Textilschutz (O. Wälchli, St. Gallen) und in der Forstwirtschaft (V. Butovitsch, Stockholm). Alle Abschnitte sind reich illustriert und mit einem ausführlichen Literaturverzeichnis versehen. Die Zweisprachigkeit des Werkes, dessen Abschnitte mit englischen bzw. deutschen Zusammenfassungen versehen sind, wird gewiß niemand

als Nachteil empfinden. Das Werk darf – wofür ja die Namen von Herausgeber und Verlag bürgen – als erster Teil einer ausgezeichneten Monographie bezeichnet werden, welche allen Aspekten dieses neuen, praktisch äußerst wichtigen und an Erfolgen so reichen Arbeitsgebietes gerecht zu werden verspricht. H. Aebi

L'organisation de la recherche appliquée en Europe, aux Etats-Unis et au Canada. Vol. I–III. Herausgegeben von der OECE, Paris 1954. Broschiert ffr. 1300.–.

L'organisation de la recherche appliquée en Europe. Documents de la conférence de Nancy 1954. Herausgegeben von der OECE, Paris 1955. Broschiert ffr. 600.–. – Der zweite der vorerwähnten Bände handelt speziell von der industriellen Forschung in Europa und enthält auch eine Übersicht über die schweizerischen Forschungsinstitute und die für Forschungszwecke zur Verfügung stehenden Fonds. A. Bieler

Lehrbuch der chemischen Technologie. 26., neubearbeitete Auflage. Herausgegeben von B. Rassow und W. K. Schwarze. XVI + 1269 Seiten, 13 Tafeln. J. A. Barth, Leipzig 1955. Gebunden DM 32.80. – Seitdem H. Ost im Jahre 1890 die erste Auflage seines Lehrbuchs in einem noch bescheidenen Umfang herausgegeben hatte, ist entsprechend der raschen Entwicklung der chemischen Technik auch die Seitenzahl des Werkes stark angewachsen. Trotz Beibehaltung des Titels kommt dem Werk kaum mehr der Charakter eines Lehrbuchs zu; es ist inzwischen vielmehr ein Handbuch geworden, welches einen Gesamtüberblick über die chemische Technologie vermittelt und neben den anorganischen und organischen Grundindustrien auch die Grenzgebiete, wie Brennstoffe, Keramik und Metallurgie, gebührend berücksichtigt. Um den riesigen Stoff in einem einzigen Band unterbringen zu können, muß sich das Werk auf die Technologie im engeren Sinn beschränken und auf eine spezielle Behandlung verfahrenstechnischer Fragen verzichten. Durch eine große Zahl von Mitarbeitern sind die einzelnen Abschnitte dem heutigen Stand der Technologie entsprechend neu bearbeitet und auch die zahlreichen Abbildungen und Fließbilder zum Teil erneuert worden. Die den einzelnen Abschnitten beigefügten Hinweise auf die Fachliteratur und ein ausführliches Sachverzeichnis erleichtern die Benützung des «Ost-Rassow» als Handbuch und Nachschlagewerk der chemischen Technologie. A. Bieler

Handbook of Hydrocarbons. Von S. W. Fenns. IX + 324 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden $ 8.50. – Die Zahl der aus Naturprodukten isolierten und synthetisch hergestellten Kohlenwasserstoffe ist in den letzten Jahren außerordentlich stark angewachsen, so daß das vorliegende Tabellenwerk unbedingt einem Bedürfnis entspricht. Es erleichtert die Orientierung über bestimmte Kohlenwasserstoffe und das Auffinden unbekannter Verbindungen durch zwei Haupttabellen. Die erste enthält die Verbindungen nach Siedepunkten geordnet samt den Werten für Dichte, Brechungsindex und Schmelzpunkt. Sie wird durch eine zweite, auf der Anordnung nach Bruttoformeln und Verbindungstypen beruhenden Tabelle ergänzt, die zugleich Hinweise auf ein ausführliches Literaturverzeichnis enthält. Besondere Aufmerksamkeit ist den Grundsätzen der Nomenklatur, speziell den Ringsystemen, gewidmet. Ein ausführliches Verzeichnis von Trivialnamen mit Hinweisen auf die offiziellen Bezeichnungen ergänzt das Werk, welches dem Chemiker die Identifizierung von Kohlenwasserstoffen sehr erleichtern und ausgedehnte Literaturrecherchen ersparen wird. A. Bieler

Dechema-Erfahrungsaustausch, Einzelfragen, 8. Folge. Herausgeber: H. Bretschneider und K. Fischbeck. 32 Einzelblätter. Dechema, Frankfurt am Main 1955. DM 12.80 (Dechema-Mitglieder DM 10.20) + DM 1.– für Porto. – In der neuen Folge der Einzelfragen sind auf mehreren Blättern die neuesten Erfahrungen über die Werkstoffe für Laboratoriumseinrichtungen zusammengefaßt. Die weiteren Blätter befassen sich mit Korrosions- und Materialfragen aller Art. A. Bieler

Das chemische Verhalten von Aluminium. Erfahrungen und Ergebnisse aus Forschung und Praxis, herausgegeben von der Aluminium-Zentrale e.V. XI + 333 Seiten. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf 1955. Gebunden DM 15.–. – Nach einer kurzen Einführung über Korrosionsvorgänge, Korrosionsprüfung und -verhütung (insgesamt 21 Seiten umfassend) folgt eine einläßliche Schilderung des Verhaltens von Aluminium und seinen Legierungen gegenüber anorganischen und organischen Stoffen von einigermaßen definierter Zusammensetzung und anschließend eine entsprechende Darstellung für den Fall der Naturstoffe, chemisch-technischer Erzeugnisse sowie von Nahrungs- und Genußmitteln. Den Abschluß bildet eine über 50 Seiten starke Übersicht in Tabellenform und ein vorbildlich vollständiges Sachregister. Trotz der Fülle der damit gebotenen Kenntnisse über das Verhalten des Al und seiner Legierungen in Berührung mit den verschiedenartigsten Medien fällt auf, daß darin noch immer einzelne Lücken bestehen (so z. B., daß keine Angaben darüber zu finden sind, wie sich Al in verschiedenartigen Böden verhält). E. Brandenberger

Analysis of Insecticides and Acaricides. Von F. A. Gunther und R. C. Blinn. XI + 696 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Gebunden $ 14.00. – In Fortsetzung der Monographien über analytische Chemie und ihre Anwendungen haben F. A. Gunther und R. C. Blinn von der Citrus Experiment Station, Riverside (California), einen Band über die Analyse von Insektiziden und Akariziden herausgegeben. Nachdem bisher die entomologischen Arbeiten von Riverside besonderes Interesse der Fachwelt erweckt haben, reiht sich dieses Buch würdig an jene Veröffentlichungen an. In sehr übersichtlicher Art und Weise sind die Präparationstechnik, die Reinigungsmethoden sowie die eigentlichen analytischen Nachweismethoden von Spuren von Insektiziden beschrieben. Obschon dem Charakter der Citrus Experiment Station entsprechend in erster Linie die Agrumen behandelt werden, kann doch der analytische Nachweis der heute wichtigsten Insektizide und Akarizide an praktisch jeder Pflanze aus dem Inhalt des Buches entnommen werden. Auf etwa 350 Seiten sind ausführlich die Analysen von beinahe hundert Insektiziden beschrieben. Da sowohl die Apparate wie die benötigten Reagenzien, Rechnungsmethoden und Originalliteratur aufgezählt sind, dürfte die Monographie allen Instituten und Industrien, die sich mit der Bearbeitung und Analyse von Insektiziden beschäftigen, ein sehr wertvolles Hilfsmittel sein. H. Gysin

Die komplexometrische Titration. Von G. Schwarzenbach. Die chemische Analyse, Band 45. XII + 100 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1955. Gebunden DM 21.–, broschiert DM 19.–. – Kaum je hat sich ein analytisches Verfahren in so kurzer Zeit ein so breites Anwendungsgebiet erobert wie die von Schwarzenbach entwickelte komplexometrische Titration. Bereits liegen rund zweihundert Publikationen darüber vor. Ihre systematische Zusammenfassung in einer Monographie ist deshalb sehr zu begrüßen. Das Buch enthält einen theoretischen und einen praktischen Teil. Im theoretischen Teil werden die Komplexone, die Metallindikatoren sowie die Theorie der Komplexgleichgewichte und der komplexometrischen Titrationen behandelt. Im zweiten Teil sind 36 ausgewählte Arbeitsvorschriften wiedergegeben. Neben den Angaben über die Reagenzien, die Durchführung der Bestimmungen und ihre Berechnung sind bei den einzelnen Vorschriften Bemerkungen zu finden, die auf Eigenheiten und Schwierigkeiten jeder Titration hinweisen. Besonders wertvoll sind die Tabellen mit den Komplexbildungskonstanten und die zahlreichen Abbildungen. – Seit einigen Jahren schon empfand man das Fehlen einer zusammenfassenden Arbeit auf diesem Gebiet als Mangel, der nun in vorzüglicher Weise behoben ist. Wer bereits mit der Komplexometrie vertraut ist, wird aus dem Buche wertvolle Anregungen entnehmen. Wer sie noch nicht kennt, findet hier eine ausgezeichnete Anleitung, die ihm diese aus der modernen Analysenpraxis nicht mehr wegzudenkenden Verfahren nahebringt. W. Buser

Leichtmetallanalyse. Von H. Ginsberg. 3. Auflage. XIX + 285 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1955. Gebunden DM 24.80. – Das Buch bringt eine Auswahl von Analysenvorschriften, die sich in Leichtmetall-Laboratorien bewährt haben. Gegenüber den früheren Auflagen wurde die Einteilung geändert. Den immer höheren Anforderungen an die Erfassung geringer Mengen und an den Zeitbedarf wurde durch Aufnahme neuer Arbeitsvorschriften entsprochen. Über zweihundert Analysenvorschriften für Reinmetalle und Legierungen zeugen von der Vielfalt der im Bereiche der Leichtmetalle auftretenden analytischen Aufgaben. Der Stoff ist nach den vier Elementen Al, Be, Mg und Ti geordnet. In einem allgemeinen Kapitel werden Probenahme und Vorbereitung der Proben, das Lösen sowie die Meßmethoden und die Meßgeräte besprochen. Im Anhang sind Angaben über allgemeine Literatur enthalten, wogegen bei den einzelnen Arbeitsvorschriften auf Literaturangaben verzichtet wurde. Gegen achtzig Abbildungen und Diagramme erleichtern die Durchführung der Vorschriften. Das Erscheinen der dritten Auflage zeigt, daß die *Leichtmetallanalyse* sich in der Praxis gut eingebürgert hat und daß das Buch in seiner bewußt auf das Praktische zugeschnittenen knappen Form einem Bedürfnis entspricht. W. Buser

Chemical Properties of Organic Compounds. An Introduction. Von E.N.MARVELL und A.V.LOGAN. X + 326 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 4.75. – Die vorliegende Einführung in die organische Chemie ist zum Gebrauch neben dem Anfängerkurs an den amerikanischen Colleges bestimmt. Sie steht dementsprechend zwischen unserem Mittelschulunterricht und der akademischen Anfängervorlesung. Das Werk ist klar und leicht faßlich geschrieben und pädagogisch geschickt aufgebaut; der Begriff der funktionellen Gruppe wird in den Mittelpunkt gestellt. Neben dem eigentlichen Lehrstoff gehen gut illustrierte Kapitel über technologisch oder biologisch interessante Gebiete. Dazwischen fallen Repetitionskapitel und Übungen für die Leser. Der Aufgabe des Buches entsprechend muß es im Theoretischen häufig an der Oberfläche bleiben; z. B. wird die elektronische Erklärung der chemischen Bindung nicht behandelt. Der Referent kann sich die Bemerkung nicht versagen, daß es hierzulande um den chemischen Mittelschulunterricht mancherorts besser bestellt wäre, wenn man sich diese weise Selbstbeschränkung auferlegen wollte . . . Aber auch im Positiven wird das Buch dem Mittelschullehrer manche Anregung geben; diesen kann es daher durchaus empfohlen werden. H. DAHN

Chemical Process Principles, Part I: *Material and Energy Balances.* 2. Auflage. Von O. A. HOUGEN, K. M. WATSON und R. A. RAGATZ. XXXV + 504 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 8.50. – Im ersten Kapitel dieses Werkes über die Material- und Energiebilanzen in der Verfahrenstechnik werden in anschaulicher Weise die üblichen mathematischen Operationen erläutert, die für chemische Berechnungen hauptsächlich in Frage kommen. Es folgen weitere Kapitel über das Verhalten idealer Gase, über den Dampfdruck von reinen Flüssigkeiten und flüssigen Mischungen und über Löslichkeit und Kristallisation. Anschließend wird erläutert, wie auf der Grundlage der Stöchiometrie Materialbilanzen ausgeführt werden. Die Kapitel über Thermophysik und Thermochemie sowie über Brennstoffe und Verbrennung liefern die Grundlagen zur Durchführung von Energiebilanzen. Im letzten Kapitel wird am Beispiel der Kammerschwefelsäure, des Hochofens und des Krackens von Erdöl eine Material- und Energiebilanz im einzelnen durchgeführt. Das Buch enthält eine Reihe von wertvollen Tabellen und Diagrammen. Den einzelnen Kapiteln sind eine Reihe von Aufgaben beigefügt. Nicht nur dem Ingenieurchemiker, sondern besonders auch dem Universitätschemiker wird deshalb dieses Werk ein nützliches Hilfsmittel sein. Für den deutschen Leser wirkt es etwas störend, daß zum Teil Einheiten gebraucht werden, die auf dem Kontinent ungebräuchlich sind, wie «lb-mole» oder «inches of mercury». W. FEITKNECHT

Die chemische Bindung. Drei Vorlesungen für Chemiker. Von H. HARTMANN. III + 105 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Broschiert DM 9.80. – All jene, die das ausgezeichnete Werk *Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage* und die zahlreichen Arbeiten des Autors kennen, werden diese kleine Broschüre mit gespannter Erwartung zur Hand genommen haben. In ihr wird versucht, dem Chemiker die grundlegenden Begriffe, die er zum Verständnis der chemischen Bindung benötigt, vom klassischen Feldbild herkommend und unter Umgehung mathematischer Beweisführungen zu erklären. Mit großem didaktischem Geschick hat es der Autor verstanden, die Aufgabe, die er sich gestellt hatte, in überzeugender Manier zu lösen. In gedrängter und doch außerordentlich klarer Formulierung bietet dieses kleine Werk wohl eine der besten Einführungen in das Gebiet der theoretischen Chemie, eine Einführung, die durch die zahlreichen Anregungen, die sie bietet, wohl manchen dazu verleiten wird, zum oben zitierten Hauptwerk des Autors zu greifen. Auf keinen Fall aber sollte sich jeder, der sich für den Fortschritt der Chemie interessiert, den Genuß und den Gewinn der Lektüre dieser drei Vorlesungen entgehen lassen, die nun in ausgezeichneter Aufmachung, vorzüglich illustriert und zu einem relativ bescheidenen Preis im Druck vorliegen. E. HEILBRONNER

Chemical Patgroms (Chemical Patents at a Glance). Wöchentlich erscheinende Übersicht über die neuveröffentlichten chemischen USA-Patente. Verleger und Herausgeber: Fred C. Philpitt. Suskriptionspreis für ein Jahr 100 $. – Es ist für einen Techniker nicht immer gerade leicht, sich an Hand von Patentschriften über den neuesten Stand der Technik zu informieren, zumal in nützlicher Frist; denn die Patentschriften sind eben keine technischen oder wissenschaftlichen Veröffentlichungen üblicher Art, sondern werden in erster Linie im Hinblick auf ihre Zweckbestimmung, nämlich als rechtliche Dokumente zu dienen, abgefaßt. Wenn es sich um USA-Patentschriften handelt, wird die Sache besonders verwickelt, weil einige Besonderheiten der amerikanischen Rechtsauffassung eine Komplikation des Textes bedingen, die das in Europa übliche Maß übertrifft. Vor allem ist es einerseits die Absicht des Erfinders oder Patentbewerbers, einen möglichst umfassenden Schutz zu erzielen, und anderseits die Erfordernis, keine Definitionen aufzustellen, die ungangbare Wege umfassen, welche sich nachteilig auf die Lesbarkeit der Patentschriften auswirken. Tatsächlich braucht es in der Regel einige Gedankenarbeit, um aus der Vielfalt der vorhandenen Angaben das Wesentliche und für den Techniker Interessante herauszuschälen. – Die *Patgrams* wollen nun dem Techniker diese Gedankenarbeit abnehmen und die Resultate der neuesten chemischen Forschungen (deren Kosten sich in der Woche auf 100 000 bis 1 Million $ belaufen sollen) auch dem zugänglich machen, der nicht in der Lage ist, die Patentschriften selbst durchzusehen. Ein «Patgram» besteht einmal aus einem Schema nach Art der bekannten «Fließdiagramme», welches das Wesentliche des patentierten Verfahrens wiedergibt (allgemeine Bezeichnungen der Ausgangsstoffe, Hilfsstoffe, Zwischenprodukte und Endstoffe). Daneben sind in kleiner Schrift Einzelheiten angegeben: Beispiele der im Schema genannten Stoffe, besonders zweckmäßige Reaktionsbedingungen, apparative Einzelheiten, Eigenschaften und Verwendbarkeit der Endstoffe usw. Diese Anordnung ermöglicht, einerseits rasch einen allgemeinen Überblick zu gewinnen, während anderseits die Nebenangaben meistens auch dem speziell Interessierten die Durchsicht der Patentschriften ersparen können. Wer sich über die Rechtslage orientieren will, kommt natürlich nicht darum herum, die Patentschriften selbst zu konsultieren. W. HEMMELER

Celluloselacke. Von H. KNITTEL. Band 4 der «Lacktechnischen Schriften». 309 Seiten. Verlag Colomb, Stuttgart 1955. Gebunden DM 19.80. – Das vorliegende Buch ist hauptsächlich für den in der Praxis stehenden Lackchemiker bestimmt und behandelt in fünf Hauptabschnitten die Rohstoffe der Lacke auf Basis von Cellulosederivaten – einschließlich Lösungs- und Weichmachungsmittel, Pigmente und Zusatzstoffe –, die Eigenschaften der Lacke, deren Herstellung und deren Verarbeitung sowie die chemischen und physikalischen Methoden zur Prüfung der flüssigen Lacke und ihrer Filme. Der Verfasser legt insbesondere Gewicht auf die Darstellung der grundlegenden Eigenschaften der Stoffe, ergänzt durch eine Anzahl Richtrezepturen. Die Ausführungen über Herstellung und Verarbeitung sind durch 20 Abbildungen von Maschinen und Geräten illustriert. Den Abschluß bilden 55 Seiten Tabellen über Kunstharze für Celluloselacke, Lösungs- und Weichmachungsmittel u. a. sowie ein 157 Zitate umfassendes Literaturverzeichnis, weshalb das Werk selbst dem versierten Fachmann von Nutzen sein wird. Das in gefälligem Kunststoffeinband erschienene Buch weist 34 im Textteil eingeschlossene Inseratenseiten auf, über deren Wirksamkeit man in guten Treuen geteilter Meinung sein kann. M. HOCHWEBER

Allgemeine und Physikalische Chemie, I. Teil. Von W. SCHULZE. Vierte, neubearbeitete Auflage. Sammlung Göschen, Band 71. Verlag de Gruyter, Berlin 1955. Broschiert DM 2.40. – Das neubearbeitete Bändchen behandelt in der seit langem bewährten Art dieser Sammlung die Grundlagen der Lehren von den Zuständen der Stoffe, der homogenen Mischsysteme und des Wärme- und Stoffaustausches. A. BIELER

Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. Von H. J. EMELÉUS und J. S. ANDERSON. XV + 540 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1954. Gebunden DM 48.–. – Diese Art von Büchern, die eine Übersicht über die in den letzten Jahren in einem besonderen Fachgebiet erzielten Ergebnisse und über die noch zu lösenden Probleme geben, gehört zu den willkommensten unserer in sehr rascher Entwicklung der Naturwissenschaften begriffenen Zeit. Der Leser wird rasch in die gegenwärtige Situation eines bestimmten Problems eingeführt und kann dann leicht, an Hand der zuletzt erschienenen Spezialarbeiten, den letzten Stand der betreffenden Erkenntnis erreichen. Welche Ergebnisse und welche Probleme das vorliegende Werk berücksichtigt, kann dem Leser dieses Referates am besten durch die Aufzählung der verschiedenen Kapitel vermittelt werden: Atombau und periodisches System; Atomgewicht und Isotopie; die chemische Bindung; der Aufbau der festen anorganischen Verbindungen; Molekularstruktur anorganischer Verbindungen; Koordinationsverbindungen und anorganische Stereochemie; Polysäuren und Silikate; Wasserstoff und die Hydride; freie Radikale mit kurzer Lebensdauer; Nichtmetalloxyde und verwandte Verbindungen; die neueste Chemie der Nichtmetalle; die Peroxyde und Peroxysäuren; neuere Chemie der Metalle; Metallcarbonyle, -nitrosyle und verwandte Verbindungen; Metalle und intermetallische Verbindungen; einige Einlagerungs- und nichtstöchiometrische Verbindungen; Reaktionen im flüssigen Ammoniak und anderen nichtwäßrigen Lösungsmitteln; Radioaktivität und Atomzerfall. Das vorliegende Buch kann auch als Lehrbuch für Fortgeschrittene empfohlen werden. E. GIOVANNINI

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Determination of Organic Structures by Physical Methods. Herausgegeben von E. A. Braude und F. C. Nachod. XIII + 810 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden $ 15.00.

Biochemical Preparations, Vol. 4. Herausgeber: W. W. Westerfeld *et al.* VII + 108 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 3.75.

Nuclear and Radiochemistry. Revised Version of *Introduction to Radiochemistry.* Von G. Friedlander und J. W. Kennedy. IX + 468 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 7.50.

Laboratory Outlines and Notebook for Organic Chemistry. 3. Auflage. Von C. E. Boord, W. R. Brode und R. G. Bossert. XI + 314 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Spiralheftung $ 3.90.

Qualitative Organic Analysis and Scientific Method. Von A. McGookin. VII + 155 Seiten. Verlag Chapman & Hall, London 1955. Gebunden 15 s.

Recent Progress in Hormone Research, Vol. XI. Herausgegeben von G. Pincus. VIII + 518 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden $ 10.00.

Theoretische Metallkunde. Von U. Dehlinger. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Band 13. V + 250 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 27.–.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye:

304398 (P 50). Préparation d'une résine alkyde à point de ramollissement compris entre 70 et 90 °C. On fait réagir de l'anhydride phtalique avec de la glycérine et du benzoate de *p*-tert.-butyle à une température de 100–300 °C. Revêtements, laques.

306391 (P 50). Procédé de préparation de copolymères, à partir de mélanges de monomères dans lesquels le rapport des monomères est différent de celui selon lequel ils se combinent, procédé aboutissant à un produit hétérogène et dans lequel le rapport des concentrations des monomères est modifié au cours du processus par adjonction de monomères; l'introduction de monomères est réglée en fonction du rapport des concentrations de deux monomères dans le mélange de réaction.

307989 (P 51). Préparation d'un polymérisat utilisable pour l'obtention de plastisols. Un monomère monooléfinique constitué pour au moins 95 % de chlorure de vinyle et contenant en dissolution un catalyseur peroxydé, est émulsionné dans de l'eau, l'émulsion est homogénéisée, chauffée à 30–60 °C pour polymériser le monomère et portée pour un temps limité à 90–160 °C.

307990 (P 51). Mélange durcissable, contenant au moins une résine éthoxyline durcissable, et comme durcissant, au moins une N,N-dialcoylpropanediamine.

Röhm & Haas, Darmstadt:

304399 (P 44). Préparation d'une matière plastique contenant du polyacrylonitrile. Une matière plastique apte à gonfler dans l'acrylonitrile monomère est mélangée avec de l'acrylonitrile monomère et ce dernier est polymérisé. Prothèses dentaires.

305125 (P 43). Préparation d'une résin uréique durcissable, soluble dans l'eau. De l'urée est condensée d'abord avec de l'acétaldéhyde, en présence d'eau, dans des conditions de *p*H, de température et de proportions déterminées, puis la condensation est poursuivie avec de la formaldéhyde, en conditions acides.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main:

304400 (P 50). Préparation de masses solides, spongieuses à partir de dispersions de hauts polymères dans un liquide. Après que les dispersions ont été mises sous forme d'écumes, on leur incorpore des substances supplémentaires, à l'état d'écumes fluides.

Hackethal-Draht- und Kabel-Werke, Hanovre:

304401 (51). Préparation de masses plastiques à partir de goudrons et de hauts polymères thermoplastiques. Le goudron est mélangé avec un haut polymère chloré et avec un composé métallique apte à fournir de l'oxygène et à former des savons, puis le mélange est chauffé au-dessus de 120 °C.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

304402 (P 51). Préparation d'une résine thermodurcissable, apte à fournir des corps résistant à la souillure. De la mélamine, de la benzoguanamine et de la formaldéhyde sont condensées dans des proportions telles que, dans le condensat, le rapport molaire de la benzoguanamine à la mélamine soit de 1 : 3,3 à 2 : 1 et celui de la benzoguanamine et de la mélamine à la formaldéhyde de 1 : 1,5 à 1 : 2,1.

307331 (52). Polymérisation en émulsions de composés polymérisables non saturés. On utilise comme émulsifiant une combinaison de formule $R–O–(R_3)CH–CH_2–(R_1)C(SO_3Me)–R_2$, où R est une chaîne droite alcoylique à 8–18 atomes de carbone, R_1, R_2 et R_3 sont de l'hydrogène ou de courtes chaînes alcoyliques et Me est un métal alcalin.

Chemische Werke Albert, Wiesbaden:

304403 (P 51). Préparation d'une masse pressée à haute résistance et stable à l'eau, à partir d'un condensat résineux et d'une matière de charge fibreuse; on utilise comme matière de charge fibreuse de l'hémicellulose.

304726 (P 51). Fabrication d'une nouvelle résine. On fait réagir à chaud, dans des proportions déterminées, du butylate d'aluminium avec de l'acétylacétate d'éthyle. Donne des films clairs, séchant rapidement.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

304404 (P 48). Matériau pour l'obtention d'objets qui, en mélange avec un monomère vinylique, fournit une masse plastique durcissant à la température ordinaire. Il contient une poudre de polymère et, comme catalyseur, une combinaison apte à engendrer un amine-oxyde labile, et une combinaison du soufre quadrivalent.

Albert Nestler, Stuttgart:

305126 (P 51). Préparation d'une masse à presser contenant de la cellulose et une résine thermodurcissable comme liant. La solution résultant de la préparation de la résine et contenant, outre cette dernière, plus de 5 % d'eau, est chauffée jusqu'à ce que la masse soit étirable en fibres puis mélangée à la charge cellulosique.

Rohm & Haas Company, Philadelphia:

305427 (P 50, 51). Préparation d'un condensat méthylolique qui, ajouté à de la pâte de papier, augmente la résistance à l'état humide du papier produit. On fait réagir un dihalogénéthane et de la triéthylènetétramine, on fait réagir la base obtenue avec de l'urée et enfin le produit résultant avec du formaldéhyde, ces réactions s'effectuant dans des conditions de milieu, de température, de rapport et de durée déterminées.

Rubber-Stichting, Delft:

305428 (P 51). Préparation d'un caoutchouc chloré soluble dans les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures chlorés, les esters et les cétones. Un caoutchouc chloré provenant de latex naturel est mis en suspension dans un solvant où il est insoluble mais où le produit final est soluble et traité avec une dispersion aqueuse d'un hypochlorite et simultanément avec du chlore, jusqu'à ce qu'il soit dissous.

Siemens-Schuckert-Werke, Berlin:

305730 (P 49). Fabrication d'un objet. On emploie une matière plastique travaillable et durcissable à froid, ne libérant au durcissement ni vapeurs ni liquide, additionnée d'un durcissant.

N. V. Centrale Suiker Maatschappij, Amsterdam:

306062 (P 50). Préparation d'une nouvelle résine synthétique apte à fixer les complexes atomiques organiques, notamment les matières colorantes. On condense de la *m*-phénylènediamine avec de la formal-

déhyde, en milieu aqueux et en présence d'un acide, l'amine, l'aldéhyde, l'acide et l'eau se trouvant dans des proportions déterminées.

Imperial Chemical Industries, Londres:

306063 (P 51). Préparation d'un sirop résineux de bonne conservation, utilisable pour le collage et l'imprégnation. On fait réagir, jusqu'à ce qu'il fournisse un sirop clair, un mélange obtenu à partir de mélamine, d'urée, d'une solution aqueuse de formaldéhyde et d'alcool méthylique ou éthylique et dans lequel les constituants se trouvent en proportions déterminées.

306392 (P 50). Procédé de traitement de surfaces comprenant des thermoplastes en vue d'en abaisser l'aptitude à se charger électrostatiquement et d'en améliorer le pouvoir glissant. On traite les surfaces avec une solution qui les mouille uniformément mais ne les dissout pas, solution contenant en dissolution un agent tensio-actif et un polymère finement dispersé.

307987 (P 51). Procédé pour lier deux surfaces en caoutchouc vulcanisable, contenant un agent vulcanisant. On dépose sur les surfaces un liquide dissolvant le caoutchouc et dont le point d'ébullition dépasse d'au moins 25°C la température de vulcanisation.

Wingfoot Corporation, Akron:

306064 (P 51). Préparation d'un corps cellulaire à cellules fermées. On emploie comme agent dégageant un gaz provoquant la formation des cellules, un azide d'acide carboxylique.

Société Nobel Française, Paris:

306065 (P 52). Préparation de compositions polymérisables. On mélange une résine alkyde non saturée, un monomère polymérisable et un autre composé polymérisable constitué par une substance azotée à au moins deux doubles liaisons. Ces compositions fournissent des corps durs, insolubles, à surface non poisseuse.

Farbwerke Hoechst, Frankfurt am Main:

306066 (P 50). Stabilisation des acétals polyvinyliques. On utilise comme agent stabilisant le thianthrène ou ses dérivés.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Wuppertal:

306393 (P 51). Polycondensation des esters de diols et d'acides dicarboxyliques. On effectue la réaction dans un solvant organique bouillant au-dessus de 180°C, ne renfermant pas de groupes OH, NH_2, NO, CN et COOH, dissolvant les esters monomères et polymères et formant avec les diols libérés des mélanges azéotropiques.

307010 (P 51). Procédé de dissolution et de purification des polyesters de diols et d'acides aromatiques dicarboxyliques. On utilise comme solvant des composés organiques à deux noyaux cycliques.

Marcel-Louis Raynal, Ille-sur-Têt:

306394 (P 51). Fabrication d'un matériau fibreux; on soumet à un défibrage des rafles de raisin. Ce matériau, additionné éventuellement de liants, est utilisable pour la fabrication d'agglomérés.

Adriaan Honig's Kunsthars, Zaandam:

306655 (51). Préparation de résines alkydes contenant un composé styrénique et modifiées par des huiles siccatives ou semi-siccatives, par copolymérisation du constituant acide gras avec un composé styrénique et estérification avec un acide polybasique. On effectue la copolymérisation et l'estérification au moins partiellement en même temps.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

307006 (P 50). Fabrication de corps poreux à partir de composés organiques à poids moléculaire élevé et à l'aide d'un agent libérant un gaz. On utilise comme agent de ce type un oxalate d'une combinaison, exempte de soufre, qui renferme au moins un groupement =N–C–NH–, ou les valences libres de l'atome de carbone sont liées
‖
sous forme d'une double liaison à un hétéroatome.

307988 (P 51). Fabrication de corps, notamment de prothèses dentaires, à partir de mélanges contenant un monomère et un copolymère. On utilise des copolymères d'une monooléfine chlorée avec d'autres composés vinyliques et dont le degré de polymérisation est tel qu'une solution de ces copolymères présente une valeur *K* d'au moins 65.

Accumulatoren-Fabrik, Hagen in Westfalen:

307007 (P 51). Préparation d'un caoutchouc vulanisé microporeux. Une solution élevant le pouvoir du caoutchouc à absorber de l'eau et bouillant au-dessus de 100°C est mélangée avec une solution ammoniacale, une charge et un agent de vulcanisation, le mélange est additionné d'une solution de silicate de soude jusqu'à prise en une masse grumeleuse, qui est intimement mélangée avec du caoutchouc brut.

Rottweiler Kunstseidefabrik, Rottweil am Neckar:

307008 (P 51). Préparation de solutions de polyacrylonitrile. On utilise comme solvant de l'acide perchlorique. Fabrication de fils, fibres, films, etc.

N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

307009 (P 51). Préparation de mousses durcies de matières plastiques, à partir de novolaques. On utilise comme novolaque un produit résultant de la condensation de monohydroxybenzol avec de la formaldéhyde et contenant 0,65 à 0,75 mole de formaldéhyde par mole de monohydroxybenzol.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

307332 (P 52). Article façonné apte à fixer les colorants acides, au chrome ou métallifères. Il est constitué par un mélange d'au moins un polymère vinylique chloré exempt de groupes nitriles et d'au moins un polymère d'au moins un oxyde de vinyle et d'aminoéthyle.

307333 (P 52). Article façonné du type précité, constitué par un mélange d'au moins un dérivé cellulosique et d'au moins un polymère d'au moins un oxyde de vinyle et d'aminoéthyle.

307640 (P 52). Article apte à fixer les colorants acides. Il est constitué d'un mélange d'au moins un polymère contenant des groupes nitriles et d'au moins un homopolymère d'un oxyde de vinyle et d'aminoéthyle.

Solvic, Bruxelles:

307334 (P 52). Polymérisation en émulsion aqueuse de monomères contenant le groupement $CH_2=C=$. On opère en présence d'un émulsionnant préparé *in situ* par saponification d'un acide organique à au moins 10 atomes de carbone, soluble dans le monomère, au moyen d'une base soluble dans l'eau.

307335 (P 52). Polymérisation en émulsion aqueuse de composés vinyliques, en présence d'un persulfate et d'un émulsionnant inhibiteur de polymérisation, en l'absence d'oxygène et avec introduction d'émulsionnant en cours de polymérisation. On neutralise les propriétés inhibitrices de ce dernier par l'introduction d'un sucre qui active le persulfate.

Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main:

307982 (P 49). Préparation de produits en polymères de l'acrylonitrile contenant au moins 85 % d'acrylonitrile, par façonnage de solutions de ces polymères. En vue d'obtenir des produits non colorés, on dissout dans les solvants utilisés pour former les solutions des sels incolores à action réductrice.

The B. F. Goodrich Company, Akron:

307983 (50). Préparation d'une dispersion de pigments dans une résine au moins en partie soluble dans un solvant miscible à l'eau et insoluble dans l'eau. On broie les pigments avec une telle résine à l'état solide, dans un milieu constitué d'eau et d'un tel solvant, dans des conditions déterminées et on sépare la partie solide d'avec la partie liquide du mélange broyé.

Dr. Paul Halbig, Fribourg:

307985 (52). Coloration d'objets en polymères de l'acrylonitrile à l'aide de colorants à la cuve, en bains aqueux. On effectue la teinture en présence de formamide.

Polyplast Gesellschaft, Hanovre:

307986 (P 51). Gélatinisation et plastification de masses plastifiables. On utilise comme plastifiants-gélatinisants des hydrocarbures polycycliques traités par l'acide nitrique.

Composés inorganiques; composés organiques du silicium non résineux

General Electric Company, Schenectady:

304378 (P 51). Préparation de fluorure de calcium. On précipite des particules de fluorure de calcium par addition d'une solution diluée de fluorure d'ammonium, finement divisée, à une solution de chlorure de calcium, en opérant à ébullition, en veillant que, pendant la précipitation, il y ait toujours un excès de 5–25 % de chlorure de calcium, et on lave le précipité.

The Distillers Company, Edimbourg:

304379 (P 51). Fabrication d'acide cyanhydrique. On fait passer à une température de 340–450 °C, sur un catalyseur à l'oxyde de molybdène, un mélange gazeux contenant moins de 5 litres de méthanol ou de formaldéhyde pour 100 litres du mélange et de l'ammoniac et de l'oxygène en proportions déterminées.

Buffalo Electro-Chemical Company, Buffalo:

304709 (52). Préparation d'une solution stable de peroxyde d'hydrogène. On incorpore à une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène un acide pyridine-carboxylique, dans la proportion de 5 à 1000 parties pour un million.

307964 (P 52). Préparation du peroxyde d'hydrogène par réduction et auto-oxydation d'anthraquinones alcoylées et de leur tétrahydrodérivés. On utilise un solvant mixte dont l'une des fractions est formée par un hydrocarbure à deux noyaux benzéniques distincts, complètement saturé abstraction faite de ces noyaux.

307965 (P 51). Même objet que le brevet précédent. On utilise un mélange solvant dans lequel le solvant des quinones est constitué par au moins un hydrocarbure naphtalénique.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

305412 (P 51). Préparation d'acide silicique finement divisé, utilisable comme charge, par décomposition d'un silicate alcalin en solution aqueuse avec un acide. On utilise pour la précipitation une solution contenant initialement deux moles d'hydrogène à l'état d'ions pour une mole d'un métal des groupes 2 à 4 du système périodique.

307316 (P 51). Préparation de peroxyde d'hydrogène, par hydrolyse d'acide persulfurique ou de ses sels et distillation du peroxyde formé. On utilise un appareillage dont certaines parties au moins sont en graphite.

Régie Nationale des Usines Renault, Billancourt:

305413 (P 51) et **307318** (P 51). Préparation d'une solution aqueuse de silicate d'ammonium, respectivement de silicate d'éthylène-diamine (liant pour produits réfractaires ou céramiques). On prépare un sol de silice par électrolyse d'une solution diluée de silicate alcalin avec cathode de mercure renouvelée, et on verse ce sol dans une solution d'ammoniaque, respectivement dans l'éthylène-diamine, en agitant.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

305414 (P 51). Préparation de borohydrure de potassium. On ajoute le produit brut de la réaction d'un composé du bore avec l'hydrure de sodium à un liquide aqueux, de façon à réaliser une concentration en soude caustique déterminée dans le mélange, puis on ajoute une lessive de potasse.

Lonza Elektrizitätswerke, Bâle:

305415 (50). Préparation d'acide cyanhydrique à partir de méthane et d'ammoniac en présence d'un catalyseur. On utilise un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe du platine fondant au-dessus de 2440 °C à côté d'un autre métal du groupe du platine.

Olin Industries, East Alton:

306043 (52). Préparation d'hydrazine anhydre à partir de solutions aqueuses. La solution d'hydrazine est traitée avec un déshydratant et soumise à une distillation en présence d'un hydrocarbure saturé bouillant entre 90 et 150 °C.

Agfa Aktiengesellschaft, Leverkusen:

306367 (P 51). Préparation d'un oxyde mixte fer-cobalt pulvérulent, magnétisable. On précipite, à partir d'une solution de sels de fer et de cobalt contenant une proportion limitée d'ions métalliques trivalents, des combinaisons de ces métaux que l'on soumet, ensemble, à une oxydation.

Union Chimique Belge, Bruxelles:

306636 (P 51, 52). Préparation d'un silicate d'éthyle ayant une teneur en silice comprise entre 50 et 60 %. Du tétrachlorure de silicium est estérifié au moyen d'un alcool éthylique hydraté contenant moins de 11 % d'eau.

Dr. Rudolf Wendlandt, Langelsheim:

306637 (P 49). Préparation d'acide cyanhydrique à partir de méthane et d'ammoniac. Le mélange, contenant au moins une demi-mole d'ammoniac pour une mole de méthane, est conduit de façon continue dans une chambre chauffée à au moins 800 °C.

Société d'Electro-Chimie, Paris:

306989 (P 52). Déferrage et décoloration des lessives de soude contenant des composés ferriques et des matières colorantes. On fait adsorber ces composés et ces matières dans la solution elle-même par un hydroxyde insoluble.

Maatschappij voor Kolenbewerking, Heerlen:

307317 (P 51). Préparation simultanée de carbures et d'un gaz contenant du CO, par traitement d'un mélange de charbon et d'une combinaison d'un élément apte à former un carbure, dans un four, avec un vent contenant de l'oxygène. Ce vent est formé par mélange d'oxygène technique avec un agent gazéifiant réagissant endothermiquement, et contient au moins 50 % vol. d'oxygène.

Baker & Company, Newark:

307620 (51). Préparation d'un gaz contenant de l'azote et exempt d'oxygène. Un mélange d'ammoniac et d'oxygène (rapport 4:3) est amené sur une masse de contact qui contient comme catalyseur au moins un métal du groupe du platine.

Heyl & Co., Berlin:

307621 (P 51). Préparation d'hydrure de bore et de lithium avec une molécule d'éther cristallisé. On fait réagir de l'éthérate de trifluorure de bore avec de l'hydrure de lithium en présence d'éther, à température et sous pression élevées.

American Cyanamid Company, New York:

307961 (P 49, 50). Préparation d'un mélange de composés d'addition ammoniac-anhydride sulfurique. On dirige l'un contre l'autre, selon le même axe, un courant gazeux contenant l'ammoniac et un courant gazeux contenant l'anhydride sulfurique, au moins un des courants renfermant un gaz diluant.

Titan Company, New York:

307962 (P 51). Purification de tétrachlorure de titane. Du tétrachlorure de titane électrolytique impur est réduit en chlorure inférieur et celui-ci est retransformé en tétrachlorure à l'aide de chlore.

307967 (P 51). Purification du tétrachlorure de titane renfermant des impuretés (Va, Si). On le distille en présence d'iode ou de combinaisons iodées.

Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim:

307963 (P 51, 52). Préparation d'hydrure de lithium et d'aluminium. On fait réagir des solutions de bromure d'aluminium avec de l'hydrure de lithium.

Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke, Trostberg:

307966 (52). Fabrication de cyanamide calcique à partir de chaux, charbon et azote, en passant par le carbure de calcium et avec addition à celui-ci d'une matière abaissant le point de fusion. Cette matière est utilisée à l'état granulé.

Traitement des cuirs et peaux; matières tannantes

Böhme Fettchemie, Düsseldorf:

305729 (P 51). Procédé de tannage. On utilise comme agent tannant un dérivé polyalcoyléthéré d'une sulfamide à haut poids moléculaire, tel qu'obtenue par action d'un oxyde d'alcoylène sur la sulfamide.

Gustav Wurm, Neumarkt:

306390 (P 51). Préparation de matières tannantes. On fait réagir une lessive résiduaire sulfitique avec un bain usé de filature de la viscose, traite la solution obtenue avec un échangeur de cations, concentre, chauffe et réduit en poudre.

Dr. techn. Dipl.-Ing. Otto Ch. Jekel, Salzburg:

306653 (51). Préparation d'une combinaison tanin-acide borique. On fait réagir du tanin et de l'acide borique dans un solvant organique commun.

Sandoz AG, Bâle:

306654 (52). Obtention d'une imprégnation microbicide sur un matériel fibreux. On traite celui-ci d'une part avec une combinaison mercurielle soluble de formule R–Hg–X, où R est un reste aromatique monocyclique et X un anion et, d'autre part, avec une solution aqueuse d'un polymère organique azoté, apte à former un complexe avec le mercure lié selon la formule ci-dessus. M. Marmier

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

CHIMIA

Volumen 9 Fasc. 11 1955 Pag. 265–286

Fortschritte der Kautschukwissenschaft und Kautschuktechnologie (II)*

Von Dr. R. HERZOG

Dätwyler AG, Schweizerische Draht-, Kabel und Gummiwerke, Altdorf (Uri)

III. Synthetische Kautschuke und ähnliche Produkte

1. Allgemeines

a) Polymerisation

Die Kinetik der Polymerisationsreaktion, die Herstellung und Wirkung der dazu verwendeten Katalysatoren werden in intensiver Forschungstätigkeit immer mehr aufgeklärt. Interessant ist die Feststellung, daß die Vorwärmung einer Charge der monomeren Emulsionen auf etwa 20 °C, gefolgt von einem Abkühlen auf 5 °C, die Polymerisationszeit nur verkürzt, wenn dieses Aufwärmen und Abkühlen in einem gesonderten Gefäß, also nicht im eigentlichen Reaktionsgefäß, vorgenommen wird[1].

Als *Katalysatoren* bieten *organische Peroxyde* großes Interesse, besonders für die Herstellung von kalt polymerisierten Kautschuken. So kann man z. B. Pinen in *cis*-1-Pinan-2-hydroperoxyd umwandeln, indem man von Terpentingummi ausgeht[2]. Kolophoniumabkömmlinge sind zu empfehlen, wenn man ein klebriges und elastisches Polymerisat herstellen will[3]. Cumol oder andere Derivate alkyl-aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche mindestens eine tertiäre Alkylgruppe enthalten, werden in der Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalisalzen der Ameisen-, Oxal- oder Benzoesäure zu Hydroperoxyden oxydiert, um als Katalysatoren in *Redox-Polymerisationen* Anwendung zu finden[4]. Sie können aber auch als Vulkanisationskatalysatoren bei der Reaktion von Kautschuk mit Schwefel gebraucht werden[5]. Ein grundlegendes Werk über die organischen Peroxyde, verfaßt von TOBOLSKY und MESROBIAN, behandelt Einteilung, Struktur und Darstellung dieser Katalysatoren. Ferner befaßt es sich vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus mit der Spaltung der Peroxydmoleküle und ihrer Rolle bei der Einleitung homogener Vinylpolymerisationen[6].

Die Polymerisationsreaktion wird praktisch nie bis zu einem *100prozentigen Umsatz* der Monomeren fortgesetzt, sondern vorzeitig mit Hilfe eines *Abstoppmittels* abgebrochen. Dafür eignet sich u. a. eine Lösung von Schwefel oder eines Schwefelspenders, wie z. B. Thiurampolysulfid, zusammen mit einer wässerigen Lösung eines Salzes einer Dithiocarbaminsäure[7].

Eine interessante Parallele zieht F. PALAT zwischen der *Reaktionskinetik der Polymerisation*, welche gemäß einem Ionenkettenmechanismus abläuft, und der *Chlorknallgasexplosion*. Ferner wird gezeigt, daß die Polymerisation von Vinylverbindungen derjenigen von Phosphornitrilchlorid sehr ähnlich ist. Die letztere findet unter sauren Bedingungen statt und gibt ein elastisches, kautschukähnliches Hochpolymer mit einem Molekulargewicht von über 100000[8].

b) Depolymerisation

Ein mechanischer Abbau von Fadenmolekülen in Lösung infolge des Zusammenprallens von in der Lösung suspendierten Festkörperchen wurde von SONNTAG und JENCKEL beschrieben. Dieses Phänomen, welches zum ersten Male beobachtet wurde, tritt immer auf, wenn eine Lösung von Fadenmolekülen unter Beifügung von granulierten Festkörperchen heftig gerührt oder bewegt wird. Die Geschwindigkeit des Abbaues nimmt zu mit steigender Konzentration, steigender Temperatur und abnehmender Qualität des Lösungsmittels[9,10]. Auch unter dem Einfluß von *Ultraschall* wurde eine Depolymerisation von Fadenmolekülen festgestellt[11].

c) Eigenschaften, Anwendungen, Analyse

Die Bewegungen, welche Makromoleküle ausführen, hängen von der Temperatur ab. Bei sehr tiefen Temperaturen finden lediglich kleine oszillierende Schwingungen um die Gleichgewichtsstellung statt, um mit steigender Temperatur in die *Mikrobrownsche Bewegung* überzugehen. Dieselbe umfaßt lediglich die einzelnen Kettenglieder. Mit noch höher steigender Temperatur

* Teil I erschien in *Chimia 9* (1955) 149.

[1] M. FELDON und R. F. MCCANN, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 465–7.

[2] U.S., Dept. of Agriculture, Naval Stores Station, und G.S. FISHER, *India Rubber J. 126* (1954) 101.

[3] U.S., Secretary of Agriculture, F.L. MCKENNON und R.V. LAWRENCE, U.S. Pat. 2653922 vom 19. Januar 1951.

[4] Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Brit. Pat. 711392 vom 2. Februar 1951.

[5] N.V. de Bataafsche Petroleum Mij., Brit. Pat. 713138 vom 3. Juli 1951.

[6] A.V. TOBOLSKY und R.B. MESROBIAN, *Organic Peroxides, Their Chemistry, Decomposition, and Role in Polymerization*, Interscience, New York 1954. *Rubb. World 130* (1954) 566.

[7] B.F. Goodrich Co., G.J. ANTLFINGER, U.S. Pat. 2662876 vom 29. März 1951.

[8] F. PALAT, *Angew. Chem. 65* (1953) 173–8; *Chem. Techn.* (Berlin) *5* (1953) 683.

[9] F. SONNTAG und E. JENCKEL, *Kolloid-Z. 135* (1954) 1–9.

[10] *Ibid. 135* (1954) 81–91.

[11] R.O. PRUDHOMME, *Peintures, Pigments, Vernis 29* (1953) 641–6; *Rev. Gén. Caout. 30* (1953) 753.

kommt dazu noch die *Makrobrownsche Bewegung*, welche den Platzwechsel des ganzen Makromoleküls bedeutet. Die Temperatur, bei welcher die Mikrobrownsche Bewegung auftritt, heißt auch *Übergangstemperatur zweiter Ordnung*, ohne damit die exakte thermodynamische Bedeutung einer wahren Übergangstemperatur zweiter Ordnung zu umschreiben. Die Temperatur, welche dem Auftreten der Makrobrownschen Bewegung entspricht, heißt *Übergangstemperatur erster Ordnung* und kann am besten mit der Schmelztemperatur verglichen werden. Die Phänomene der Hochelastizität treten zwischen diesen zwei Temperaturen auf. Sie hängen direkt von der Intensität der gegenseitigen molekularen Beeinflussung, aber auch von der Flexibilität und der Symmetrie der Ketten sowie vom Polymerisationsgrad ab[12].

Bei der *Vulkanisation oder Vernetzung* von Polymeren treten in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln sowohl *intra-molekulare* als auch *inter-molekulare Querverbindungen* auf, während bei Abwesenheit solcher Lösungsmittel lediglich inter-molekulare Bindungen entstehen. Die intra-molekularen Querverbindungen sind die Ursache der höhern Elastizität dieser Vulkanisate. Daraus erklärt sich auch die überraschende Tatsache, daß Fahrzeugreifen, welche aus *ölgestreckten synthetischen Kautschuken* hergestellt werden, ausgezeichnete Betriebseigenschaften aufweisen[13].

Die *Einsatztemperaturen*, denen die verschiedenen synthetischen Kautschukvulkanisate in der Praxis unterworfen werden dürfen, waren das Ziel einläßlicher Forschungen. Danach betragen die Höchsttemperaturen für Nitrilkautschuke 160 °C, für Silikone 260 °C, für fluorhaltige Kautschuke 200 °C und für Acrylkautschuke 175 °C[14].

Der schwedische Forscher SÄRNÖ unternahm es, in langfristigen Versuchen den Einfluß von Ölen auf die synthetischen Kautschuke bei höhern Temperaturen aufzuklären. Die Ergebnisse dieser Arbeit geben wertvolle Hinweise für den Einsatz von *Gummidichtungen in Transformatoren* und ähnlichen Apparaten. SÄRNÖ stellte fest, daß Neopren während vierzehn Jahren der Einwirkung von 70 °C warmem Öl standhielt. Bei einer Temperatur von 100 °C aber wurde kein Kautschukvulkanisat gefunden, welches länger als neun Monate widerstand. Hierbei war zwischen Polychloropren und Nitrilkautschuken kein Unterschied festzustellen[15].

Die *Analyse* mit Hilfe des *Infrarotspektroskops* dient nicht nur für die Bestimmung und Identifizierung einer großen Reihe verschiedenster Elastomeren, sondern auch für diejenige von Mischungsbestandteilen, wie Vulkanisationsbeschleunigern, Alterungsschutzmitteln usw. Es ist deshalb erklärlich, daß dieser Technik ein ausgezeichneter Vortrag an der 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz 1954 in London gewidmet war[16].

2. *Polymerisate aus Butadien*

a) Herstellung und Eigenschaften

Ein neuartiger Katalysator zur Polymerisation von Butadien ist das sogenannte *Alfinreagens*. Es wird hergestellt aus den Salzen von sekundären *Alk*oholen, welche mit Ole*fin* vereinigt werden. Daraus leitet sich der Name «*Alfin*» ab. Eine Mischung von Allylnatrium, Natriumisopropylat und Natriumchlorid ermöglicht eine äußerst rasche Polymerisation des Butadiens zu einem löslichen Polymeren von außerordentlich hohem Molekulargewicht mit weitgehender 1,4-Struktur. Durch eine geeignete Kombination des Natriumions der verschiedenen Halogensalze und des Isopropylations gelingt es, entweder die 1,4- oder 1,2-Addition zu begünstigen[17]. Die *Mikrostruktur* des Polymerisates kann aber nicht nur durch Veränderung des Katalysators beeinflußt werden, sondern auch durch Qualität und Menge anderer Zusätze und durch die Polymerisationstemperatur. Bei 100 °C steigt bei einem Butadien-Styrol-Copolymeren der Gehalt an *cis*-1,4-Anlagerungen auf 23%, währenddem das Maximum der *trans*-1,4-Bindungen bei −35 °C sogar 80% erreicht. Die dem Naturkautschuk entsprechende *cis*-1,4-Konfiguration kann also nur bei steigender Polymerisationstemperatur erhalten werden, was die Verwendung wässeriger Emulsionen ausschließt[18].

b) Verarbeitung und Anwendung

Für die *Plastizierung* hochpolymerer Butadiene verwendet man nach einem Patent der *Continental-Gummi-Werke* mit Vorteil eine Mischung von niedrig viskosem Natrium-Butadien-Polymerisat und solchen Weichmachern, welche eine gute Dispergierwirkung auf die Füllstoffe ausüben[19]. Das Verschneiden von Polymeren verschiedener Struktur und verschiedenen Polymerisationsgrades ist ein gutes Hilfsmittel, um die Verarbeitbarkeit und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern[20]. Hiezu werden sogar *flüssige Polybutadiene* mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 800 und 3000 herangezogen. Sie sind eigentlich nichts anderes als *vulkanisierbare Weichmacher*.[21]

[12] G. CHAMPETIER, *Rev. Gén. Caout. 31* (1954) 210–6.

[13] R.M. PIERSON, A.J. COSTANZA und F.J. NAPLES, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 701; *Rubb. World 130* (1954) 667.

[14] E.L. CARLOTTA und E.M. HOBEIN, *Rubber Age* (N.Y.) *74* (1953) 85–90, 134.

[15] B. SÄRNÖ, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 46.

[16] W.H.T. DAVISON und G.R. BATES, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 39.

[17] A.A. MORTON, I. NELIDOW und E. SCHOENBERG, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 1.

[18] J.L. BINDER, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1727–30.

[19] Continental Gummi-Werke AG, O. HAINDACH und O. MÜLLER, Dtsch. Pat. 893121 vom 26. Februar 1937.

[20] Chemische Werke Hüls GmbH, F. GREIFF, W. GRUNDMANN, S. SCHNEIDER und H. WOLTHAN, Dtsch. Pat. 892826 vom 26. Februar 1942.

[21] Phillips Petroleum Co., W.W. CROUCH, U.S. Pat. 2638460 vom 2. Januar 1951.

Butadienpolymerisate lassen sich ohne Schwefel vulkanisieren, indem man sie mit Carboxylierungsmitteln, wie z. B. Maleinsäureanhydrid oder Thioglykolsäure, behandelt. Man kann so auf je 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,001 bis 0,30 chemische Äquivalentteile an Carboxylgruppen einbauen. Durch Zumischung von mehrwertigen Metalloxyden und Erwärmen auf 50 bis 200 °C gelingt es, die plastische Masse in ein elastisches Gebilde durch Bildung der entsprechenden Carboxylate zu vulkanisieren[22].

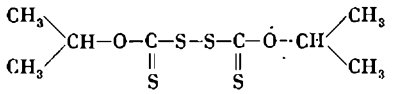
Ein altes und ungelöstes Problem ist immer noch die Anwendung der Butadienpolymeren für *öl-* und zugleich *kältefeste Vulkanisate*. LAUNDRIE und seine Mitarbeiter untersuchten Copolymeren mit Styrol, Acrylsäurenitril, Methacrylsäurenitril, Alkylacrylaten, Vinylidenchlorid, Diäthylfumarat, Diäthylchloromaleat, ungesättigten Ketonen und sogar einigen Terpolymeren. Sie konnten keine Lösung des Problems finden[23].

Auch alfinkatalysiertes Polybutadien und Emulsionscopolymerisate des Butadiens mit verhältnismäßig kleinen Mengen Acrylsäurenitril und größeren Mengen Methylisopropenylketon waren trotz guter Quellfestigkeit infolge schlechten Kälteverhaltens unannehmbar. Alfinkatalysierte Polybutadiene zeigten wohl gute Kältefestigkeit, waren aber äußerst schwierig zu verarbeiten[24].

3. *Copolymerisate aus Butadien und Styrol*

a) Herstellung

Seit dem Aufkommen der kalt-polymerisierten Kautschuke wurden hauptsächlich beim GR-S (Government's Rubber Styrene Derivated), dem amerikanischen Copolymeren aus Butadien und Styrol, beträchtliche Fortschritte festgestellt. Diese umfassen Polymerisationsformeln, bei welchen Ansätze mit niedrigem Zuckergehalt oder sogar zuckerfreie Rezepte zur Anwendung kommen, ferner nichtverfärbende Abstoppmittel, wie z. B. Dithiocarbaminate, wirksamere Aktivatoren, nichtverfärbende Alterungsschutzmittel und Regler oder Kettenüberträger. Die letztern steuern die Kettenlänge der Polymerisate. Als solcher Regler dient in Deutschland vor allem das Diisopropylxanthogendisulfid *(Diproxyd)*



während dem in den USA Dodecylmercaptane *(Sulfole)* und Homologe Verwendung finden. Dabei wird das Hauptaugenmerk auf eine sehr schnelle Polymerisation und der dazu geeigneten Apparatur gelenkt. Spezielle Verfahren erlauben die Herstellung von Polymeren mit sehr niedriger Wasserabsorption, welche sich speziell für elektrische Isolationen in Kabeln eignen[25]. Der Einfluß der Senkung der Polymerisationstemperatur von 50 °C auf 5 °C äußert sich hauptsächlich in einer Steigerung des durchschnittlichen Molekulargewichtes. Dabei erreicht die Zugfestigkeit bei einem Molekulargewicht von ungefähr 500 000 ihr Maximum. Die tiefe Polymerisationstemperatur wirkt sich auf die molekulare Struktur so aus, daß eine höhere Anzahl von Butadien-Gliedern in der *trans*-Form vorliegt und weniger Verzweigungen auftreten. Die größere Regelmäßigkeit des Polymerisationsablaufes äußert sich in einer regelmäßigeren Anordnung der Moleküle und verbesserten mechanischen Eigenschaften des Elastomeren[26].

Die *Regler* oder *Kettenüberträger*, welche hauptsächlich die Verarbeitbarkeit und die Löslichkeit der Polymerisate verbessern, wirken durch *freie Radikalreaktionen*. Sie stoppen das Wachsen einer Polymerkette mit ihrem endständigen Wasserstoffatom und starten eine andere Kette mit dem Mercaptylradikal[27].

Für die Herstellung *ölgestreckter synthetischer Kautschuke* ist ein hohes Molekulargewicht unerläßlich. Für diesen Zweck eignet sich hauptsächlich tertiäres Hexadecylmercaptan, weil dieser Regler die Bildung niedrig polymerer Anteile zu Beginn der Polymerisation weitgehend verhindert. Wichtig ist dabei, daß die Zugabe des Mercaptans in kleinen regelmäßigen Abständen und nicht auf einmal erfolgt[28, 29].

Die Wiedergewinnung nicht umgesetzter Monomeren aus der Butadien-Styrol-Polymerisation und ihre nachfolgende Reinigung sind teure Arbeitsprozesse. Es ist deshalb verständlich, daß man versuchte, anstelle des üblichen Umsatzes von nur 60% einen solchen von 100% zu erreichen. Es zeigte sich aber, daß das so erhaltene Elastomer bei normaler Warmpolymerisation von schlechter Qualität ist. Bei Kaltkautschuk ist der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb der üblichen 60% so stark, daß die Gesamtproduktion bei einem 100prozentigen Umsatz um 30 bis 40% gegenüber demjenigen von 60% abfällt. Zudem zeigen solche Copolymeren verringerte Zugfestigkeits- und Dehnungswerte. Auch ist es nötig, beim Erreichen einer höhern Konversion die Reaktionstemperatur zu erhöhen. Eine Lösung des Problems besteht darin, daß der Regler, welcher z. B. tertiäres Dodecylmercaptan *(Sulfol)* sein kann, nicht am Anfang der Reaktion auf einmal, sondern in kleinen Dosen nach und nach zugegeben wird. Dadurch erreicht man eine Verschiebung der Molekulargewichtsverteilung nach oben und erhält bei einem 85prozentigen Umsatz ein Produkt, welches in den mechanischen Eigenschaften dem gewöhnlichen Kalt-GR-S ebenbürtig

[22] B. F. Goodrich Co., H. P. BROWN, U. S. Pat 2 662 874 vom 1. November 1950.

[23] R. W. LAUNDRIE, M. FELDON und A. L. RODDE, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 794–803.

[24] M. FELDON, D. R. HAMMEL und R. W. LAUNDRIE, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 2248–60.

[25] L. H. HOWLAND, *Rubb. World 130* (1954) 647–54, 717.

[26] Y. LANDLER, *Rev. Gén. Caout. 30* (1953) 647–54.

[27] A. H. KRAUSE, *Rubber Age* (N. Y.) *73* (1953) 504, *75* (1954) 217–22.

[28] T. W. BOYER, R. D. GILBERT und N. R. LEGGE, *Rubber Age* (N. Y.) *74* (1954) 913; *Rubb. World 130* (1954) 74.

[29] T. W. BOYER und N. R. LEGGE, *Rubber Age* (N. Y.) *74* (1954) 912; *Rubb. World 130* (1954) 73.

ist. Aber auch hier lohnt sich ein 100prozentiger Umsatz nicht, weil das Elastomer sonst wieder einen beträchtlichen Abfall der Zugfestigkeit aufweist[30].

b) Eigenschaften

Die *Lagerfähigkeit* von Normal-GR-S war schon oft, speziell für vorsorgliche Lagerhaltung in Notzeiten, Gegenstand eifriger Diskussionen. Es wurde nun nachgewiesen, daß sich dieser synthetische Kautschuk während fünf Jahren nur wenig verändert. Als Maßstab der Veränderung dienten die Werte der Mooney-Viskosität, der chemischen Prüfungen und der Zug-Dehnungs-Eigenschaften. Interessant ist die Feststellung, daß hohe Temperaturen, z. B. 100 °C während 48 Stunden, verhältnismäßig große Änderungen der Viskosität bedingen, daß aber die Zug-Dehnungs-Eigenschaften der Vulkanisate dadurch nicht berührt werden[31].

Im engen Zusammenhang mit der Lagerfähigkeit steht auch die Frage des Reaktionsmechanismus bei der *Oxydation und Kettenspaltung* von ungesättigten Hochpolymeren. Bestimmungen der Doppelbindungen der Spaltprodukte, des absorbierten Sauerstoffs und der während des Abbaues gebildeten Peroxyde zeigen, daß die Reaktionen der Sättigung, der Spaltung und der Peroxydation in direkter Beziehung zueinander stehen. Die *Peroxyde* leiten in der Gegenwart von gasförmigem Sauerstoff die Abbaureaktion ein, haben jedoch im Vakuum keinen Einfluß. Es scheint, daß der Abbau mit Hilfe der Peroxydradikalen weitergeht, welche sich durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Polymere bilden. Diese unstabilen Radikalen können sowohl Spaltungen wie auch Sättigungsreaktionen herbeiführen oder stabil werden[32].

Schon lange versucht die Forschung die Struktur des Naturkautschuks nachzumachen, um dadurch seine technisch willkommenen Eigenschaften, wie hohe mechanische «Reingummifestigkeit» und niedrige Hysteresis, zu erhalten. Fahrzeugreifen mit einer dem Naturkautschuk überlegenen Verschleißfestigkeit wurden nun aber mit Tieftemperaturpolymeren hergestellt, trotzdem ihre Struktur derjenigen des Naturkautschuks ungleich ist. Der Grund der Verbesserung der Abriebfestigkeiten des Tieftemperaturkautschuks gegenüber warmpolymerisiertem GR-S liegt in seinem kleineren Gehalt an niedermolekularen Ketten. Es wurde nun aber durch den Einsatz von speziellen Initiatoren möglich, auch bei 50 °C, also der klassischen Reaktionstemperatur der Warmkautschuke, dieselbe molekulare Gewichtsverteilung wie beim Kaltkautschuk zu erhalten. Solche *Initiatoren sind Diazo- und Azo-Verbindungen*, wie z. B. *Nitrazol CF* (stabilisiertes Salz von diazotiertem *p*-Nitroanilin) und *AIBN* (α,α'-Azodiisobutyronitril). Die *Mikrostruktur*, welche man als notwendig erachtet, um das Verhalten von Naturkautschuk auch in anderer Hinsicht nachzuahmen, umfaßt *hohe Linearität* (1,4-Addition), welche die hohe «Reingummifestigkeit» bedingt, und die *cis-Konfiguration* für die Erhaltung genügender physikalischer Eigenschaften bei hohen Temperaturen. Es zeigte sich, daß bei der Emulsionspolymerisation Rezeptänderungen nur einen kleinen Einfluß auf die Mikrostruktur von GR-S ausüben. Viel besser scheinen sich hiezu *Alkalimetallinitiatoren* zu eignen, wo die strukturellen Änderungen sowohl durch Veränderung des Initiators als auch der Polymerisationstemperatur und durch den gleichzeitigen Einsatz von *Promotoren* erreicht werden. Solche Promotoren sind Äther, Amine, Halogenverbindungen oder Nitrile, welche die Eigenschaft haben, die Alkalimetallpolymerisation zu beschleunigen. Natriumpolybutadien, welches ohne Äther hergestellt wird, setzt sich aus ungefähr 60% 1,2- und 40% 1,4-(13% *cis*- und 27% *trans-*)-Strukturen zusammen. Wenn man aber einen Promotor, wie z. B. Diäthylenglykoldimethyläther, zusammen mit dem Natriumkatalysator gebraucht, erhält man ein Polybutadien aus 80% 1,2- und 20% 1,4-(12% *cis*- und 8% *trans-*)-Strukturen[33].

Für die Herstellung von *ölgestreckten Kautschuken* aus Butadien-Styrol-Copolymerisat ist ein hohes Molekulargewicht unerläßlich. Die *Löslichkeit* dieser Elastomeren in Toluol ist aber zeitabhängig. Die *scheinbare Löslichkeit* steigt, wenn man nicht rührt, während 800 Stunden fortwährend an. Eine Zwischenprüfung mit Hilfe eines engmaschigen Drahtsiebes kann dabei einen Gehalt von 50% ungelösten Materials zeigen, während leichtes Rühren sehr rasch fast vollständige Auflösung mit sich bringt. Viskositätsmessungen an verdünnten Lösungen sind sehr irreführend, wenn man nicht den Einfluß der Auflösungszeit und den scheinbaren Anstieg der Viskositätskonstante berücksichtigt. Die *Zeitabhängigkeit des Lösungsvorganges* tritt bei Polymerisaten mit Umsätzen über 50% auf. Zudem ist sie auch eine Funktion des Reglergehaltes des Polymerisationsrezeptes. Es ist unmöglich, die Auflösezeit für Viskositätsmessungen durch gelindes Erwärmen oder Rühren zu kürzen. Man erklärt sich dieses sonderbare Verhalten als eine Folge des verhältnismäßig großen Anteils an Molekülverzweigungen, welche sich beim Auflösen nur langsam entwirren[34].

c) Verarbeitung

Bereits frühere Arbeiten haben gezeigt, daß die *Oxydationsreaktion* von statisch erwärmten, unvulkanisierten Kaltkautschuk- und Naturkautschukfilmen durch *Ruß verzögert* wird. Es gelang nun der Nachweis, daß

[30] T. W. Boyer und N. R. Legge, *Rubber Age* (N. Y.) *75* (1954) 699; *Rubb. World 130* (1954) 663.

[31] M. H. Reich, T. B. Harrison und B. G. Labbe, *Rubb. World 130* (1954) 789–94, 800.

[32] J. Cortyl-Lacau, *Rev. Gén. Caout. 30* (1953) 819–24, *31* (1954) 473–8.

[33] R. F. Dunbrook, B. L. Johnson, J. L. Binder, J. M. Willis und E. L. Carr, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 75.

[34] R. B. MacFarlane und L. A. McLeod, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 67.

diese Oxydationshemmung auch während eines längern Mischens in einem heißen Banbury-Kneter auftritt. Durch die Oxydationen entstehen *Gele*, welche zyklisierte Abspaltprodukte der Makromoleküle darstellen[35].

Verlängerte Mastikation von kaltpolymerisiertem GR-S äußert sich in tiefern Mooney-Viskositäten als eine Folge der massiven Spaltung der hochpolymeren Kettenmoleküle. Aus solchem Kautschuk hergestellte Vulkanisate geben kleine Zugfestigkeitswerte. Die Zugabe von geringen Rußmengen während der Mastikation reduziert den Abfall der Mooney-Viskosität und der Zugfestigkeit. Umgekehrt bedingt verlängerte Heißmastikation in einem Banbury höhere Mooney-Viskositäten – als Folge von ausgesprochenen Vernetzungs- oder Gelierreaktionen, welche zusätzlich zur Molekülspaltung auftreten. Solche Gummimischungen zeichnen sich durch höhere Moduli gegenüber den normal hergestellten Mischungen aus. Die Gegenwart einer kleinen Menge Ruß während der Mastikation verhindert nun diesen Anstieg der Mooney-Viskosität und des Moduls. Ähnliche Ergebnisse wie mit dem Kaltkautschuk treten auch bei Naturkautschuk, Butylrubber und ölgestrecktem Kalt-GR-S auf[36].

Die *Viskosität einer konzentrierten GR-S-Lösung* kann mit dem *Verzweigungsgrad* der Makromoleküle in Zusammenhang gebracht werden, währenddem die *Viskosität einer verdünnten Lösung* und die Mooney-Viskosität von der *Molekulargewichtsverteilung* abhängen. Durch Walzen des Elastomeren bei 30 bis 80 °C steigert man den Verzweigungsgrad, ändert aber die Molekulargewichtsverteilung nicht. Bei Walzzeiten, welche 40 Minuten überschreiten, nimmt der Verzweigungsgrad wieder ab. Walzt man aber bei 120 °C, bricht man die kurzen Ketten auf, wodurch die Molekulargewichtsverteilung deutlich beeinflußt wird. Bei längerem Walzen bei dieser Temperatur verbinden sich die Bruchstücke aus den kurzen Ketten aber rasch mit längern Kettenmolekülen, um Verzweigungen zu bilden[37].

Es ist klar, daß die *Auswahl des richtigen Alterungsschutzmittels* nicht nur für eine möglichst lange Funktionsfähigkeit des Vulkanisates von Wichtigkeit ist, sondern auch für die Lagerfähigkeit des betreffenden synthetischen Kautschuks. Als solche Alterungsschutzmittel dienen u. a. auch N,N'-disekundäres Butyl-*p*-phenylendiamin, dem besondere Schutzwirkung gegen Ozon nachgerühmt wird[38].

Als *Stabilisatoren* für synthetischen Rohkautschuk empfehlen die *United States Rubber Co.* u. a. auch Polygard, welches ein alkyliertes Arylphosphit ist und das Elastomere nicht verfärbt. Es verleiht dem GR-S einen guten Widerstand gegen Gelbildung und Wärmeverhärtung, ein Minimum an Geruch und verbesserte physikalische Eigenschaften im Vulkanisat, zusammen mit einer großen Verarbeitungssicherheit beim Heißwalzen[39].

Das Aufkommen der ölgestreckten synthetischen Kautschuke hatte eine ganze Reihe von Untersuchungen über die weichmachende Wirkung verschiedenster Substanzen zur Folge. Als solche *Weichmacher* können aber selbstverständlich auch flüssige Emulsions-Polybutadiene dienen, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 3600 bis 39000. Fünf Teile eines solchen niederpolymeren Butadiens zeigen eine größere Erweichungswirkung als z. B. Anthracenöl. Modulus und Zugfestigkeit werden herabgesetzt und die Bruchdehnung vergrößert. Wenn man länger vulkanisiert, treten diese Unterschiede weniger auf, was auf die Vulkanisation der Polybutadiene zurückzuführen ist. Polybutadiene mit Molekulargewichten von mindestens 25000 an können mit Schwefel in Reinkautschukmischungen vulkanisieren, um ganz annehmbare Zug-Dehnungs-Eigenschaften zu geben[40].

Selbstverständlich ist auch die *Zusammensetzung des Öls*, mit welchem man die ölgestreckten *Masterbatches* herstellt, von ausschlaggebender Bedeutung. Dabei spielt die sogenannte «*Aromatizität*», unter welcher man definitionsgemäß den Gehalt an säurereaktiven Kohlenwasserstoffen versteht, eine wichtige Rolle. Mit einer Steigerung der Aromatizität nehmen Zugfestigkeit, Modulus, optimale Heizung, Hysteresis, Gefrierpunkt, Härte und Rückprallelastizität zu, wohingegen der Biegerißwiderstand abnimmt. Öle mit einer sehr hohen Aromatizität beeinträchtigen aber die Lagerfähigkeit der mit ihnen hergestellten *Masterbatches*. Sie verursachen einen Abbau der Kettenmoleküle, und zwar mit Vorliebe in der Mitte der Kette, währenddem Öle von geringerer Aromatizität die Ketten nahe dem Molekülende brechen. Wärmealterungen, welche an *Ölmasterbatches* durchgeführt wurden, zeigten ferner, daß der Abbau der Kautschukmoleküle bei Ölen mit einem Gehalt von über 15% Stickstoffbasen rapid zunimmt. Einen guten Schutz gegen diesen Abbau bieten Alterungsschutzmittel, wie Phenylbetanaphtylamin und Alkylarylphosphit. Auch Rühren des Latex in Gegenwart von Luft vor der Zugabe des Öls wird als ein Mittel angesehen, um die Wärme- und Lagerstabilität des ölgestreckten, synthetischen Rohkautschuks zu verbessern[41].

Im Interesse einer *Normalisierung* und um die Anzahl der auf dem Markte erhältlichen Elastomeren zu verkleinern, hat man die Strecköle auf Grund ihrer Zusammensetzung eingeteilt. Die einzelnen *Ölbestandteile* wurden auf ihre *Wirkung* genau untersucht und zeigten folgende Ergebnisse:

[35] F. Lyon, K. A. Burgess und C. W. Sweitzer, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 596–600; *Rubb. Chem. Technol. 27* (1954) 695–704.

[36] C. W. Sweitzer und K. A. Burgess, *Rubber Age* (N. Y.) *75* (1954) 701; *Rubb. World 130* (1954) 667.

[37] W. K. Taft und J. Duke, *Rubber Age* (N. Y.) *74* (1954) 910; *Rubb. World 130* (1954) 72.

[38] I. Kahn, *Rubber Age* (N. Y.) *75* (1954) 406.

[39] B. A. Hunter, R. R. Barnhart und R. L. Proovst, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1524–30.

[40] R. W. Laundrie und B. G. Ladue, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 545–8.

[41] W. K. Taft, J. Duke, R. W. Laundrie, A. D. Snyder, D. C. Prem und H. Mooney, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 396–412.

1. Stickstoffbasen verursachen den größten anfänglichen Abbau, währenddem die Paraffinfraktion den geringsten verursacht.
2. Die Stickstoffbasen beschleunigen die Vulkanisation und geben Vulkanisate, deren Moduli durch eine verlängerte Vulkanisationszeit unbeeinflußt bleiben.
3. Die Paraffine geben eine raschere Vulkanisation als die säurereaktiven Bestandteile.
4. Die Verträglichkeit des Öls mit dem Kautschuk steigt mit der Ungesättigtheit des ersteren.

Die Eigenschaften der verschiedenen Ölbestandteile sind additiv. Wie schon oben ausgeführt, kann ein unerwünschter Abbau des Polymeren dadurch verringert werden, daß man den Latex vor der Ölzugabe bis zu 72 Stunden mit Luft rührt[42,43].

Die *Art der Einverleibung des Strecköls* in den Kautschuk ist sehr wichtig und beeinflußt in erster Linie die unvulkanisierte Mischung. Versuche, welche an ölgestreckten Kautschuken ausgeführt wurden, umfassen solche, bei welchen das Öl in der Latexphase zugegeben wurde, und eine zweite Gruppe, bei welcher man das Öl dem Trockenkautschuk auf dem Walzwerk beigab. Öle mit einem hohen Gehalt an Stickstoffbasen eignen sich in erster Linie für die Zugabe zum Trockenkautschuk, währenddem sie beim Latex niedrige Mooney-Viskositäten und schlechte Lagerfähigkeit des Elastomeren verursachen[44].

Vergleiche zwischen verschiedenen Ölen, welche Dicyclopentadien, Mesitylen und die Markenöle *Circosol-2XII* und *Dutrex 20* umfaßten, zeigten, daß der größte Abbau mit dem Dicyclopentadien erhalten wird. Die Aktivität dieser Substanz wird dem *aktiven Wasserstoff*, welcher sich an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen dieses Moleküls befindet, zugeschrieben. Dabei wirkt dieser aktive Wasserstoff wahrscheinlich als Sauerstoffträger[45].

Eine russische Arbeit behandelt den *Einfluß der Seitenketten in der Raumstruktur des Moleküls*, welche eine Folge der durch die *Vulkanisation entstandenen Querverbindungen* ist. Der Einfluß dieser Seitenketten auf die innere Reibung, welche bei der reversiblen Deformation der Vulkanisate entsteht, wurde bestimmt, wobei es sich zeigte, daß sowohl die *innere Reibung* als auch das damit zusammenhängende *Relaxationsverhalten* bis zu einem Gehalt von 9% gebundenem Schwefel vom Vulkanisationsgrad unabhängig sind. Eine weitere Aufnahme von Schwefel bedingt aber eine scharfe Steigerung der innern Reibung. Es wurde gezeigt, daß bis zu 8% Schwefel die Natur der mechanischen Spannung im Kautschuk ausschließlich entropisch ist, währenddem mehr Schwefel eine Zunahme der Energiekomponente der Spannung verursacht. Die Molekulargewichte der Kettensegmente zwischen zwei Querverbindungen wurden berechnet, und es zeigte sich, daß dabei ein kritischer Wert von ungefähr 7000 besteht. Eine weitere Verdichtung des Netzwerkes ist die Ursache der scharfen Steigerung der innern Reibung und der Energiekomponente der Spannung. Dieser kritische Wert kann als ein Maß für die Flexibilität der Kettenmoleküle des Polymeren angesehen werden[46].

d) Anwendung

Die Anforderungen der Praxis verlangen von einem Kautschukvulkanisat immer *ausgedehntere Temperatureinsatzbereiche*. Diese Anforderungen betreffen nicht nur die hohen, sondern ebenso die *extrem tiefen Temperaturen*, wie sie heute z. B. von *Flugzeugen in der Stratosphäre* angetroffen werden. Es zeigte sich nun, daß geeignete Ester-Weichmacher, welche sich bekanntlich dadurch auszeichnen, daß sie dem Vulkanisat verbesserte Tieftemperaturflexibilität verleihen können, mit Vorteil einem 85/15-Butadien/Styrol-Copolymeren von hoher Mooney-Viskosität in der Latexphase zugesetzt werden. Bei 40 Teilen Weichmacher pro 100 Teile Polymer erhält man Vulkanisate mit Einfriertemperaturen von −66 bis −77 °C und Zugfestigkeiten von 160 bis 180 kg/cm² bei Normaltemperatur (20 °C). Als Weichmacher eignen sich vor allem Diisooctylsuccinat, Tri-(2-äthyl-hexyl)phosphat und Dibutoxyäthyladipat[47].

Die Copolymeren aus Butadien und Styrol finden ihre größte Anwendung für die Herstellung von *Motorfahrzeugreifen*. Ausgedehnte Versuchsergebnisse, welche mit Prüflastwagen der amerikanischen Regierung erhalten wurden, zeigen, daß große Lastwagenreifen, welche 30% synthetischen Kautschuk enthielten, der Qualität der Naturkautschukreifen ziemlich nahekommen. Eine Steigerung des GR-S-Gehaltes über 30% ist aber von einem linearen Abfall der Lebensdauer der Karkasse und von einem scharfen Steigen der Kosten pro gefahrene Meile begleitet. Synthetische Reifen sind empfindlich gegen Hitze, Loslösen der Reifenfläche und Biegerisse. Die Jahreszeiten haben einen größern Einfluß auf die Betriebstemperatur eines Reifens als das eingesetzte Elastomere[47].

Während beim synthetischen Kautschuk in der Regel 75% Butadien mit 25% Styrol copolymerisiert sind, erhält man durch Verschiebung dieses Verhältnisses zugunsten des Styrolanteils anstelle der hochelastischen Kautschuke *thermoplastische Harze*. Diese Harze können bis 90% Styrol und 10% Butadien enthalten und sind mit Naturkautschuk und den meisten synthetischen Kautschuken, mit Ausnahme des Butylrubbers, ver-

[42] W. K. Taft, M. Feldon, J. Duke, R. W. Laundrie und D. Prem, *Rubber Age* (N.Y.) *74* (1954) 911; *Rubb. World 130* (1954) 72.

[43] W. K. Taft, J. Duke, A. D. Snyder und R. W. Laundrie, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 61–4.

[44] F. S. Rostler und R. M. White, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 700; *Rubb. World 130* (1954) 664.

[45] W. K. Taft, A. D. Snyder und J. Duke, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 838–40.

[46] M. M. Reznikovskii, V. S. Yurosvskaya und B. A. Dogadkin, *Rubb. Chem. Technol. 27* (1954) 415–29.

[47] I. J. Sjothun und P. S. Greer, *Rubber Age* (N.Y.) *74* (1953) 77–83.

träglich. Sie verleihen einer Kautschukmischung, welcher sie in Mengen von mehr als 60% zugefügt werden können, eine große Härte mit ebonit- oder lederartigem Charakter, ausgezeichnete Schlag- und Zugfestigkeit, gute elektrische Eigenschaften und günstiges Kälteverhalten[48]. Sie finden ihr Hauptanwendungsgebiet bei der Herstellung von Sohlen, Isolationen für elektrische Kabel und Bodenbelägen[49].

4. Copolymerisate aus Butadien und Säuren oder Estern

Die Entdeckung, daß *Ketone*, wie z. B. Benzalacetophenon, mit Butadien zu interessanten Elastomeren copolymerisiert werden können, führte dazu, auch andere *α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen* der Mischpolymerisation mit Butadien zu unterwerfen. Dazu dienten Zimtaldehyd, Zimtsäure, Zimtsäureäthylester und Transzimtsäurenitril. Die erhaltenen Kautschuke zeigen ähnliche Eigenschaften wie die üblichen GR-S-Typen. Einige haben gute Kältefestigkeit, aber ihre Ölbeständigkeit übertrifft diejenige von GR-S nicht[50]. Anderseits gelingt es, ölfeste Copolymerisate aus Butadien und *ungesättigten Säuren*, wie Acrylsäure, herzustellen. Die *Carboxylgruppen* erhöhen aber auch den Temperatureinsatzbereich des Elastomeren, verbessern die filmbildenden Eigenschaften und machen die Polymeren für Vernetzungen und Vulkanisationsreaktionen mit polyvalenten Reagenzien geeignet. In Vulkanisationsrezepten mit Schwefel, welche aber ein mehrwertiges Metalloxyd enthalten, läßt sich die Gegenwart von nur 1% Carboxylverbindung durch ihren Einfluß auf die Vulkanisationseigenschaften erkennen. Salzbildung mit Zinkoxyd gibt Vulkanisate mit Zug-Dehnungs-Eigenschaften, welche diejenigen von rußhaltigen Schwefelvulkanisaten von analogen, nicht-carboxylischen Polymeren übertreffen. Der Nachteil solcher Vulkanisate ist ihre starke bleibende Verformung bei der Kompression[51].

Carboxylmonomeren wurden nicht nur mit Butadien allein, sondern auch noch mit Butadien und Acrylsäurenitril zu *Terpolymeren* aufpolymerisiert, um Kautschuke mit bemerkenswert guter Ölfestigkeit, welche diejenige des gewöhnlichen Nitrilgummis übertrifft, zu erhalten. Der Latex dieser Terpolymeren hat ein außerordentlich großes Eindringvermögen, und die damit hergestellten Filme zeichnen sich durch ihren Widerstand gegen chemische Reinigungsmittel, wie z. B. Trichloräthylen, aus. Deshalb sind diese Latices besonders für die Textil-, Papier- und Lederindustrie interessant. Die entsprechenden Trockenkautschuke sind allerdings noch nicht im Handel erhältlich[52].

[48] C.R. Holt, *Rubber Age* (N.Y.) *74* (1954) 550–1; *Rubb. World 129* (1954) 497–8.

[49] H.S. Sell, *Rubber Age* (N.Y.) *54* (1954) 551–2; *Rubb. World 129* (1954) 498–9.

[50] C.S. Marvel, G.H. MacCain und M. Passer, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 2311–7; *Rubb. Chem. Technol. 27* (1954) 333–47.

[51] H.P. Brown und C.F. Gibbs, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 698; *Rubb. World 130* (1954) 662.

[52] H.P. Brown und N.G. Duke, *Rubb. World 130* (1954) 226; *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 397.

Es gibt aber auch Copolymeren zwischen *Acrylsäureestern* und verwandten Produkten, welche auf die Verwendung des Butadiens überhaupt verzichten. Diese *Acrylkautschuke* zeichnen sich durch verhältnismäßig hohe Chemikalienfestigkeit und einen breiten Temperatureinsatzbereich aus. Das klassische Elastomere dieser Gruppe ist das *Lactoprene EV*, welches aus 95% Äthylacrylat und 5% Chloräthylvinyläther aufgebaut ist. Der Nachteil dieses Kautschuks ist seine ausgesprochene Wasserempfindlichkeit. Eine bedeutende Verbesserung in dieser Hinsicht bietet nun *Lactoprene BN-12,5, ein* Copolymeres aus 87,5% Butylacrylat und 12,5% Acrylnitril. Das Elastomere ist eine nicht-klebrige, weiße Masse, welche auf gewöhnlichen Kautschukmaschinen verarbeitet werden kann. Für die Vulkanisation gebraucht man Triäthylentetramin und Schwefel. Die Vulkanisate zeigen eine außergewöhnliche Hitze- und Heißölfestigkeit. Sie werden hauptsächlich für Dichtungen empfohlen[53].

5. Copolymerisate aus Butadien und Nitrilen

a) Herstellung und Eigenschaften

Die Copolymerisation von Butadien und Acrylsäurenitril bei 30°C in Emulsion mit Kaliumpersulfat als Initiator wird durch gewisse cyanoäthylierte Amine, speziell *Dimethylaminopropionitril* stark aktiviert. Diese Aktivatoren sind auch wirksam, wenn man organische Hydroperoxyde, wie z. B. Cumol, als Polymerisationsinitator gebraucht, speziell wenn gleichzeitig noch Dextrose als Reduktionsmittel eingesetzt wird. Dieses System kann auch für die Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol gebraucht werden[54].

Es wurde gezeigt, daß die Doppelbindungen in der Hauptkette des Nitrilkautschukmoleküls die aktivsten Stellen der Ketten bilden. Deshalb sollten eigentlich diese Kautschuke sehr rasch oxydieren. In Tat und Wahrheit zeichnen sich die Butadien-Nitrilkautschuke aber durch eine große chemische Stabilität aus. Es wurde nun gefunden, daß die *Induktionszeit der Oxydationsreaktion* mit steigendem Acrylnitrilgehalt zunimmt. Extrahiert man nun die Oxydationsnebenprodukte mit Alkohol aus dem Nitrilkautschuk und fügt diese einem Polybutadienkautschuk bei, erhält man bei diesem eine ähnliche Induktionsperiode wie beim Nitrilkautschuk. Diese wirksamen Oxydationsnebenprodukte enthalten Stickstoff und können von keinem andern synthetischen oder natürlichen Elastomeren als von Nitrilkautschuk erhalten werden. Phenyl-β-naphtylamin steigert diese Oxydationshemmung stark, hat aber in Nitrilkautschuken einen ganz andern Reaktionsmechanismus als in Polybutadienen. In letztern wird das Phenyl-β-naphtylamin sofort aufgebraucht, während es beim erstern auch nach

[53] J.E. Hansen und W.E. Palm, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 677–87.

[54] J.W.L. Fordham und H.L. Williams, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 699; *Rubb. World 130* (1954) 663.

der Induktionsperiode noch unverändert nachgewiesen werden kann. Die Erklärung liegt wahrscheinlich in einer Reaktion des Phenyl-β-naphtylamins mit dem stickstoffhaltigen Oxydationsnebenprodukt[55].

b) Verarbeitung und Anwendung

Um *harte Nitrilkautschukvulkanisate* herzustellen, mischt man mit Vorteil Styrol-Acrylsäurenitrilharze, Styrol-Butadien- oder Styrolharze ein. Diese Vulkanisate können als Köpfe von Golfschlägern oder für die Herstellung von Sturzhelmen und kleinen Maschinenteilen Verwendung finden[56, 57].

Mit *steigendem Nitrilgehalt* verbessert man bei den Nitrilkautschuken, welche auch unter den Handelsbezeichnungen *Perbunan, Hycar, Butaprene, Polysar N* usw. bekannt sind, die Ölfestigkeit, die mechanischen Eigenschaften und die Ozonbeständigkeit. Umgekehrt verschlechtert man aber dadurch die Elastizität, die relative Dämpfung und das Tieftemperaturverhalten. Nitrilkautschuke finden auch mit Vorteil Anwendung als *hochpolymere Weichmacher* in Polyvinylchlorid[58, 59].

Messungen der *Flexibilität* von vulkanisierten Nitrilkautschuken in Funktion der Temperatur bis zu −70 °C zeigten, daß Kautschuke, welche in Isooctangemischen gequellt wurden, mit sinkender Temperatur einen abnehmenden Modul aufweisen. Sie sind sogar bei −70 °C flexibler als bei Raumtemperatur. Es entspricht dies der *kinetischen Theorie der Kautschukelastizität.* Für die Messung wurde eine Torsionsmethode gebraucht[60].

Um ölfeste Kautschuke durch Copolymerisation mit Butadien zu erhalten und im Bestreben, die Eigenschaften der Nitrilkautschuke noch zu übertreffen, ersetzte man das Acrylsäurenitril durch andere stickstoffhaltige Substanzen. PRITCHARD und OPHEIM berichten über solche Untersuchungen mit *2-Methyl-5-vinylpyridin.* Die entsprechenden Copolymeren können mit sogenannten Quaternisierungsmitteln und Vulkanisationschemikalien reagieren, um kautschukähnliche Vulkanisate mit einer ausgesprochenen Quellfestigkeit gegen organische Flüssigkeiten zu ergeben[61]. Als Quaternisierungsmittel werden vorzugsweise organische Halogenverbindungen, wie z. B. Benzalchlorid, verwendet. Die Zahl der effektiven Querverbindungen kann leicht aus den Moduli der gequollenen Vulkanisate berechnet werden[62].

Auch *α-Alkylacrylsäurenitrile* wurden anstelle des gewöhnlichen Acrylnitrils für die Copolymerisation mit Butadien eingesetzt. Dabei verbessert ein steigender Nitrilgehalt nicht nur die Zug-Dehnungs-Eigenschaften, sondern es zeigt sich auch, daß das Methylderivat die beste Ölfestigkeit aufweist, währenddem das *n*-Pentyl-Acrylsäurenitrilprodukt die schlechteste hat. Gerade umgekehrt verläuft das Kälteverhalten und beweist damit wieder einmal die alte Erfahrung, daß maximale Ölfestigkeit immer mit einem Verlust der Kältefestigkeit verbunden ist. Der Einsatz von Alkylacrylsäurenitril anstelle des gewöhnlichen Nitrils bietet keine Vorteile[63].

6. *Polymerisate und Copolymerisate aus Isopren und Isobutylen*

Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist der *Butylkautschuk,* ein Mischpolymerisat aus *Isobutylen* und einem kleinen Anteil von 3 bis 4,5 % *Isopren.* Das letztere ist zum Teil als 1,4-Addition anwesend. Mit steigender Ungesättigtheit nimmt auch die Ozonempfindlichkeit des Butylkautschuks zu[64]. Die Hauptanwendungen des Butylkautschuks sind außerordentlich luftundurchlässige Schläuche für Motorfahrzeugreifen, Kabel, imprägnierte Gewebe, technische Formartikel usw.

a) Verarbeitung

Neuerdings bedient man sich bei der Mischungsherstellung der *Heißmischtechnik,* welche in Verbindung mit Gasruß Vulkanisate mit bedeutend verbesserten Eigenschaften gibt. Selbstverständlich kann diese Technik nur angewandt werden, bevor man die Vulkanisationschemikalien beifügt[65, 66].

Auch *Mineralfüllstoffe* eignen sich gut als Mischungsbestandteile von Butylkautschukvulkanisaten. Diese Substanzen werden rasch aufgenommen, haben aber den Nachteil, daß größere Mengen ein Kleben auf den Walzen zur Folge haben. Um eine gute Spritzbarkeit zu erhalten, sind mindestens 25 bis 30 Volumteile Füllstoff pro 100 Teile Butylkautschuk nötig; für Kalandriermischungen ist diese Menge etwas niedriger[67].

Als weißer Verstärkerfüllstoff eignet sich vor allem *kolloidale Kieselsäure,* welche es gestattet, nicht nur weiße oder gefärbte Butylkautschukvulkanisate herzustellen, sondern ähnliche mechanische Eigenschaften wie mit Ruß zu erreichen. Dabei kann das lästige Ausblühen des Schwefels durch eine Kombination von elementarem Schwefel und organischen Sulfiden vermieden werden[68].

Die *Wechselwirkung zwischen Kautschuksubstanz und dem Füllstoff* wurde mit Hilfe des *Adsorptionsgleichgewichtes* von benzolischen Butylkautschuklösungen studiert. Bei *kolloidaler Kieselsäure (Hi-Sil)* konnte keine

[55] A. S. KUZ'MINSKII und E. B. POPOVA, *Rubb. Chem. Technol. 26* (1953) 840–2.

[56] R. C. BASCOM, *Rubber Age* (N. Y.) *74* (1954) 547–9; *Rubb. World 129* (1954) 630–1.

[57] W. DE C. CRATER, *Rubb. World 129* (1954) 629–30; *Rubber Age* (N. Y.) *74* (1954) 549–50.

[58] G. S. LAAFF, *Rubb. World 130* (1954) 516; *Rubber Age* (N. Y.) *75* (1954) 560.

[59] G. FROMANDI, *Kautschuk u. Gummi 7* (1954) WT 127–31.

[60] J. A. STEPHENS, *Trans. I. R. I. 30* (1954) 109–14.

[61] J. E. PRITCHARD und M. H. OPHEIM, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 2242–5.

[62] W. B. REYNOLDS, J. E. PRITCHARD, M. H. OPHEIM und G. KRAUS, *3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954,* Preprint 17.

[63] C. S. MARVEL, R. T. STIEHL, W. K. TAFT und B. G. LABBE, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 804–8.

[64] R. L. ZAPP, *Rubb. World 130* (1954) 377.

[65] R. M. THOMAS, *Rubber Age* (N. Y.) *74* (1953) 278.

[66] W. H. PETERSON, *Rubb. World 130* (1954) 366–9, 436.

[67] W. C. SMITH, *Rubb. World 129* (1953) 55–60.

[68] R. F. WOLF, *Rubber Age* (N. Y.) *75* (1954) 389–95.

Adsorption festgestellt werden, währenddem eine solche bei MPC-Ruß in gewissem Ausmaß in Erscheinung trat. Hohe Adsorption zeigten aber hochabriebfeste Ofenruße vom Typ HAF. Dabei nimmt die Adsorption pro Gewichtseinheit Ruß mit der Temperatur ab und steigt mit dem Molekulargewicht des Polymeren so stark, daß es möglich ist, damit Molekulargewichtsverteilungskurven zu konstruieren. Die Ungesättigtheit selbst ist ohne Einfluß auf die Adsorption. Eine Benzolextraktion im Soxhlet-Apparat trennt nur einen Teil des adsorbierten Polymeren vom Ruß. Durch Walzen kann die adsorbierte Menge pro Gewichtseinheit MPC-Ruß stark gesteigert werden. Im Gegensatz dazu ist aber diese Behandlung beim HAF-Ruß ohne Einfluß. Ähnlich wie Butylrubber verhält sich auch Polyisobutylen. Man glaubt deshalb, daß die Adsorption von Polyisobutylen und Butylkautschuk durch die HAF-Ruße hauptsächlich physikalischer Natur ist und daß diese physikalische Adsorption bei der Verstärkung eine wichtige Rolle spielt. Die mit Sauerstoff verbundenen Kanalgasruße scheinen physikalisch nur wenig Material zu adsorbieren, können aber unter Walzbedingungen chemisch mit den ungesättigten Gruppen des Polymeren reagieren[69]. Auch der Einfluß der *Wärmebehandlung* auf die Verstärkung von Butylkautschuk mit Ruß war Gegenstand einer umfangreichen Forschungsarbeit. Diese Wärmebehandlung kann entweder zyklisch sein, indem abwechslungsweise einer Behandlung in offenem Dampf bei 160 °C ein Arbeitsgang auf der Walze folgt. Die Erwärmung kann aber auch rein statisch ohne Walzen erfolgen, oder man unterwirft den Masterbatch während des Walzens einer Temperatur von 200 bis 260 °C. Durch die Wärmebehandlung werden die physikalischen Eigenschaften, in erster Linie die Rückprallelastizität, des Vulkanisates verbessert. Die Wirksamkeit dieser Verbesserung ist sowohl eine Folge der Wechselwirkung zwischen Ruß und Polymer als auch der Füllstoffdispersion. Nur Kanalgasruße sprechen auf diese Behandlungsmethode an, währenddem bei andern Rußen entsprechende Maßnahmen notwendig sind. Die Änderungen der Eigenschaften nehmen mit der Konzentration des Kanalgasrußes zu. Sie sind in erster Linie von der Gegenwart von Sauerstoff auf der Rußoberfläche abhängig, da eine Entfernung dieses Sauerstoffs das Ansprechen auf die Wärmebehandlung vermindert. Ofenruß, welcher sich normalerweise für diese Wärmebehandlung nicht eignet, kann ausgezeichnete Butylkautschukvulkanisate von hoher Zugfestigkeit, hohem Modul und hoher Rückprallelastizität geben, wenn man seine Oberfläche mit Sauerstoff aktiviert *(Oxygenisierung)*. Es wurde nun gefunden, daß Schwefel und *para-Dinitrosobenzol* die Wechselwirkung zwischen Butylkautschuk und Ofen- oder thermatomischen Rußen ermöglichen, so daß Vulkanisate mit stark verbesserten Eigenschaften erhalten werden können. Solche Chemikalien werden auch *Promotoren* genannt, und es ist wichtig, daß sowohl sie als auch der Ruß bei tiefen Temperaturen gut im Kautschuk verteilt werden. Darauf folgt die Wärmebehandlung, welche z. B. bei 150 bis 200 °C während 10 bis 30 Minuten stattfinden kann. Dadurch wird die vulkanisationsbeschleunigende Wirkung des Promotors zerstört, währenddem die Verstärkerwirkung der Füllstoffe erhöht wird. So behandelte Mischungen zeigen keine Anbrenntendenzen und haben ausgezeichnete Verarbeitungs- und Aufbaueigenschaften. Die Wirkung der Wärmebehandlung ist proportional der durch die Behandlung verursachten Änderung des Spannungswertes oder des Moduls. Die Erhöhung des Moduls selbst ist direkt proportional der Ungesättigtheit des Polymeren[70].

[69] E. R. Gilliland und E. B. Gutoff, *Rubber Age* (N. Y.) *75* (1954) 701; *Rubb. World 130* (1954) 667.

b) Anwendungen

In letzter Zeit brachte die Firma *Goodrich & Co. in Akron* unter der Markenbezeichnung *Hycar HH* oder *Hycar 2022* einen *bromierten Butylkautschuk* mit einem Bromgehalt von 1 bis 1,5% auf den Markt. Die Bromierung selbst erfolgt durch Zugabe einer 10prozentigen Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff zu einer Heptanlösung des Butylrubbers. Man nimmt an, es handle sich dabei in der Hauptsache um eine Addition des Halogens an die Doppelbindungen, so daß dadurch die Ungesättigtheit des Elastomeren gesenkt wird. Infolgedessen werden für die Vulkanisation weniger Schwefel und Beschleuniger erfordert, währenddem die Vulkanisationsgeschwindigkeit im Vergleich zum normalen Butylkautschuk stark vergrößert ist. Die bromierten Polymeren eignen sich sowohl für die Vulkanisation mit Schwefel als auch mit Metalloxyden. Im Gegensatz zum Butylkautschuk kann sein Bromderivat mit Naturkautschuk und GR-S zusammenvulkanisiert werden, wodurch es möglich wird, diesen Elastomeren *Ozonfestigkeit, niedrige Luftdurchlässigkeit* und *Biegerißfestigkeit* zu verleihen, währenddem die guten Zug-Dehnungs-Eigenschaften erhalten bleiben. Andere Vorteile des bromierten Butylkautschuks sind höherer Modul und *gute Verbindung mit andern Elastomeren* und *hauptsächlich mit Metallen*[71].

Eine der auffallendsten Eigenschaften der Butylvulkanisate ist ihr großer *Widerstand gegen Ozon*. Die Anfälligkeit gegen Ozonrisse steigt dabei mit zunehmender Ungesättigtheit des rohen Polymeren und nimmt deutlich mit steigendem Vulkanisationsgrad ab. Rußzuschläge über 40 Gewichtsteile pro 100 Teile Kautschuk sind wünschbar. *Weichmacher* setzen im allgemeinen die Ozonfestigkeit herab. Die Wirkung ist der Weichmachermenge proportional, schwankt aber von Weichmacher zu Weichmacher beträchtlich. *Alterungsschutzmittel* bieten gewisse Vorteile; es wurde aber keines gefunden, welches einen vollständigen Ozonschutz bietet. Änderungen in

[70] A. M. Gessler, R. L. Zapp, F. P. Ford und J. Rehner jun., *Rubber Age* (N. Y.) *74* (1953) 59–71, 243–51, 397–408, *74* (1954) 561–6.

[71] R. T. Morrissey, *Rubber Age* (N. Y.) *75* (1954) 698; *Rubb. World 130* (1954) 662.

der Misch-, Spritz- und Vulkanisationstechnik sind ohne Einfluß auf die Ozonrißempfindlichkeit der Vulkanisate. Durch eine sorgfältige Auswahl des Weichmachers und mit einem genügend *hohen Vulkanisationsgrad* ist es heute möglich, billige Mischungen mit hoher Ozonfestigkeit herzustellen, ohne zu Wachsen oder starken Alterungsschutzmitteldosierungen Zuflucht nehmen zu müssen[72].

7. *Polyäthylenderivate*

Chlorsulfonierte Polyäthylene werden in letzter Zeit von der Firma *Du Pont* in Amerika fabriziert und unter dem Namen «*Hypalon*» auf den Markt gebracht. Vulkanisiertes *Hypalon* zeichnet sich durch eine ausgezeichnete Wärme-, Chemikalien- und Verschleißfestigkeit aus und ist vielleicht dazu berufen, den Übergang in der Temperaturanwendung zwischen Nitril- und Silikonkautschuk zu bilden. Die Vulkanisation des *Hypalons* ist ein komplizierter Vorgang und kann mit Hilfe von Aminen, Alkoholen und anorganischen Basen vorgenommen werden. Bei den letztern haben sich hauptsächlich Bleioxyde bewährt. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Elastomeren besitzt chlorsulfoniertes Polyäthylen verhältnismäßig wenig reaktionsfähige Stellen, weshalb man sich der Infrarottechnik bediente, um die Vulkanisationsreaktion zu verfolgen. Mit Hilfe von niedermolekularen Modellverbindungen gelang es, die entsprechenden Infrarotbanden für die aliphatischen Sulfonylgruppen zu identifizieren und auf das *Hypalon* zu übertragen[73].

8. *Polymerisate aus Halogenkohlenwasserstoffen*

In jüngster Zeit ist in Amerika ein *fluorhaltiges Elastomeres* unter der Markenbezeichnung *Poly-FBA* auf dem Markt erschienen. Das Monomere wird aus Perfluorbuttersäure und Acrylsäure hergestellt und polymerisiert leicht in Emulsion, um einen stabilen Latex zu bilden. Der Trockengummi *Poly-FBA* kann auf den üblichen kautschukverarbeitenden Maschinen behandelt und im Preßform- oder Strangpreßverfahren gestaltet werden. Die Vulkanisation wird am besten mit Hilfe von mehrwertigen Aminen vorgenommen. Es ist auch möglich, die Mischungen mit Rußen oder anorganischen Füllstoffen zu verstärken. Typische *Poly-FBA*-Vulkanisate haben Zugfestigkeiten von 80 bis 100 kg/cm² und bleibende Kompressionen von 20 bis 25%. Der Modul, die Bruchdehnung und die Härte können in weiten Grenzen eingestellt werden. Die Vulkanisate zeichnen sich durch eine *sehr kleine Quellung* in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, chlorierten Lösungsmitteln, Wasser und Säuren aus. Sie sind auch für den Kontakt mit Ölen, synthetischen Schmiermitteln, hydraulischen Flüssigkeiten und ähnlichen hochsiedenden Flüssigkeiten bis zu einer *Einsatztemperatur von 200°C* geeignet. Dazu ist *Poly-FBA* ozonfest und widersteht selbst dem Einfluß von rauchender Salpetersäure. Sein hauptsächlichster Nachteil liegt in der begrenzten Tieftemperaturflexibilität[74, 75].

a) Verarbeitung von Neopren

Das wichtigste halogenhaltige Elastomere ist das *Polychloropren*, welches allgemein als *Neopren* bekannt ist. In der letzten Zeit wurden beträchtliche Fortschritte in seiner Verarbeitungstechnik erreicht, und zugleich liegen nun auch die Ergebnisse einer langjährigen praktischen Erfahrung im Einsatze der Vulkanisate vor. Gewöhnliche Neoprenmischungen haben für die meisten Anwendungen eine genügend hohe *Wasserfestigkeit*. Diese Eigenschaft kann aber durch Bleimennige als Vulkanisiermittel und mit Hilfe von geeigneten Füllstoffen, wie z. B. hydratisiertem Calciumsilikat oder feinteiliger Kieselsäure, gesteigert werden. Auch gewisse Rußsorten geben ausgezeichnete Wasserfestigkeit, währenddem Calciumcarbonat hierfür ungeeignet ist[76]. Eine spezielle neue Neoprenqualität, welche eine hochviskose Form des bekannten *Neoprens W* darstellt, kann für Mischungen mit niedrigem Elastomergehalt, d. h. für billige Vulkanisate, gebraucht werden, da ungewöhnlich große Mengen an Füllstoff und *Weichmacher* eingesetzt werden können[77].

Einen großen Nachteil der üblichen Vulkanisationsweise der *Neopren W*-Type mit Hilfe von Zinkoxyd, Magnesia usta und Äthylenthioharnstoff *(NA-22* von *Du Pont)* bildet die *vorzeitige Vulkanisation* solcher Mischungen. Es zeigte sich nun, daß eine Kombination eines Thiurams und eines Guanidins in der Gegenwart von Schwefel und Metalloxyden die gewünschte Verbesserung gibt. Die Mooney-Scorch-Zeit wird um das Zwei- bis Dreifache vergrößert, ohne daß die Vulkanisationszeit verlängert werden muß[78].

Ungefähr 1,5% des Chlors liegt im Neopren in einer labilen Form vor und kann durch Piperidin durch eine Substitutionsreaktion entfernt werden. Das Reaktionsprodukt stellt ein *stickstoffhaltiges* Polymeres dar. Dieses Elastomere kann nun nicht mehr mit Hilfe der meist gebräuchlichen Neopren-Vulkanisationshilfsmittel vulkanisiert werden, wie z. B. Äthylenthioharnstoff *(NA-22)* oder Di-*o*-tolyl-guanidinsalz von Dicatecholborat *(Permalux* von *Du Pont)* oder *p,p'*-Diaminodiphenylmethan *(Tonox* von *Naugatuck)*. Dies gelingt aber mit Hilfe von Schwefel, *p*-Dinitrosobenzol *(Polyac* von *Du Pont)*, 4,4'-Methylen-di(phenylisocyanat) oder gewissen Dihalogeniden, wie z. B. 1,4-Dichloro-2-buten. Daraus wird abgeleitet, daß die Vulkanisation des Neoprens

[72] C.D. Edwards und E.B. Storey (Polymer Corp.), *Rubb. World 130* (1954) 226; *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 398.

[73] M.A. Smook, E.T. Pieski und C. F. Hammer, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 2731–7.

[74] A.M. Borders, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 91.

[75] P.J. Stedry und J.F. Abere, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 697; *Rubb. World 130* (1954) 662.

[76] C.E. McCormack, R.H. Baker und R.S. Graff, *Rubber Age* (N.Y.) *74* (1953) 72–6, 84.

[77] J.L. Hartmann und D.C. Thompson, *Rubb. World 130* (1954) 498–501.

[78] R.M. Murray und D.C. Thompson, *Rubber Age* (N.Y.) *74* (1954) 911; *Rubb. World 130* (1954) 72.

mit gewissen Substanzen, wie z. B. *p,p'*-Diaminodiphenylmethan, als eine *doppelte Alkylierung des Vernetzungsmittels* durch die polymeren Ketten an den Stellen des aktiven Chlors aufzufassen ist[79].

b) Anwendungen des Neoprens

Die Neoprene bilden heute das beste Ausgangsmaterial unter allen synthetischen Kautschuken für die Fabrikation von *Gummilösungen* und *Klebezementen*. Die Güte eines solchen Klebstoffes hängt von seiner Stabilität, der Kohäsion der Leimfuge und der Adhäsion gegenüber verschiedenen Oberflächen, von der Abbindezeit, Temperaturfestigkeit und vom Einfluß auf das Gewebe ab[80].

Weiße Seitenwände von Autoreifen, welche heute äußerst beliebt sind, werden mit Vorteil aus Neopren hergestellt, wodurch man die Rißanfälligkeit unter der kombinierten Beanspruchung durch mechanische Walkung und die Atmosphärilien beseitigt. Um eine Verfärbung zu vermeiden, wird ein Verschnitt Naturkautschuk/Neopren im Verhältnis 1 : 1 zusammen mit einer großen Menge von Titanweiß empfohlen[81].

Isolierte Telephondrähte mit Neoprenschutzmänteln sind heute nach siebenjährigem Außendienst im Freien immer noch in einwandfreiem Zustand[82].

9. Kondensations- und Additionsprodukte

Ein geradezu sensationelles Aufsehen erregten bei den Kautschuktechnikern der ganzen Welt die jüngst auf den Markt gekommenen *Polyurethankautschuke*. Diese werden in Deutschland von den *Bayer-Werken in Leverkusen* unter dem Namen *Vulkollan*, in Amerika von der Firma *Goodyear* als *Chemigum SL* und von *Du Pont de Nemours* als *Adiprene B* vorläufig in kleinen Mengen hergestellt. Diese neuen Elastomeren zeichnen sich durch ihre *außerordentlich große Verschleißfestigkeit* aus, so daß sich ihre Anwendung als Laufflächenmaterial für *Gummibereifung, Schuhsohlen, Förderbänder* usw. geradezu aufdrängt. Leider ist das Material noch sehr *schwierig zu verarbeiten*. Es ist außerordentlich *teuer*, und selbstverständlich fehlen auch längere praktische Erfahrungen in der Anwendung. Polyester, welche mit einem Überschuß an Alkohol hergestellt wurden, endständig also nur freies Hydroxyl und keine Säuregruppen enthalten, reagieren mit Diisocyanaten, um Isocyanatpolyester zu bilden. Diese letztern können mit Glykolen, Aminoalkoholen, Diaminen und andern Materialien zu unlöslichen, dreidimensionalen, hochelastischen Werkstoffen und Werkstücken umgewandelt werden[83]. Für die *Verarbeitung* von *Vulkollan* bedarf es einer *speziellen Apparatur*, welche in der Regel in der kautschukverarbeitenden Industrie nicht vorhanden ist. Im Gegensatz dazu kann das *Chemigum SL*, obwohl es dem *Vulkollan* chemisch ähnlich ist, auf den üblichen Kautschukmaschinen verarbeitet werden. *Chemigum SL* darf während sechs bis zwölf Monaten vor seiner Weiterverarbeitung gelagert werden. Da es keine genügende Klebrigkeit hat, um zu größern Werkstücken aufgebaut zu werden (mangelnde Konfektionierfähigkeit), ist man gezwungen, die Adhäsion zu andern Kautschuken durch spezielle Klebemischungen zu erreichen. Dieselben bestehen aus einem Verschnitt der zwei zu verbindenden Gummimischungen[84].

Das *Adiprene B* der Firma *Du Pont de Nemours* befindet sich immer noch im experimentellen Stadium. Es soll ausgezeichnete Abriebfestigkeit, hohe Zugfestigkeit und Widerstand gegen Ozon und Sauerstoff aufweisen. Seine Verarbeitbarkeit ist wie bei den andern Polyurethanen schwierig[85].

Chemigum SL von *Goodyear* wird durch die Polymerisationskondensation eines *Polyesters der Adipinsäure* von niedrigem Molekulargewicht mit einem *Diisocyanat* hergestellt. Das entstehende hochpolymere Elastomere weist ein Molekulargewicht von 20000 bis 50000 auf. Viele seiner Verarbeitungseigenschaften ähneln denjenigen von natürlichem Crepe-Rohkautschuk. Wichtig ist vor allem das molare Verhältnis des Diisocyanats zum Polyester für den Sol-Gel-Gehalt, den plastischen Fluß, den Erweichungspunkt und die Mooney-Viskosität. Als Ausgangsmaterial für Polyester dienen gewöhnlich *Äthylenglykol, Propylenglykol* und *Adipinsäure*. Dadurch sind viele Spielmöglichkeiten gegeben. Die Polyesterkette selbst läßt sich leicht mit einem der gebräuchlichen Diisocyanate verlängern. Vorgezogen werden vor allem die Abkömmlinge des *Benzidins, 1,5-Naphtalindiamins, 4,4'-Diaminodiphenylmethans* und des *2,4-Toluylendiamins*. Gewöhnlich bedient man sich zwei- oder mehrwertiger Polyisocyanate als Vulkanisationschemikalien und gibt diese üblicherweise auf der Walze bei. Es ist möglich, *Chemigum SL* im Verschnitt mit Naturkautschuk, GR-S und Neopren zu vulkanisieren. Da die rohen Elastomeren sich leicht in Methyläthylketon, chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Estern lösen, sind sie auch als *Gummizemente* und als *Schutzüberzüge* für Kautschuk, Kunststoffe und Gewebe geeignet. Ein typisches Reingummivulkanisat zeigt eine Zugfestigkeit von 350 kg/cm², eine Dehnung von 750% und eine doppelt hohe Abriebfestigkeit wie der beste Kaltkautschuk. Die Wärmebeständigkeit, die Oxydationsfestigkeit und der Widerstand gegen Öle kommen den entsprechenden Eigenschaften von Neopren gleich[86, 87].

[79] P. Kovacic, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 700; *Rubb. World 130* (1954) 664.

[80] L.S. Bake, *Rubber Age* (N.Y.) *74* (1954) 911; *Rubb. World 130* (1954) 72.

[81] W. Schl., *Gummi u. Asbest 7* (1954) 58.

[82] R.H. Dudley und C.A. Larson, *Rubber Age* (N.Y.) *74* (1954) 768.

[83] E. Müller, O. Bayer, S. Petersen, H. F. Piepenbrink, F. Schmidt und E. Weinbrenner, *Angew. Chem. 64* (1952) 523–31; *Rubb. Chem. Technol. 26* (1953) 493–509.

[84] R.P. Dinsmore, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 91.

[85] E.I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 568.

[86] N.V. Seeger, T.G. Mastin, E.E. Fauser, F.S. Farson und E.A. Sinclair, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 2538–42; *Rubb. Chem. Technol. 27* (1954) 430–38.

[87] N.V. Seeger *et al.*, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 2710.

10. Silikonkautschuke

a) Allgemeines

Im Gegensatz zu den beinahe klassisch zu nennenden Elastomeren Naturkautschuk, Styrol- und Nitrilkautschuk und Neopren, bei welchen die einzelnen Kettenglieder aus hauptvalenzmäßig verbundenen Kohlenstoffatomen bestehen, sind in der letzten Zeit andere Atome bzw. Atomgruppen getreten, wie z. B. die Ester- und Urethanbindung bei den Acryl- und Polyurethankautschuken. Einen speziellen Fall bilden die *Silikonkautschuke*, da hier die einzelnen Kettenglieder aus *Si-O-Einheiten* bestehen, welche das lineare Gerüst der Kette bilden, während die Seitenketten in der Regel aus *organischen Radikalen*, wie *Methyl-* oder *Phenylgruppen*, bestehen. Die hervorstechendste Eigenschaft der Silikonkautschuke ist der außerordentliche *Temperatureinsatzbereich*, welcher sich *von −70 °C bis +200 °C* erstreckt. Hauptanwendungsgebiete der Silikonkautschuke sind deshalb *Flugzeugbestandteile* für große Höhen, *Treibstoffdichtungen* für *Raketengeschosse* und *nicht-toxisches Material* für die *Medizin*, *Pharmazie* und *Chirurgie*[88, 89, 90]. Weitere beliebte Anwendungen umfassen *elektrische Isolationen*, *O-Ringe*, *Dichtungen* und *Schläuche*, kurz überall dort, wo Wärme-, Ozon- und Feuchtigkeitsfestigkeit notwendig sind[91]. Mit gewissen *feinteiligen Füllstoffen* auf Siliciumbasis lassen sich Zugfestigkeiten von über 140 kg/cm² erreichen[92]. Auch gibt es heute spezielle Silikonkautschuke, denen eine *befriedigende Ölfestigkeit bei* einer Temperatur von *190 °C* nachgerühmt wird[93].

b) Eigenschaften und Verarbeitung

Morphologische Studien von *Methyl-Silikonkautschuken*, welche HAUSER mit Hilfe des *Elektronenmikroskopes* durchführte, zeigten merkliche Unterschiede der Silikone gegenüber allen andern bisher untersuchten elastischen Polymeren mit Ausnahme des Butylkautschuks. Je nach der Molekulargewichtsverteilung findet man bei den Silikonkautschuken breite Bänder und sehr feine Fäden, wovon einige mit kleinen Kügelchen durchsetzt sind. Auf Grund der jetzigen Erkenntnisse weiß man, daß nur solche natürliche oder synthetische Elastomeren sehr feine Fadenstruktur zeigen, welche der linearen Ausrichtung ihrer Moleküle keinen großen Widerstand entgegensetzen. Die Silikonkautschuke weisen in morphologischer Hinsicht auch eine gewisse Ähnlichkeit mit dem nicht-vulkanisierbaren Polyisobutylen auf. Dies wird immer deutlicher, je mehr niedermolekulare Verbindungen für die Herstellung der Silikonproben gebraucht werden. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die auf der Oberfläche des Naturkautschuks, des Butylrubbers, des Polyisobutylens und der Methylsilikone sitzenden Methylgruppen in erster Linie für die Bildung der feinen Fäden, welche gelegentlich mit kleinen Kügelchen durchsetzt sind, verantwortlich sind[94].

Die meist gebräuchlichen *Füllstoffe* für Silikone umfassen *Siliciumdioxyde*, präzipitierte Calciumcarbonate und Titandioxydpigmente. Als *Vulkanisiermittel* erfreut sich *Benzoylperoxyd* einer weitverbreiteten Anwendung. Die Mischungen können auf normalen Kautschukmaschinen hergestellt werden, wobei allerdings Abstreifmesser, welche quer über die schnell laufende Walze angebracht sind, empfohlen werden. Äußerste Sauberkeit ist unerläßlich, da eine Verunreinigung der Silikone durch andere Kautschukarten, Fette, Öle usw. die Wärmebeständigkeit herabsetzt[95]. Bei *elektrischen Isolationen* ist es wichtig, nur Füllstoffe mit einer *niedrigen Wasserabsorption* zu gebrauchen[96]. Hierzu eignet sich in erster Linie ein hydrophobes Siliciumdioxyd. Es verleiht den Mischungen zudem erhöhte Zugfestigkeiten, speziell wenn man Kautschuke mit Molekulargewichten von mindestens 400 000 einsetzt. Eigenartigerweise üben diese hydrophoben Siliciumdioxyde eine fortwährend vulkanisierende Wirkung auf die Silikonkautschuke aus; dies im Gegensatz zu den Peroxyden. Es ist deshalb notwendig, die Vulkanisation und die damit zusammenhängende Übervulkanisationstendenz durch gewisse Antioxydantien zu verzögern. Hierzu dienen vor allem *Diphenylamin*, *Hydrochinonmonobenzyläther*, *2,6-ditertiäres Butyl-4-methylphenol*, *p-Iospropoxydiphenylamin* usw.[97]

Unvulkanisierte Silikonmischungen haben die Neigung, gegenseitig zu kleben, als Schläuche zusammenzufallen oder sich als Profile zu verlagern, so daß es äußerst schwierig oder sogar unmöglich ist, konfektionierte Strangpreßfabrikate auf den üblichen Maschinen herzustellen. Mit einem *kontinuierlich arbeitenden Heißluftvulkanisator* können diese Schwierigkeiten überwunden werden. Neuerdings gibt es sogar Silikonkautschukmischungen, welche bei Raumtemperatur vulkanisieren. Sie eignen sich vor allem als *elektrische Isoliermaterialien* und für *Gewebeimprägnierungen*[98].

Silikonkautschuke, welche eine kleine Menge von an *Silicium gebundenen Vinylgruppen* enthalten, können durch Copolymerisation von Polydimethylsiloxanen mit Polymethylvinylsiloxanen hergestellt werden. Diese Elastomeren können mit Rußen gefüllt und mit Schwefel und den üblichen Beschleunigern vulkanisiert werden. Vinyl enthaltende Silikonkautschuke können aber auch in jedem Verhältnis mit Kohlenwasserstoff-Elasto-

[88] G. B. INGRAM, *India Rubber J.* 125 (1953) 1080.
[89] R. R. MCGREGOR, *Silicones and Their Uses*, McGraw-Hill, London 1954.
[90] R. B. NOAD, *Proc. I. R. I.* 1 (1954) 116–24.
[91] M. WICK und W. DIETZ, *Kunststoffe* 44 (1954) 200–4.
[92] B. B. WHITE, *Rubb. World* 130 (1954) 238.
[93] General Electric Co., *Rubber Age* (N.Y.) 74 (1954) 766; *Rubb. World* 129 (1954) 664.
[94] E. A. HAUSER, *Rubber Age* (N.Y.) 76 (1954) 74–6.
[95] C. W. PFEIFER, R. M. SAVAGE und B. B. WHITE, *Rubb. World* 129 (1954) 481–4, 488.
[96] R. LYLE, *Rubber Age* (N.Y.) 74 (1954) 769.
[97] F. L. KILBOURNE jun., C. M. DOEDE und K. J. STASIUNAS, *Rubber Age* (N.Y.) 74 (1954) 912; *Rubb. World* 130 (1954) 73.
[98] D. C. YOUNGS und G. M. KONKLE, *Rubb. World* 131 (1955) 500–3.

meren, wie z. B. Naturkautschuk, Styrolkautschuk, Butyl- oder Nitrilkautschuken, zusammenvulkanisiert werden. Die Eigenschaften dieser Verschnitte liegen zwischen denjenigen ihrer einzelnen Bestandteile. Gewisse Butyl-Silikon-Covulkanisate zeigen überragende elektrische Eigenschaften und außergewöhnlich hohe Flexibilitäten bei Temperaturen von −50 °C[99].

c) Anwendungen

Interessante Anwendungen sind *Isolierbänder*, welche aus Tetrafluoräthylen als Trägermaterial und einem Silikonkautschuk als Klebstoff bestehen. Sie können in einem Temperaturbereich von −60 °C bis +200 °C gebraucht werden[100]. Auch als *Vibrationsdämpfer* wird Silikonkautschuk infolge seiner ungewöhnlichen Festigkeit gegen extreme Temperaturen empfohlen. Gewöhnlich kann man ihn nicht direkt anstelle von Naturkautschuk oder Neopren in bestehenden Konstruktionen verwenden, da seine Zugfestigkeit tiefer liegt und er auch ein *ungewöhnliches Verformungsverhalten* aufweist[101].

Ein Hauptvorteil der silikonisolierten *elektrischen Kabel* ist nicht nur ihre über einen weiten Temperaturbereich mögliche Einsatzfähigkeit, sondern auch die Eigenschaft, daß die durch Wärme oder Feuer entstandenen Zersetzungsprodukte aus nicht leitfähigem Siliciumdioxyd bestehen. Daher ist es oft möglich, solche elektrische Installationen weiter zu benützen, bis die definitive Reparatur vorgenommen werden kann[102].

[99] D.T.Hurd und R.C.Osthoff, *Rubber Age* (N.Y.) *75* (1954) 698; *Rubb. World 130* (1954) 662.
[100] Connecticut Hard Rubber Co., *Chem. Eng. News 32* (1954) 348.
[101] G.W.Painter, *Rubber Age* (N.Y.) *74* (1954) 701–6.
[102] H.J.Tew., *Distrib. Elect. 26* (1954) 439–41.

Der Beitrag Agricolas zur Probierkunde der Erze

Zur vierhundertsten Wiederkehr des Todestages von Georg Agricola am 21. November 1955

Unsere moderne Chemie wurzelt in Wissensgebieten, deren Ursprünge zum Teil im Altertum liegen. Man weiß von ägyptischen Priestern, die der Nachwelt alchimistische Schriften hinterlassen haben. Nach andern Berichten sollen die Chinesen bereits 2500 v. Chr. Alchimie getrieben haben. Zu Beginn der historischen Neuzeit gesellten sich dann noch zwei weitere Gebiete dazu. Neben der Suche nach dem «Stein der Weisen» begann die Iatrochemie – durch Paracelsus entscheidend gefördert – sich zu entfalten. Schließlich gab der große Aufschwung des Bergbaues zu Beginn des 16. Jahrhunderts Anlaß zur Entwicklung der Probierkunde.

Zu dieser Zeit wurde Georgius Agricola (Georg Bauer) 1494 in Glauchau (Sachsen) geboren. Seine Bedeutung rechtfertigt eine Beschreibung seines Lebens. Nach theologischen, philosophischen und philologischen Studien in Leipzig zog der junge Baccalaureus artium nach Italien, um in Venedig und an den Universitäten von Bologna und Padua Medizin, Arzneikunde und die Naturwissenschaften zu studieren. 1527 ließ er sich in der elf Jahre früher gegründeten, rasch aufblühenden Bergbaustadt Joachimsthal als Stadtarzt nieder. Er wollte – wie Schrauf[1] berichtet – die Zusammensetzung der metallhaltigen Heilpflaster der Alten, deren Kenntnis verlorengegangen war, wieder erforschen. Aber der Bergbau und die angrenzenden Wissensgebiete zogen Agricola ganz in ihren Bann. Um 1534 finden wir Agricola in Chemnitz als Arzt, Stadtrat und später als Bürgermeister. Hier vollendete er 1550 sein Hauptwerk *De Re Metallica*, das 1556, vier Monate nach seinem Tod, bei Froben in Basel erschien.

Daß sich Agricola mit Alchimie befaßt hat, beweisen uns seine zwei alchimistischen Schriften, die 1531 in Köln erschienen waren. Später hat er allerdings seine dort vertretenen Ansichten widerrufen[2] und sich von der Alchimie losgesagt. Seinen geplanten iatrochemischen Forschungen scheint Agricola in Joachimsthal nicht lange nachgegangen zu sein; das Interesse am Bergbau lenkte seine Forschertätigkeit in andere Bahnen. Die Beschäftigung mit dem Bergbau und der Verhüttung der Erze brachte es mit sich, daß er sich schließlich in der Probierkunde, dem dritten der Gebiete, denen die moderne Chemie entsproß, betätigte.

Seine Kenntnisse der Probierkunst hat Agricola im 7. Buch von *De Re Metallica* der Nachwelt überliefert. Dabei hat Agricola nicht wahllos Probiervorschriften aufgezeichnet, wie das zu seiner Zeit üblich war, sondern seiner Darstellung eine übersichtliche Gliederung gegeben.

Eingeleitet wird das Buch über die Probierkunde mit folgender Erklärung über den Zweck der Probierkunst: «Um nämlich die geforderten Erze gewinnbringend schmelzen und aus ihnen durch Abtrennung der Schlacke reine Metalle herstellen zu können, ist es der Mühe wert, sie vorher zu probieren.»[3] Daß dem Probieren der Erze wirtschaftliche Motive zugrunde liegen, spricht Agricola noch deutlicher aus, wenn er sagt, daß bei unsorgfältigem Probieren «die Verarbeitung nicht ohne Schaden für den Besitzer ausgeführt werden kann». Ferner, «wenn sich der Hüttenmann nicht sorgfältig solcher Untersuchungsmethoden bedienen würde, so würde das Verschmelzen der Erze auf Metalle, wie gesagt, manchmal nur Schaden bringen oder wenigstens keinen Nutzen».

Das Probieren bezeichnet Agricola als ein Verschmelzen der Erze in kleinerem Maßstab, welches nur geringe Kosten verursacht. Deshalb werden beim Probieren dieselben Zuschläge wie beim Verschmelzen benötigt.

Agricola wendet sich darauf den Geräten zu, mit denen die hüttenmännischen Laboratorien jener Zeit ausgerüstet waren. Verschiedene Probieröfen, Tiegel, Kupellen und anderes werden ausführlich geschildert und bildlich dargestellt. Über die Aufstellung der Waage sagt Agricola, daß sie in einem Gehäuse untergebracht werden muß, damit sie nicht während des Wägens durch einen Luftzug bewegt werde. «Denn das ist wesentlich für die Genauigkeit.»

[1] A.Schrauf, *Vom Einfluß des Bergsegens auf die Entstehung der mineralogischen Wissenschaft im Anfang des 16. Jahrhunderts*, Almanach der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Vol. 44, Wien 1894.
[2] *De ortu et causis subterraneorum*, Basel 1546.
[3] *De Re Metallica*, Georg Agricolas zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen in der neuen deutschen Übersetzung von Carl Schiffner, 2. Auflage, Berlin 1953.

Begriffe wie Rösten, Brennen usw. werden dem Leser klargemacht. Ebenso die Zusammensetzung und Bedeutung der Zuschläge.

Erst jetzt beginnt Agricola mit der eigentlichen Probierkunst. Über die Probenahme der Erze berichtet Agricola nichts. Die Wichtigkeit der Art des Vorgehens bei der Probenahme konnte von seiner Zeit noch nicht erkannt werden. Dagegen empfiehlt Agricola eine Vorprobe durch Erhitzen des Erzes auf einem Blech und Beobachten der Farbe des Rauches. Die Vorprobe wird in früheren Probierbüchern nicht erwähnt. Agricola kann deshalb das Verdienst zugesprochen werden, die Vorprobe in die Probierkunst eingeführt zu haben. Agricola legt sodann Probiervorschriften für die Erze der sieben Planetenmetalle (Au, Ag, Cu, Pb, Sn, Hg, Fe) und des Wismuts dar.

Für das Probieren des Golderzes gibt Agricola mehrere Vorschriften an. Bei den meisten Verfahren wird das Gold in Blei aufgenommen und zum Schluß das goldhaltige Blei auf der Kupelle abgetrieben. Agricola warnt vor der Verwendung von anderem als Bleiberger Blei, da das Bleiberger Bleierz den geringsten Silbergehalt aufweise. Tatsächlich haben neuere Untersuchungen gezeigt, daß die Bleiberger Bleiglanze äußerst silberarm sind.

Für das Silbererz gibt Agricola – im Gegensatz zu Biringuccio[4] – nicht dieselben Vorschriften wie für Golderz an. Damit wagt er den Schritt von einer allgemein für die Erze verschiedener Metalle gültigen Vorschrift zu Angaben, die den Erzen eines bestimmten Metalls zugehörig sind.

Über das Probieren von Zinn-, Quecksilber-, Eisen- und Wismuterzen finden wir in Agricolas Werk erstmalig Angaben. In Übereinstimmung mit seinen einleitenden Worten folgt Agricola den entsprechenden Verhüttungsverfahren, die er für den Laboratoriumsgebrauch modifiziert hat. Beim Probieren von Zinnerz wird die Reduktion von Agricola in einem Kügelchen von flüssigem Borax vorgenommen. Man darf wohl annehmen, darin die erstmalige Verwendung einer Art von Boraxperle zu sehen.

Dem Probieren des wichtigen Eisenerzes widmet Agricola nur wenige Zeilen. Danach wird das zerkleinerte und angereicherte Erz in einem Schmiedefeuer reduziert, das Eisen mit einem Magneten herausgezogen und in einem Tiegel mit Salzbad zu einem Eisenkönig zusammengeschmolzen. Bedeutsam an dieser Vorschrift ist, daß das Eisenerz wirklich reduziert werden kann. Spätere Verfasser von Probierbüchern geben Vorschriften, die unmöglich zur Reduktion des Eisens führen können, wie z. B. Rösten oder Brennen des Erzes im Tiegel ohne reduzierende Zuschläge[5,6]. Die Verfasser der Probierbüchlein hielten das, was sich nach dem Brennen im Tiegel am Magnet festsetzte, als reines Eisen. Es kann sich dabei aber nur um Magnetit gehandelt haben. Infolge des hohen Schmelzpunktes von Magnetit gelang ihnen das von Agricola vorgesehene Zusammenschmelzen zu einem Eisenkönig nicht. Sie ließen deshalb diese Operation weg und wogen direkt das am Magneten abgeschiedene Gut. Erst um 1740 bringt Joh. Andreas Cramer[7] eine grundsätzliche Kritik an Agricolas Vorschrift an. Er hatte beobachtet, daß einige Legierungen des Eisens mit verschiedenen Metallen und Halbmetallen sich durch den Magnet heben lassen. Er lehnt deshalb die Anwendung des Magnetes ab. Cramer schmolz nach der Reduktion mit Kohle im Tiegel das Eisen zu einem Regulus zusammen. Über das Wesen der Erzreduktion spricht sich Cramer nicht aus. Erst J. G. Lehmann[8] macht 1761 darauf aufmerksam, daß die Anwesenheit von Kohle beim Probieren von Eisenerzen unumgänglich notwendig ist. Lehmann geht zudem seit Agricola als erster neue Wege im Probieren von Eisenerz durch Einführung nasser Methoden. Mehr als zwei Jahrhunderte war Agricolas Vorschrift wegweisend geblieben, obschon sie durch spätere Verfasser von Probierbüchern verstümmelt übernommen wurde.

Angesichts des Umfanges von Agricolas Hauptwerk *De Re Metallica* stellt sich die Frage nach den Quellen, aus denen Agricola schöpfen konnte. In seiner Widmung zu *De Re Metallica* an die herzoglichen Brüder Moritz und August von Sachsen erwähnt Agricola, daß von den alten Schriftstellern nur Strato aus Lampsacus und Plinius uns Angaben über den damaligen Bergbau gemacht haben. Als weitere Quellen nennt Agricola das *Bergbüchlein* Rülein von Kalbes[9], Biringuccios *De la Pirotechnia* und ein anonymes Probierbüchlein, welches Agricola *De experimento materiae metallicae et metallorum* nennt. Wolf[10] nimmt als Quellen für Agricolas Probierkunde ein anonymes Probierbüchlein um 1510 (?) und Biringuccios *Pirotechnia* an. Diese Annahme trifft für die *Pirotechnia* nicht zu. Biringuccio befaßt sich dort nur mit dem Probieren von Gold- und Silbererzen, wobei er, wie schon erwähnt, eine für beide Erze gültige Vorschrift angibt. Bei dem von Agricola erwähnten *Probierbüchlein* handelt es sich sehr wahrscheinlich um jenes auf 1518–1520 datierte anonyme Werk[11]. Beim Vergleich der Vorschriften stößt man auf eine von Agricola beinahe wörtlich aus diesem *Probierbüchlein* übernommene Vorschrift zum Probieren von Bleierz. Im übrigen hat sich Agricola nicht sehr stark auf dieses *Probierbüchlein* gestützt; es ist tatsächlich, wie er bemerkt, «sehr verworren geschrieben». Alle wesentlichen Teile von Agricolas Buch über das Probierwesen tragen die Merkmale seines Schaffens: die saubere Gliederung, eine klare Sprache und die umfassende Behandlung des Stoffes.

Agricolas Darstellung der Probierkunst gab der Probierkunde während zwei Jahrhunderten das Gepräge. Erst der durch die Anwendung der Phlogistontheorie ermöglichte Fortschritt der Wissenschaft konnte der Probierkunde neue Wege weisen. Unserer Zeit aber bedeutet Agricolas Werk nicht nur eine hervorragende Quelle zur Geschichte des Berg- und Hüttenwesens, sondern vor allem ein Denkmal humanistischen Geistes.

Dr. H. Abrecht
Georg Fischer Aktiengesellschaft, Schaffhausen

[4] Vanuccio Biringuccio, *De la Pirotechnia libri X*, Venedig 1540.

[5] Lazarus Ercker, *Beschreibung Allerfürnemisten Mineralischen Ertzt unnd Bergwerks arten*. Frankfurt 1580.

[6] *Kurze und deutliche Vorstellung der Edlen Probierkunst*, anonym, Nürnberg 1695.

[7] Joh. Andreä Cramer, *Anfangsgründe der Probierkunst*, Übersetzung aus dem Lateinischen von C. E. Gellert, Stockholm 1746.

[8] Joh. Gottlob Lehmann, *Probierkunst*, Berlin 1761.

[9] Ulrich Rülein von Kalbe, *Ein nützlich Bergbüchlein*, um 1500.

[10] A. Wolf, *A History of Science, Technology, and Philasaphy in the 16th and 17th Centuries*, London 1950.

[11] *Probirbüchlin uff Golt Silber Kupfer Blei und allerley ertz*, anonym, um 1520.

Die Literatur wurde in freundlicher Weise von der Eisenbibliothek, Stiftung der Georg Fischer Aktiengesellschaft, Schaffhausen, zur Verfügung gestellt.

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. H. Wieland wurde anläßlich der letzten Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in München der «Otto-Hahn-Preis» für Chemie und Physik verliehen.

Prof. Dr. Niels Bohr, Ordinarius für theoretische Physik an der Universität Kopenhagen, vollendete am 7. Oktober 1955 das siebzigste Lebensjahr.

Prof. Dr. M. Volmer wurde als Professor für physikalische Chemie an die Humboldt-Universität (Ost-Berlin) berufen.

Wolfgang Pauli, Professor für theoretische Physik an der ETH in Zürich, wurde von der in Stockholm tagenden Akademie der Wissenschaften als Nachfolger von Albert Einstein zum ausländischen Mitglied ernannt.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Fortbildungskurse der ETH

Abteilung für Chemie

Bei den von der ETH und der GEP anläßlich der Zentenarfeier vom 17. bis 20. Oktober 1955 veranstalteten *Fortbildungskursen* war den einzelnen Abteilungen die Gestaltung des Programms freigestellt. Die kurze hiefür zur Verfügung stehende Zeit veranlaßte die *Abteilung für Chemie*, den Kurs in Form einer «*Orientierung über die verschiedenen Forschungseinrichtungen mit Führungen durch die Institute*» seitens der fünf Laboratoriumsvorsteher durchzuführen.

Anorganische Chemie

Der Vertreter der anorganischen Chemie, Professor G. SCHWARZENBACH, berichtete über die neueren Forschungen auf seinem Gebiet, das im Vergleich zur organischen Chemie lange Zeit stark vernachlässigt worden ist, nunmehr aber speziell in Deutschland vermehrte Berücksichtigung findet. Der Referent teilt die anorganischen Verbindungen auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften in vier Klassen ein, von denen die erste die aus Molekülen bestehenden flüchtigen Stoffe umfaßt, also die Gase, Chloride, Carbonyle, metallorganischen Verbindungen usw. Zu Klasse 2 gehören die aus Ionen bestehenden Stoffe, also die Salze, welche zum größten Teil in komplexer Form vorliegen. Die kovalenten Kristallverbindungen, die nicht aus Einzelmolekülen bestehen, sondern Kristallverbände darstellen, bilden eine hauptsächlich die Mineralien umfassende Klasse 3 und schließlich die sehr zahlreichen intermetallischen Verbindungen die Klasse 4. Von ausschlaggebender Bedeutung für die anorganische Chemie war die historische Entwicklung der Valenztheorien, welche zum Koordinationsbegriff von WERNER und später zur Elektronentheorie führte; diese ist geeignet, die Anschauungen der Anorganiker und Organiker über die chemische Bindung in Übereinstimmung zu bringen. Als intensiv bearbeitete neuere Forschungsgebiete sind die Hydride des Bors und der Leichtmetalle, die Metallcarbonyle, Metallcarbonylwasserstoffe und Nitrosylmetallcarbonyle zu nennen, ferner unter den Schwefelverbindungen die Sulfane, Halogensulfane und Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. Das Arbeiten mit all diesen Stoffen stellt große Anforderungen in experimenteller Hinsicht. Die Charakterisierung neuer Verbindungen verlangt besondere physikalische Methoden, so z. B. das Röntgen-Interferenzspektrum bei der Darstellung kovalenter Kristallverbindungen. Ein weiteres wichtiges Forschungsgebiet beschäftigt sich mit der Bildung der zahlreichen und mannigfaltigen Metallkomplexe in wässeriger Lösung, die mit potentiometrischen, photometrischen und radiometrischen Methoden untersucht werden. Von den analytischen Methoden der anorganischen Chemie wird im Laboratorium des Referenten eine als Komplexometrie bezeichnete Gruppe neuer, auf der Bildung von Chelatkomplexen beruhenden Titrationsverfahren bearbeitet.

Nebst komplexometrischen Versuchen erregten besonders die Herstellung eines gummiartigen Körpers aus Nickelmetaphosphat und die Erzeugung einer außerordentlich heißen Dicyanflamme, in welcher sich Platin und Magnesiumoxyd leicht schmelzen ließen, die Aufmerksamkeit der Zuhörer. In den jetzt zum Teil im Ausbau und in Erneuerung befindlichen Laboratorien wurden die Einrichtungen für Flammenphotometrie, Spektralanalyse und Photometrie gezeigt. Schließlich erläuterte Professor O. GÜBELI die von ihm betreuten Laboratorien für Wasser- und Gasanalyse sowie das den Arbeiten mit Isotopen in der anorganischen und analytischen Chemie dienende Laboratorium.

Organische Chemie

Im Gegensatz zum Vorredner war Professor L. RUZICKA in der Lage, ein systematisch ausgebautes *organisches Forschungsinstitut* zeigen zu können und begnügte sich daher mit einem kurzen Referat über die Organisation seines Laboratoriums und dessen Entwicklung in den vergangenen 25 Jahren. Die Forschung wird in acht unter je einem Dozenten oder wissenschaftlichen Mitarbeiter stehenden Gruppen betrieben. Neben der klassischen organischen Chemie ist die organisch-physikalische Richtung mit einer besonderen Professur stark gefördert worden. Als weiteres Teilgebiet wird zurzeit die Schaffung eines biochemischen Instituts in baulicher und persönlicher Hinsicht vorbereitet. Den anfänglichen Arbeitsgebieten des Referenten, den Riechstoffen, Mono-Sesqui-Terpenen, Di- und Triterpenen und niedrigen Ringen, sind im Laufe der Jahre zahlreiche weitere beigefügt worden, so die Alkaloide, Kohlehydrate, Bitterstoffe, Naturfarbstoffe, Antibiotika, Welkstoffe, Biogenese von Terpenen usw.

Ein eindrückliches Bild von den neueren organisch-physikalischen Untersuchungsmethoden gab der an die mündliche Orientierung sich anschließende Rundgang durch die neuen Laboratorien. Neben den Normal- und Privatlaboratorien für Doktoranden und Mitarbeiter bestehen zahlreiche Speziallaboratorien, so das Mikrolaboratorium für Elementaranalysen, Bestimmungen der Doppelbindungszahl und des Molekulargewichtes, ferner ein Isotopenlaboratorium für Arbeiten mit radioaktiven und stabilen Isotopen, hauptsächlich C^{14}, D und N^{15}, und den damit signierten Verbindungen und deren Verbrennungsprodukten. Die Bestimmung von Atomabständen in Molekülen mit Hilfe der Elektronenbeugungsinterferenz ermöglicht die Ermittlung der Struktur einfacher Verbindungen. Ein Ozonraum ist mit einer leistungsfähigen, modernen Ozonapparatur ausgestattet. Der zunehmenden Bedeutung der Papierchromatographie für die qualitative und quantitative Bestimmung von Aminosäuren, Steroiden usw. wird in einem mit den entsprechenden Mitteln ausgestatteten Laboratorium Rechnung getragen. Der Trennung oder Isolierung von Substanzen dient eine auf dem Prinzip der Gegenstromverteilung beruhende automatische Apparatur, die eine Trennung über 200 Stufen erlaubt. Die thermodynamischen Eigenschaften von Verbindungen werden in einem kalorimetrischen Laboratorium untersucht. Daran schließen sich weitere physikalische Laboratorien an, die für spezielle Arbeiten auf den Gebieten der Mikrowellen, der Dipolmoment-Messung, der Kernresonanz und der IR-Spektroskopie mit den modernsten Apparaten ausgerüstet sind. In der für Literaturstudien zur Verfügung stehenden Handbibliothek des organischen Laboratoriums fand der ausgedehnte Rundgang seinen Abschluß.

Physikalische Chemie

Die physikalische Chemie, deren Unterbringung in einem Erweiterungsbau noch im Stadium der Projektierung steckt, wurde von Professor G. TRÜMPLER in theoretischen Ausführungen über die Entwicklung der «*Lehre von der chemischen Verwandtschaft*» behandelt. Wie der Referent einleitend feststellte, fällt das ETH-Jubiläum ungefähr mit dem hundertjährigen Bestehen seines Faches innerhalb der Chemie zusammen, da in den 1850er Jahren erstmals physikalische Methoden in der chemischen Forschung angewandt und damit die Grundsteine für die theoretische Chemie gelegt worden waren.

Die Forschung über die chemische Verwandtschaft entwickelte sich zuerst im Rahmen der Thermodynamik mit ihren drei Hauptsätzen. Diese gaben die Möglichkeit zur Berechnung

von Gleichgewichten, welche sich vielfach durch Näherungsgleichungen, wie jene von NERNST, vereinfachen lassen. Die Weiterentwicklung führte zur Berechnung der thermodynamischen Funktionen über die Zustandsgröße Q, die sich aus den Teilgrößen für Translation, Rotation, Vibration und elektronische Energie der Moleküle berechnen läßt. Die praktische Anwendung der Methode setzt das Vorliegen genügender Daten aus spektroskopischen Messungen voraus. Im Rahmen der Verwandtschaftslehre sucht man, von der Atomtheorie ausgehend, auch die Molekülbildung oder das Zustandekommen von chemischen Verbindungen zu erklären. Aussagen hierüber erlauben die Kenntnis der Elektronenanordnung, der Haupt- und Nebenvalenzzahl der einzelnen Schalen der Atome, ferner die aus den Wellenfunktionen berechnete Gleichung von SCHRÖDINGER. Weitere Probleme stellt die chemische Kinetik mit den Fragen, wie der Übergang eines Systems von einem Zustand in den andern vor sich gehe. Dabei kommt den Begriffen der Aktivierungsenergie und ihrer Berechnung mit Hilfe quantenmechanischer Ansätze besondere Bedeutung zu.

In der Entwicklung der physikalischen Chemie steht das theoretische Interesse der reinen Forschung im Vordergrund, doch muß auf die zunehmende Bedeutung der physikalisch-chemischen Arbeitsmethoden in der Analyse, im chemischen Betrieb und als eine wichtige Grundlage der Verfahrenstechnik besonders hingewiesen werden.

Anorganisch-technische Chemie

Den ersten der Vorträge über technische Chemie leitete Professor A. GUYER mit einem Rückblick auf die Entwicklung des Gebietes in den letzten 25 Jahren ein. Diese war durch eine ausgesprochene Strukturänderung in der chemischen Industrie und eine daraus folgende außerordentliche Produktionssteigerung gekennzeichnet. Den klassischen Industrien der Salze und Säuren haben sich inzwischen hauptsächlich die auf der Gasverarbeitung mit den modernen katalytischen und Hochdruckverfahren beruhenden Fabrikationen angeschlossen. Der Prototyp dieser Verfahren, die katalytische Ammoniak-Synthese, hatte eine enorme Ausdehnung der Erzeugung von Stickstoffdüngern, Salpetersäure und anderen Stickstoffverbindungen zur Folge. Sie lieferte aber zugleich auch die technischen Grundlagen für Verfahren der organischen und der Brennstoffchemie, so der Synthese von aliphatischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen aller Art sowie der Hydrierung von Kohlen, Ölen und zahlreichen organischen Verbindungen. Auch die katalytische Oxydation von Teeranteilen, wie Benzol, Naphtalin und Anthracen, zu Maleinsäure, Phtalsäure und Anthrachinon fällt in den Zug dieser neuen Entwicklung.

Die hier kurz umrissenen Änderungen in der chemischen Industrie hatten zur Voraussetzung den Ausbau und die Beherrschung der Methoden, die vom Laboratorium über den Versuchsbetrieb zur großtechnischen Herstellung eines Produktes führen. Hierzu dienten die systematische Erforschung der Grundoperationen und die Fortschritte in der Berechnung und Konstruktion von Apparaten sowie in der Meß- und Regeltechnik. Der Unterricht in dieser Verfahrenstechnik ist in Amerika und Europa in verschiedener, den Bedingungen angepaßter Art und Weise aufgebaut worden. In Zürich hat man ihn in theoretischer und praktischer Hinsicht in den Unterricht in technischer Chemie einbezogen und in den letzten Jahren die hiefür erforderlichen Einrichtungen geschaffen.

In welcher Weise die Verfahrenstechnik der technischen Chemie nutzbar gemacht werden kann, wurde rechnungsmäßig und experimentell am Beispiel einiger Grundoperationen demonstriert: Flotation, Trocknung, Wirbelschicht und Absorption. Die Flotation zur Aufarbeitung von Erzen oder Trennung von Salzgemischen beruht weitgehend auf Empirie und ist mathematisch noch wenig erfaßt. Im Gegensatz dazu sind die Vorgänge bei der Trocknung gut erforscht und mathematisch durch Gleichungen dargestellt worden. Wirbelschichten, die bereits bei Krack- und Röstverfahren praktisch angewandt werden, sind noch Gegenstand experimenteller Forschung. Das Verhalten von Wirbelschichten im Vergleich zum Festbett wurde hinsichtlich Druckverhältnissen und Temperaturverteilung an einer Versuchsapparatur anschaulich demonstriert. Ebenso wurde an einer mit Raschigringen gefüllten Kolonne gezeigt, wie bei der Absorption von Gasen die Flüssigkeit nicht in gleichmäßiger Verteilung fließt, sondern ringförmig nach der Wand hin verdrängt wird.

Auf dem anschließenden Rundgang durch die Neubauten des technisch-chemischen Laboratoriums fanden verschiedene Spezialräume besondere Beachtung, so ein Klimaraum für Gasarbeiten, ein Destillationsraum, der große zweistöckige technische Versuchsraum und schließlich das mit Apparaten für alle wichtigeren Grundoperationen ausgerüstete Laboratorium für Verfahrenstechnik und das mit den modernsten Sicherheitseinrichtungen versehene Hochdrucklaboratorium.

Organisch-technische Chemie

Aus den Gebieten der organisch-technischen Chemie hat Professor H. HOPFF «*Die makromolekulare Chemie und ihre Bedeutung in Wissenschaft und Technik*» als Gegenstand eines Übersichtsreferates gewählt. Aufbauend auf den grundlegenden Untersuchungen von H. STAUDINGER an makromolekularen Naturstoffen, ist die Herstellung von Kunststoffen in einem außerordentlich raschen Aufstieg begriffen. Die Kunststoffe besitzen charakteristische, auch in Naturstoffen vorkommende Gruppen mit hoher Molkohäsion. Wichtige Eigenschaften der Kunststoffe sind die durch die Fadenstruktur bedingte große Festigkeit und ihr Verhalten in Lösungsmitteln, welche sie ganz oder teilweise solvatisieren. Den ursprünglich von Naturstoffen (Cellulose, Kautschuk) ausgehenden Methoden zum Aufbau der Kunststoffe haben sich als neuere die Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition angeschlossen. Das wichtigste Polymerisationsprodukt ist das nach Hochdruckverfahren und heute auch bei Normaldruck nach ZIEGLER hergestellte Polyäthylen. Von den Polykondensaten sind als Haupttypen die Phenoplaste und Aminoplaste bekannt, zu denen noch die aus Diaminen mit Dicarbonsäuren hergestellten Superpolyamide vom Fasertypus gekommen sind. Besonders hitzebeständig ist der aus Terephtalsäure und Glykol gewonnene, als Terylene bekannte Polyester.

Wenn auch die synthetischen Fasern heute nur einen sehr kleinen Teil der Baumwollproduktion ausmachen, steigt ihre Erzeugung doch relativ sehr stark an, und die Kunststoffe treten bereits erfolgreich mit den Buntmetallen in Konkurrenz, so daß wir nach der Ansicht des Referenten am Beginn des Zeitalters der makromolekularen Verbindungen stehen.

Unter den Neueinrichtungen des organisch-technischen Laboratoriums konnte ein *Kunststofflaboratorium* besichtigt werden, das mit Apparaten für Molekulargewichtsbestimmungen und mit Maschinen für alle Verarbeitungsformen, wie Spritzgußmaschine, hydraulische und Strangpresse, Kneter, Kalander und Spinnmaschine ausgerüstet ist.

Die fünf hier skizzierten, mit Experimenten und Besichtigungen verbundenen Vorträge gaben den zahlreichen Hörern ein eindrucksvolles Bild vom gegenwärtigen Stand und den Entwicklungstendenzen der einzelnen Zweige der Chemie, nicht weniger aber auch von den neuen, dem Unterricht und der Forschung dienenden Einrichtungen der chemischen Abteilung der ETH. Übereinstimmend betonten die Referenten die insbesondere im letzten Vierteljahrhundert rasche und auch heute in vollem Flusse befindliche Entwicklung ihrer Arbeitsgebiete. Die ebenfalls angetönte Frage nach den heute noch wenig übersehbaren Aussichten für das kommende Vierteljahrhundert möge anläßlich des nächsten ETH-Jubiläums ihre Antwort finden.

A. BIELER

Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH

Generalversammlung vom 19. Oktober 1955 in Zürich

In Anbetracht der feierlichen Anlässe zum ETH-Jubiläum begnügte sich die Vereinigung mit der Abhaltung einer Geschäftssitzung im Chemiegebäude, worauf die Mitglieder am Jubiläumsschoppen der GEP im Kongreßhaus teilnahmen. Nach einigen vom Präsidenten, PD Dr. H. Schütze, mitgeteilten Reminiszenzen aus der Geschichte der Abteilung für Chemie und des Chemiegebäudes wurden Jahresbericht und Jahresrechnung für 1954/55 genehmigt und der Vorstand *in globo* bestätigt. Die nächstjährige Sommerversammlung der Vereinigung soll wenn möglich in Verbindung mit der GEP-Tagung in Holland abgehalten werden. A. Bieler

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Electrochemistry in Biology and Medicine. Herausgegeben von Th. Shedlovsky. XII + 369 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 10.50. – Das Werk enthält in erweiterter Form die neunzehn Referate, welche anläßlich eines Symposiums der Electrochemical Society, Inc., New York, über Elektrochemie in Biologie und Medizin im April 1953 gehalten worden sind. Die Themen, über die in zwangloser Folge von berufenen Fachleuten berichtet wird, lassen sich – von einem geschichtlichen Überblick abgesehen – in drei Gruppen einteilen: Die erste Gruppe von Referaten ist der theoretischen Behandlung verschiedener physikalisch-chemischer Probleme gewidmet, welche von biologischem Interesse sind, wie z. B. Donnan-Verteilung, Membranpotentiale, Transport von Ionen und die Dissoziationsverhältnisse bei den Proteinen. – Im zweiten Abschnitt werden die in der belebten Materie auftretenden elektrischen Phänomene eingehend von verschiedenen Gesichtspunkten aus diskutiert. Daß sich diese Referate zum überwiegenden Teil mit dem Erregungsvorgang im Nerven beschäftigen, darf angesichts der Bedeutung der Nervenphysiologie und der großen Fortschritte, die im letzten Jahrzehnt auf diesem Gebiet erzielt worden sind, nicht verwundern. Hervorgehoben seien die Referate von K.S. Cole (Ions, Potentials and the Nerve Impulse), H. Grundfest (The Nature of the Electrochemical Potentials of Bioelectric Tissues) und von D. Nachmansohn und I.B. Wilson (Molecular Basis for Generation of Bioelectric Potentials). Diese vermitteln einen guten Überblick, basieren indessen in bevorzugter Weise auf der Arbeit der angelsächsischen Arbeitsgruppen. – Die dritte Gruppe von Referaten beschäftigt sich mit einzelnen praktisch wichtigen Anwendungen in der Klinik, wie z. B. der Elektrokardiographie, der Elektroencephalographie und der Polarographie von Plasmaproteinen. Bei diesen Themen, von denen die beiden erstgenannten jedes für sich ein Spezialgebiet darstellt, handelt es sich weniger um Überblicke als um die Besprechung spezieller Fragestellungen, die von den betreffenden Autoren selbst untersucht worden sind. Die Heterogenität der Themenwahl und die unterschiedliche Art, auf welche diese bearbeitet worden sind, ergeben zwar weniger ein abgerundetes Bild, doch führen sie den Leser mitten in die Problematik dieses hochaktuellen Arbeitsgebietes. H. Aebi

Die chemische Fabrik. Aufbau / Betrieb / Führung. Von H. Truttwin. VII + 217 Seiten + 5 Pläne. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1955. Gebunden DM 32.–, broschiert DM 29.30. – Wenn das aus der *Chemisch-pharmazeutischen Fabrik* hervorgegangene Buch in der dritten Auflage einen allgemeineren Titel angenommen hat, ist es doch vorwiegend für den in der pharmazeutischen Industrie tätigen Chemiker oder Ingenieur bestimmt. Im ersten Teil werden, durch Pläne erläutert, nebst Fragen des Fabrikbaues und der Energiequellen hauptsächlich die nach den Einheitsoperationen geordneten maschinellen Einrichtungen eines chemischen Betriebes besprochen. Der zweite Teil behandelt die Herstellung einer größeren Anzahl anorganischer und organischer Verbindungen mit besonderer Berücksichtigung pharmazeutischer, galenischer und kosmetischer Produkte sowie die Verarbeitung von Drogen. Der reichhaltige Stoff des Werkes wird durch Ausführungen über kaufmännische Betriebsleitung, Werbung, Patentwesen usw. vervollständigt. A. Bieler

Kleine Technologie des Erdöls. Von H. Ruf. 258 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1955. Gebunden Fr. 26.–. – Der nicht speziell auf dem Brennstoffgebiet tätige Chemiker oder Techniker hat oft einige Mühe, sich in der weitverteilten Literatur über Gewinnung, Eigenschaften und Verarbeitung des Erdöls zurechtzufinden. Eine kleine Technologie des Erdöls kommt daher einem Bedürfnis entgegen und erhält ihren besonderen Wert noch dadurch, daß ihr Verfasser auf eine lange praktische Tätigkeit in der Erdölchemie zurückblicken kann. Das Werk, welches vor allem eine Einführung in die Methoden der Gewinnung und Aufarbeitung des Roherdöls zu Handelsprodukten sein will, enthält bei verhältnismäßig bescheidenem Umfang ein außerordentlich reichhaltiges Material. Beginnend bei den Entstehungstheorien, der Aufspürung und Erbohrung des Erdöls, wird der Leser mit Art und Eigenschaften der Bestandteile bekannt gemacht und gelangt zur Beschreibung der zahlreichen auf physikalischen und chemischen Grundlagen beruhenden Trennungs-, Umwandlungs- und Reinigungsverfahren. Ein Kapitel über die in rascher Entwicklung befindliche erdölchemische oder petrochemische Industrie schließt das Werk ab. Die übersichtliche, durch gut reproduzierte Abbildungen und Schemata vorteilhaft ergänzte Darstellung orientiert den Leser in leichtverständlicher Weise über alles Wesentliche auf dem Erdölgebiet. A. Bieler

Die Kunststoff-Industrie der Schweiz. 148 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH, Zürich 1955. Gebunden Fr. 15.—. – Die rasche Entwicklung der Kunststoff-Industrie und insbesondere die zunehmende Zahl der Betriebe ließen das Bedürfnis nach einer Übersicht über den gegenwärtigen Stand dieser Industrie in der Schweiz aufkommen. Das vorliegende Werk, das erste seiner Art, enthält ausführliche Firmenregister über die Kunststoffe herstellenden Fabriken und Kunststoffe verarbeitenden Betriebe, ferner die Plastic verarbeitenden Lederfabriken und organisches Glas verarbeitenden Uhrenglasfabriken. Ein deutsch-französisch-englisches Vokabularium vervollständigt das gut ausgestattete und allen Kunststoffinteressenten beste Dienste leistende Nachschlagewerk. A. Bieler

Recent Progress in Hormone Research, Vol. 11. Herausgegeben von G. Pincus. VIII + 518 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden $ 10.00. – Auch der neue Band dieser Jahresberichte über die «Laurentian Hormone Conference» ist nach der bewährten Formel aus Fortschrittsberichten und Diskussionsbemerkungen zusammengesetzt. Dank den an diesen Tagungen versammelten Spezialisten des englischen Sprachgebietes bleibt das wissenschaftliche Niveau des als Mitteilung, Kritik oder Hypothese Gebotenen unverändert hoch. An dieser Stelle wird der Fülle des Materials eine Aufzählung am besten gerecht. In sechs Kapiteln werden vierzehn Beiträge zu folgenden Themen gebracht und diskutiert: *I. Hypophysenhormone:* Biochemie und Physiologie von Oxytocin und Vasopressin; Stoffwechsel mit Isotopen markierter Hypophysenvorderlappenhormone; Mechanismus der ACTH-Ausschüttung; endokrine und neurologische Wirkungen des 1,2-Bis-(*p*-aminophenyl)-2-methylpropanons (Amphenons). *II. Steroidchemie und -biochemie:* Steroidsynthesen mit Hilfe von Mikroorganismen; Isolierung, Chemie und Physiologie des Aldosterons. *III. Hormone und Tumorwachstum:* Experimentell erzeugte Hypophysentumoren; Endokrinologie einiger Karzinome des Menschen. *IV. Hormone im alternden Menschen:* Ovar und Testikel; Steroidstoffwechsel. *V. Mechanismus von Hormonwirkungen:* Insulin; Wirkung von Ionen und Hormonen auf den Kohlenhydratstoffwechsel. *VI. Hormonal-kardiovaskuläre Zusammenhänge:* Atherosklerose und Blutdruck (Ernährung und endokrine Faktoren); Chemie und Biologie der hepatorenalen Faktoren VEM und VDM (Ferritin). – Auch dieser Band gehört in die Bibliothek des auf endokrinologischem Gebiet arbeitenden Mediziners, Biologen oder Chemikers. R. Borth

Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wäßrigen Systemen. Von F. Seel. 348 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Gebunden DM 29.–. – Neben den zahlreichen Praktikumsanleitungen für Anfänger besteht zurzeit im deutschen Sprachgebiet ein Mangel an Lehrbüchern der analytischen Chemie. Das vorliegende Buch beschränkt sich auf die theoretischen Grundlagen und stellt deshalb ein notwendiges Gegenstück zur Praktikumsliteratur dar. – Nach einem einleitenden Kapitel wird als erstes das Massenwirkungsgesetz behandelt. Das chemische Gleichgewicht ist für die theoretische Behandlung der analytischen Verfahren besonders wichtig. Im Anschluß daran kommt ausführlich die Chemie in wässerigen Systemen,

dem bevorzugten Milieu des Analytikers, zur Sprache. Das Stoffgebiet wird dabei nach vier Grundreaktionstypen – Lösungs-Fällungs-Vorgänge, Komplexreaktionen, Säure-Basen-Reaktionen und Redoxreaktionen – unterteilt. In gleicher Weise sind auch die Kapitel über die Reaktionen in Salzschmelzen und über die maßanalytischen Verfahren angeordnet. Eingebaut in dieses Schema sind besondere Kapitel über den kolloiden Zustand und die Adsorption, Säure-Base-Indikatoren, heterogene Säure-Base-Reaktionen, Ionenaustauscher, Pufferlösungen, potentiometrische Titrationen und Elektrolyse. Zahlreiche Abbildungen und Tabellen machen das Buch zu einem wertvollen Nachschlagewerk, so enthält z. B. der Anhang zahlreiche analytisch wichtige Gleichgewichtsexponenten und Normalredoxpotentiale. – Gerade die analytische Chemie bringt für den Anfänger ein so umfangreiches Material an Einzeltatsachen, daß eine Ordnung anhand theoretischer Überlegungen unumgänglich ist. Das Buch von SEEL bietet dazu eine ausgezeichnete Grundlage. Es stellt darüber hinaus eine Verbindung mit der physikalischen Chemie her. Die systematische Darstellung kann auch dem Chemiker in der Praxis zur Modernisierung und Vertiefung seiner theoretischen Kenntnisse bestens empfohlen werden.
W. BUSER

New Methods in Analytical Chemistry. Von R. BELCHER und C. L. WILSON. XII und 287 Seiten. Chapman & Hall, London 1955. Gebunden 30 s. – Das Gebiet der analytischen Chemie und ihre Literatur wächst in der letzten Zeit in einem Ausmaß, daß es für Lehrbücher schwierig ist, auf der Höhe zu bleiben. Ähnlich wie das 1932 erschienene Buch von MITCHELL und WARD die neuen analytischen Methoden seit dem Ersten Weltkrieg zusammenfaßte, hat das vorliegende Buch den Zweck, die seither entwickelten neueren Methoden, soweit sie noch nicht in der Lehrbuchliteratur Eingang gefunden haben, zusammenzustellen und so besser zugänglich zu machen. Die sieben Kapitel behandeln: Trennungen durch Fällung, Trennungen durch Extraktion, anorganische Fällungsmittel (unspezifische und spezifische), organische Reagenzien, Indikatoren (Säure-Basen- und Redoxindikatoren), Titrierlösungen, spezielle Methoden. Es handelt sich um neue Methoden der anorganischen Analyse, die sich der klassischen Arbeitstechniken bedienen. Das macht das Buch besonders für Laboratorien, die nicht über moderne physikalisch-chemische Analysenapparate aller Art verfügen, wertvoll. Die aufgenommenen Arbeitsvorschriften sind im Detail wiedergegeben und enthalten außerdem die nötigen Literaturhinweise. Oft bleiben neue Analysenverfahren in der Literatur verborgen. Das Buch kann auf der Suche nach neuen Wegen zur Lösung spezieller Probleme manche Stunde an Literaturarbeit ersparen helfen.
W. BUSER

An Introduction to Chemistry. Von H. L. RITTER. XI + 649 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 6.50. – "Most textbooks seem almost impatient of the cultural aspects of chemistry —they hurry so precipitously into the practical aspects. The textbook of the practical school is an encyclopedic catalog of technical processes, compounds and miscellaneous facts. This book tries to present chemistry as a cultural discipline." Damit ist die Besonderheit dieses Lehrbuches charakterisiert. An erster Stelle bezweckt es, dem Studenten das Verständnis für die Chemie nahezubringen. Es legt daher vor allem Wert auf eine Darstellung der Prinzipien und erst in zweiter Linie auf die Beschreibung von einzelnen Tatsachen. – Die erste Hälfte des Buches behandelt die Natur der Materie und die Prinzipien der chemischen Reaktionen. In der zweiten Hälfte folgt die Beschreibung der Chemie der Elemente. Mit zahlreichen, zum Teil recht treffenden Illustrationen werden die abstrakten Begriffe dem Anfänger anschaulich gemacht. – Eine derart konsequente Durchführung des deduktiven Prinzips hat manches für sich. Immerhin wird es bei der Darstellung der Entwicklung der modernen Anschauungen über die Struktur des Atoms zugunsten einer historischen Darstellung durchbrochen, was zeigt, daß die mehr induktiven Unterrichtstendenzen des alten Kontinents, die an den Anfang den Stoff und das Experiment stellen, auch ihre Vorteile haben. Was dem Buch seine eigene Note gibt, ist das Bestreben seines Autors, die Stellung der Chemie als Wissenschaft im Rahmen der übrigen Wissenschaften zu betonen; ein Bestreben, dem das reine Fachstudium oft zu wenig Rechnung trägt.
W. BUSER

Qualitative Organic Analysis and Scientific Method. Von A. McGOOKIN. VII + 155 Seiten. Chapman & Hall, Ltd., London 1955. Gebunden 15 s. – Mit Recht betont der Autor, daß die qualitative organische Analyse den lehrreichsten Teil des Chemiestudiums bilden kann, da hier der junge Student zu selbständigem Denken erzogen werden soll. Das vorliegende Buch will hiezu eine Praktikumsanleitung bieten; es enthält die Kapitel: Introduction; Preliminary Tests; Special Tests; Hydrolysis; Observation; Inference; Preparation of Identification Compounds; General Properties of the Common Types of Organic Compounds. Einzelne Kapitel sind originell und anregend; besonders hervorzuheben ist dasjenige über die Vorproben. Andere sind ungenügend: so geht es keinesfalls an, den Anfänger zur Herstellung von Derivaten auf den «Beilstein» zu verweisen; physikalische Methoden werden kaum berücksichtigt; das letzte Kapitel ist typographisch unglücklich und dadurch unübersichtlich. – Unglücklich ist auch der Versuch des Autors, zu zeigen "that scientists are not entirely illiterate". Zu diesem Zweck werden zahlreiche literarische Sentenzen an den Haaren herbeigezogen, von ÄSOP bis JAMES JEANS, unter besonderer Berücksichtigung von CONAN DOYLE ... Anekdotische Abschnitte mit der Wissenschaftsphilosophie des Autors machen das Buch noch unübersichtlicher. Daher kann das Werk dem Chemiestudenten nur als Ergänzung von anderen Büchern empfohlen werden.
H. DAHN

Untersuchungen über Reaktionen in flüssigem Ammoniak. Von O. SCHMITZ-DU MONT. Nr. 128 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. 82 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 17.75. – Wer noch vor wenigen Jahrzehnten glauben mochte, die anorganische Chemie sei nahezu erforscht, mußte sich eines andern belehren lassen. Allein der präparativen Chemie eröffnet sich durch die Anwendung «wasserähnlicher» Lösungsmittel eine ungeahnte Mannigfaltigkeit. Der vorliegende Bericht liefert ein Beispiel hierzu. Durch Umsetzungen in flüssigem Ammoniak werden Amido-, Imido- und Nitridoverbindungen des Thoriums, Oxyamidoverbindungen des Urans und Alkoxoamide des dreiwertigen Chroms und Kobalts erhalten. Die Verbindungen sind alle amorph und mehr oder weniger hochpolymer, indem die Metallatome durch N-Brücken miteinander verknüpft sind, und neigen dazu, durch Abspaltung von NH_3 den Vernetzungsgrad zu erhöhen.
K. HUBER

Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution. Von L. J. BELLAMY. XVI + 300 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955. Gebunden DM 24.–. – Das vorliegende Werk ist eine von W. BRÜGEL (Ludwigshafen) durchgeführte Übersetzung des rasch beliebt gewordenen Buches *Infra-Red Spectra of Complex Molecules* (Methuen, London 1954). Für die organische Chemie ist die Ultrarotspektroskopie zu einem außerordentlich wichtigen und unentbehrlichen Werkzeug geworden. Das Buch von BELLAMY entspricht daher einem wirklichen Bedürfnis des Praktikers, vor allem des nicht ausschließlich mit spektroskopischen Methoden beschäftigten Chemikers, indem es in leichtverständlicher Art kritische Auskunft über eine große Zahl charakteristischer Frequenzen der wichtigsten Bindungen der organischen Chemie gibt. Das Werk ist in vier Teile gegliedert. Im ersten Teil werden die Schwingungen der Kohlenstoff–Kohlenstoff- und der Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen besprochen. Der zweite Teil ist den Bindungen Kohlenstoff–Sauerstoff und Sauerstoff–Wasserstoff gewidmet. Im dritten Teil sind Schwingungen Kohlenstoff–Stickstoff und Stickstoff–Wasserstoff behandelt, während im letzten Teil Schwingungen anderer Elemente, wie z. B. R–NO_2, organische Phosphor-, Halogen-, Silicium- und Schwefelverbindungen sowie – allerdings etwas kurz – anorganische Ionen kritisch erläutert werden. – Für den in der Forschung tätigen Chemiker besonders wertvoll sind die jedem Kapitel folgenden sehr ausführlichen Literaturhinweise, die bis Ende 1953 nachgeführt sind. Da der Autor bewußt auf eine theoretische Erörterung der besprochenen Frequenzen verzichtet, kann das Buch auch von Laboranten als Katalog verwendet werden. An einzelnen Stellen sind Anmerkungen angebracht, die der reichen Erfahrung des Übersetzers entstammen und wertvolle Ergänzungen darstellen. – Es ist zu wünschen, daß das Buch von BELLAMY auch auf dem Gebiet der deutschen Sprache eine große Verbreitung finden wird. Vergessen wir dabei nicht, daß an amerikanischen Hochschulen der größte Teil des Inhaltes dieses Buches den Chemieabsolventen präsent sein muß. – Sehr zu begrüßen für eine zweite Auflage wäre eine Erweiterung des Kapitels über anorganische Ionen, indem z. B. auch die wichtigen Arbeiten der japanischen Schule berücksichtigt würden.
E. LÜSCHER

The Roger Adams Symposium. IX + 149 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 3.75. – Anläßlich des Rücktritts von Professor R. ADAMS als Leiter der Chemischen Institute der Universität von Illinois veranstalteten seine Schüler im September 1954 ein Symposium, dessen wesentlichste Vorträge nunmehr in Buchform vorliegen. Der sorgfältig ausgestattete Band beginnt mit einer fachlichen und menschlichen Würdigung des Gefeierten durch E. H. VOLWILER, der fünf Beiträge von ehemaligen Schülern folgen. Unter dem Titel «Steric Effects in Dyes» (52 Seiten) gibt W. R. BRODE einen ausgezeichneten Ausschnitt aus dem Fragenkomplex Konstitution und Farbe organischer Verbindungen. Nach

einer allgemeinverständlichen Einleitung werden insbesondere die Verhältnisse bei Diphenyl-Verbindungen, Mono- und Disazo-Farbstoffen, beim Indigo und den Genacryl- und Chinaldinrot-Farbstoffen besprochen. Den Abschluß bilden kurze Abschnitte über Reaktionen von Farbstoffen untereinander und mit Trägermaterialien und schließlich einige Bemerkungen zur Theorie des Färbevorgangs (54 Literaturzitate sowie mehrere allgemeine Literaturhinweise auf Sammelarbeiten). Der Strukturaufklärung komplexer Naturstoffe sind die beiden folgenden Beiträge gewidmet, nämlich: J.R. JOHNSON, «The Structure of Gliotoxin, a Sulfur-Containing Antibiotic Substance» (31 Seiten, 40 Literaturzitate), und M. MCELVAIN, «The Structure of Nepetalic Acid» (11 Seiten, 6 Literaturhinweise). Der vierte Beitrag stammt von R.L. SHRINER und lautet «Chemistry of Flavylium Salts, Reactions with Amines» (21 Seiten). Beschrieben sind die Reaktionen von Flavylium-, Xanthylium- und 6-Phenyl-6-Di-benzypyrylium-Perchloraten mit Ammoniak, Aminen und Estern von Aminosäuren unter milden Versuchsbedingungen. Mit 39 Literaturzitaten stellt auch diese Arbeit eine nützliche Einführung in dieses spezielle Arbeitsgebiet dar. Den Abschluß bildet W. M. STANLEY mit einem Beitrag über «Some Chemical Studies on Viruses». Auf 15 Seiten wird eine kurze Einführung in die Chemie der Virusstoffe gegeben. Die wesentlichen Ergebnisse sind kurz diskutiert, und schließlich werden die auf diesem Gebiet noch offenen Fragen angetönt. Der Artikel ist in Vortragsform ohne Literaturangaben verfaßt. E. LÜSCHER

Theoretische Metallkunde. Von U. DEHLINGER. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Band 13. VII + 250 Seiten, mit 82 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 27.–. – Die theoretische Metallkunde ist heute nicht nur für die an reiner Metallforschung Interessierten wichtig. Die steigenden Anforderungen an die metallischen Werkstoffe in der Technik, und insbesondere in der chemischen Industrie, erhöhen die Bedeutung theoretischer Grundlagen auch für den in der Metallverarbeitung tätigen Praktiker. Dies gilt beispielsweise für die Begründung der Tatsache, daß Kalt- und Warmaushärtung von Legierungen zwei verschiedene und unabhängige Mechanismen der Reaktion «Ausscheidung» des übersättigten Mischkristalls darstellen; ebenso auch für die Anwendung der Versetzungstheorie auf die Martensitbildung. – Der durch seine Arbeiten am Max-Planck-Institut für Metallforschung bzw. an der Technischen Hochschule Stuttgart bekannte Verfasser hat in dem vorliegenden Buch in systematischer Weise die theoretisch-physikalische mit der chemisch und kristallographisch vergleichenden Betrachtungsweise vereinigt und damit eine übersichtliche Darstellung des Gebietes gegeben. Die Fachwelt wird ihm dafür dankbar sein. L. PIATTI

Silicium, Schwefel, Phosphate. Kolloquium der Sektion für Anorganische Chemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie, Münster (Westfalen), 2. bis 6. September 1954. XI + 292 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Broschiert DM 24.–. – Das vorliegende Buch enthält den Text der Vorträge und Diskussionsbemerkungen des Kolloquiums, welches vom 2. bis 6. September 1954 in Münster stattfand. Die Tagung befaßte sich ausschließlich mit der Chemie der Elemente Si, S und P. Vier Hauptvorträge wurden gehalten, nämlich von R. SCHWARZ (Die Chemie des Siliciums); F. FEHÉR (Schwefel und Schwefelverbindungen); G. CHAUDRON (Considérations générales sur le problème des apatits calciques) und E. THILO (Die kondensierten Phosphate und Metaphosphate). Diese vermitteln je eine sehr wertvolle Übersicht über die behandelten Gebiete. – Von den kürzeren Referaten verdienen folgende speziell erwähnt zu werden: J.A. LELY (Darstellung von Einkristallen von Siliciumcarbid und Beherrschung von Art und Menge der im Gitter eingebauten Verunreinigungen); H. SCHÄFER (Niedere Siliciumhalogenide bei hohen Temperaturen); A. WEISS und A. WEISS (Neuere Ergebnisse aus der Chemie der Siliciumchalkogenide und Siliciumchalkogenhalogenide); H.J. EMELÉUS und Mitarbeiter (Some New Derivates of the Silyl Radical); F. FEHÉR und E. HELLWIG (Über die Bestimmung von Dichte und der spezifischen Wärme von Schwefelschmelzen zwischen 120° und 400°C); S.R. DAS (X-Ray Diffraction Studies of Sulphur in the Varions Allotropic Modifications, the Liquid, the Supercooled Liquid, the Colloidal, and the Plastic State); F. FEHÉR (Über kettenförmige Schwefel-Halogenverbindungen); M. GOEHRING (Neuere Ergebnisse der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen); W. DEWALD (Einige Beobachtungen über die Viskosität von Lösungen des KURROLschen Kaliumsalzes in Abhängigkeit von den Herstellungsvoraussetzungen); U. SCHINDEWOLF und K.F. BONHOEFFER (Polyphosphate als Polyelektrolyte); J.P. EBEL (Étude chromatographique de quelques poly- et métaphosphates synthétiques et biologiques). – Der Abschnitt über Apatite (neun Vorträge) ist etwas lang ausgefallen und vermittelt wenig Neues. G. SCHWARZENBACH

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Grundriß der Technischen Chemie, Teil V: *Technische Pflanzen- und Tierstoffchemie.* Von C. KRÖGER. 235 Seiten + 1 Tafel. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1955. Broschiert DM 19.80.

Boltzmann's Distribution Law. Von E.A. GUGGENHEIM. VII + 61 Seiten. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1955. Gebunden hfl. 3.–.

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. 8., ergänzte Auflage. Von H. ULICH / W. JOST. XVI + 349 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955. Gebunden DM 18.–.

Histochemische Methoden. Lieferung VIII. Von W. LIPP. 24 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1955. Broschiert DM 6.–.

Advances in Cancer Research, Vol. III. Herausgegeben von J.P. GREENSTEIN und A. HADDOW. VIII + 369 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden $ 8.50.

Werkstoffe der chemischen Technik. Von L. PIATTI. (Band 3 der «Grundlagen der chemischen Technik»). 388 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau. Gebunden Fr. 29.10.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Exporte chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz zeigen für die Monate August und September 1955 folgendes Resultat:

Warengruppe	August 1955	Sept. 1955	Januar bis September 1954	Januar bis September 1955
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	36110	37402	312102	337075
b) Chemikalien*	11816	12003	94952	113599
c) Farbwaren	22000	21469	216427	216910
d) Technische Fette, Öle usw.	2960	3159	23169	23836
Total	72886	74038	646650	691420
Zum Vergleich 1954	73972	81731		

* ohne Zollpositionen 1084–7

Der Handelskonflikt mit *Frankreich*, der am 1. Juli 1955 seinen Anfang genommen hat, konnte am 29. Oktober 1955 durch ein neues Handelsabkommen, welches auf die Dauer von zwei Jahren abgeschlossen wurde, behoben werden. Im Sektor Chemie sind die Resultate nicht durchwegs befriedigend. Vorab sind es die Farbstoffe, für welche ein Kontingent festgesetzt wurde, das leider den schweizerischen Wünschen nicht entspricht, indem es unter dem *courant normal* liegt. Dazu kommen noch Erschwerungen anderer Art, so auf Protektionismus beruhende Diskriminierung in der Einfuhr von Produkten, die in Frankreich ebenfalls hergestellt werden, ein bürokratisches Verfahren bei der Erteilung von Einfuhrlizenzen, die Erhebung von Einfuhrtaxen usw. Wenn man zudem berücksichtigt, daß die französische Ausfuhr nach der Schweiz im Jahre 1954 den Betrag von total 643 Millionen Fr.

(Januar bis August 1955 493 Millionen Fr.) erreichte, die schweizerische Ausfuhr nach Frankreich im Jahre 1954 bloß 389 Millionen Fr. (Januar bis August 1955 252 Millionen Fr.), dann ist die französische Haltung nur schwer verständlich.

Die mit *Österreich* bestehenden Wirtschaftsabmachungen sind am 1. August 1955 stillschweigend um ein weiteres Jahr verlängert worden.

Am 10. August 1955 ist in Oslo ein Protokoll unterzeichnet worden, welches den schweizerisch-norwegischen Warenverkehr für die Zeit vom 1. Juli 1955 bis 30. Juni 1956 regelt. Die Warenlisten sind unverändert geblieben.

Die Wirtschaftsverhandlungen mit den Niederlanden haben am 23. September 1955 zur Unterzeichnung neuer Vereinbarungen für das am 1. Oktober 1955 beginnende Vertragsjahr geführt. Sie bringen im Vergleich zum bisherigen Vertrag nur unwesentliche Veränderungen, die zum Teil mit einer weiteren Liberalisierung in Holland im Zusammenhang stehen.

Mit Finnland ist der Handelsvertrag am 31. August 1955 abgelaufen. Über den Abschluß eines neuen Abkommens wird seit anfangs Oktober in Helsinki verhandelt.

Die Verhandlungen mit der Türkei über die Abtragung weiterer aufgelaufener Transferforderungen sind zu Ende gegangen. Sofern es noch gelingt, gewisse technische Schwierigkeiten zu bereinigen, darf in den kommenden Monaten mit einer merklichen Entlastung des schweizerisch-türkischen Zahlungsverkehrs gerechnet werden.

Zurzeit befassen sich die schweizerischen Wirtschaftskreise mit zwei für unsere Außenwirtschaft bedeutungsvollen Fragen. Ende 1956 läuft die Gültigkeitsdauer des Bundesbeschlusses über wirtschaftliche Maßnahmen gegenüber dem Auslande ab. Der Erlaß soll in seiner bisherigen Form nicht mehr verlängert, sondern durch einen neuen ersetzt werden, der zurzeit bei den einzelnen Wirtschaftsverbänden im Vorentwurf zur Stellungnahme vorliegt. Wesentlich ist, daß sich der neue Beschluß auf die Verfassung stützt und als reines handelspolitisches Abwehrinstrument gegenüber vom Ausland herkommenden Maßnahmen dienen soll.

Sodann haben sich die schweizerischen Wirtschaftskreise zur grundsätzlichen Frage des allfälligen Beitrittes zum GATT (General Agreement on Tariffs and Trade) auszusprechen. In Kreisen der schweizerischen chemischen Industrie wird die Frage positiv beantwortet, wobei man sich allerdings aus einem Beitritt und den dannzumal möglichen Zollverhandlungen keine übersetzten Hoffnungen macht. Der Beitritt soll auch nicht bedingunslos erfolgen, sondern es muß darnach getrachtet werden, einen Dispens vom Beitritt zum Internationalen Währungsfonds zu erhalten. Ferner sollten unter gewissen Voraussetzungen quantitative Einfuhrbeschränkungen möglich sein, um unserem Lande dermaßen ein sehr wichtiges handelspolitisches Abwehrinstrument zu erhalten. Eine weitere innerschweizerische Bedingung für ein Mitmachen im GATT ist die Beendigung der Vorarbeiten für die Revision des schweizerischen Zolltarifes. Über den Zeitpunkt eines allfälligen Beitrittes zum GATT ist noch nichts bekannt.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Monoazofarbstoffe

a) Saure Monoazofarbstoffe

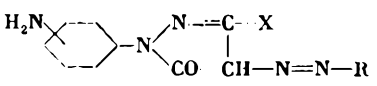
Sandoz AG, Basel:

308273 (52). Kupferung des Farbstoffes aus 1 Mol Cyanurchlorid, 1 Mol der durch Kuppeln von 2-Diazo-1-carboxybenzol-5-sulfonsäure mit 1-(4′-Amino)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon erhältlichen Aminoazoverbindung, 1 Mol 1-Amino-4-(4′-amino)-phenylaminoanthrachinon-2,6-disulfonsäure und 1 Mol Anilin. Auf Cellulose echte gelbstichig grüne Töne.

b) Substantive Monoazofarbstoffe

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

305720 (P 51). Kondensation von 2,3-Oxynaphtoesäure mit Aminoazofarbstoffen der Formel



Auf Cellulose gelbe Töne. Als Grundiermittel in der Eisfärberei.

2. Dis- und Polyazofarbstoffe

Sandoz AG, Basel:

305119 (52). Verkettung von 1,5 Mol des Farbstoffes aus 2-Diazonaphtalin-4,8-disulfonsäure und 1-Amino-3-acetylaminobenzol, sowie von 0,5 Mol 4′-Amino-1,1′-azobenzol-4-sulfonsäure mit Fumarsäuredihalogenid. Substantiver Farbstoff, gelbe sehr lichtechte Töne.

J. R. Geigy AG, Basel:

305120 (52). Fluoreszierender Farbstoff, durch Kuppeln von tetrazotierter 1,4-Di-(4′-Aminostyryl)-benzol-2′,2′-disulfonsäure mit 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, Oxydation zum Di-triazol und Acetylierung. Auf Cellulose grünstichig gelbe Töne von außerordentlicher Leuchtkraft.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

305719 (P 51). Kupplung von Diazobenzol-disulfonsäure mit 1-Amino-3-acetylamino-6-methoxybenzol und Überführung in den Harnstoff. Auf Baumwolle rotorange echte Töne.

306384 (P 51). Aus tetrazotiertem 4-(4′-Aminobenzoylamino)-1-aminobenzol, 1 Mol einer aromatischen *o*-Oxycarbonsäure und 1 Mol 2-Acetylamino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure. Auf Baumwolle rote Töne.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

306377 (P 51). Aus 3,3′-Tetrazo-6′-methyl-1′-N-β-2″, 4″-dichlorphenoxyäthylbenzanilid und 1-(2′,5′-Dichlor-4′-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon. Auf Wolle echte gelbe Töne.

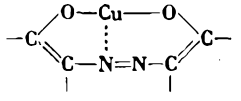
306378 (P 51). Aus tetrazotiertem Adipinsäure-bis-(4-amino-N-β-phenoxyäthylanilid) und 1-(4′-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon. Echte rotgelbe Töne.

3. Beizenfarbstoffe

a) Für Baumwolle

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen:

305722 (P 51). Kupplung von tetrazotierter 4,4′-Diaminostilben-2,2′-disulfonsäure mit 2-Oxynaphtalin-3,6-disulfonsäure und oxydierende Kupferung, so daß ein Komplex der Formel



entsteht. Echte Färbungen auf natürliche und künstliche Cellulose sowie auf Leder.

305723 (P 51). *Idem*, aus tetrazotiertem 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 1-(2'-Methyl-4'-sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

305724 (P 51). *Idem*, aus 4,4'-Diamino-diphenylmethan und 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure.

Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt-Fechenheim:

306381 (P 51). Aus tetrazotiertem 4,4'-Diamino-3,3'-dialkoxydiphenyl, 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfonsäure und einer Kupferverbindung. Lichtechte blaue Töne, auch auf Polyamidfasern und Leder.

306382 (P 51). *Idem*, mit 1-Naphtol-3,6- bzw. -3,7-disulfonsäure, anstelle der 1,8-Naphtoldisulfonsäure. Große Farbstärke.

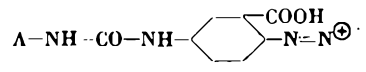
Ciba AG, Basel:

306994 (52). Behandeln mit Kupfer abgebenden Mitteln des Farbstoffes: 2-Aminonaphtalin-4,8-disulfonsäure → 1-Aminonaphtalin-7-sulfonsäure → 1-Amino-2-alkoxy-5-methylbenzol → 1-Oxynaphtalin-4-sulfonsäure, derart daß unter Aufspaltung der O-Alkylgruppe der *o,o'*-Dioxyazokupferkomplex entsteht. Lichtechte graue Töne.

306996 (52). Veresterung der OH-Gruppen in 3,3'-Dioxy-4,4'-diaminodiphenyl zu Schwefelsäureestergruppen, Diazotierung der beiden Aminogruppen und Kupplung mit 2-Phenyl-J-Säure. Nachgekupfert blaue, naßechte Töne.

J.R. Geigy AG, Basel:

307630 (52). Kupplung von 1 Mol einer unsulfierten 4,4'-Di-acetoacetylamino-diphenylverbindung mit je 1 Mol einer Diazoverbindung der Formel



und einem Mol einer *o*-Carboxy-diazoniumverbindung. (A bedeutet einen Rest der Benzol- oder Naphtalinreihe.) Nachgekupfert echte, reine grünstichig gelbe Töne.

Sandoz AG, Basel:

307632 (52). Disazofarbstoff aus tetrazotierter 4,4'-Diamino-3,3'-dioxydiphenyl-1,1'-harnstoff-6,6'-disulfonsäure und zwei Mol eines sulfonsäuregruppen- und carboxylgruppenfreien Oxynaphtalins. Nachgekupfert sehr echte Töne.

b) Für Wolle

Ciba AG, Basel:

305714 (51). Kuppeln von 2-Diazo-4-chlor-1-oxybenzol-6-sulfonsäure mit 5-Pyrazolon-3-carbonsäure-*n*-butylamid. Nachchromiert echte rote Töne.

305715 (51). Aus zwei Mol des Farbstoffes 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäureanilid-3'-sulfonsäureamid → 1-(3'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon und 1 Atom Chrom. Orange Töne.

305717 (51). *Idem*, aus 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-phenylamid-2'-carbonsäure → 1-(4'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon und 1 Atom Chrom. Orange Töne.

305718 (52). *Idem*, aus 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäureamid → 4-tertiär-Amyl-1-oxybenzol und 1 Atom Chrom. Braune Töne.

306376 (52). *Idem*, aus 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäuremethylamid → 1-Acylamino-7-oxynaphtalin und 1 Atom Chrom (unter Abspaltung der Acylgruppe). Echte grüngraue Töne.

308272 (52). *Idem*, aus 3,4,6-Trichlor-2-amino-1-oxybenzol → 8-Methoxy-1-oxynaphtalin-4-sulfonsäureamid mit 1 Atom Chrom. Reine, rotblaue, echte Töne.

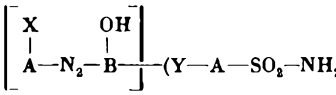
305716 (51). Kupfern des Farbstoffes 2-(4'-Aminophenyl)-6-methylbenzthiazolsulfonsäure → 1-Amino-2-methoxybenzol → 2-Acetylamino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure unter Aufspaltung der Methoxygruppe. Graublaue Töne.

J.R. Geigy AG, Basel:

306056 (52). Verknüpfung von 2 Mol des Farbstoffes aus diazotierten 5-Nitro-2-amino-1-oxybenzolen und 1-Oxynaphtalin-3,6-disulfonsäuremethylamid mit 1 Atom Chrom. Aus neutralem bis schwachsaurem Bad gleichmäßige, echte, grünblaue Töne.

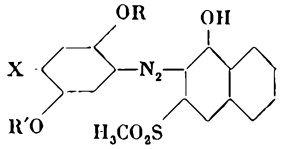
306057 (52). Kuppeln von diazotiertem 6-Nitro-4-alkyl-2-amino-1-oxybenzol mit 1-Oxynaphtalin-3,6-disulfonsäureamid. Gutes Zichvermögen, nachchromiert echte blaue Töne.

306995 (52). Metallisierung von Farbstoffen der Formel



worin bedeuten: A einen Rest der Benzolreihe, B einen Rest einer Azokomponente, Y = CO, SO_2, SO_2O–, und *n* eine niedere ganze Zahl. Alkaliechte Färbungen, gutes Zichvermögen.

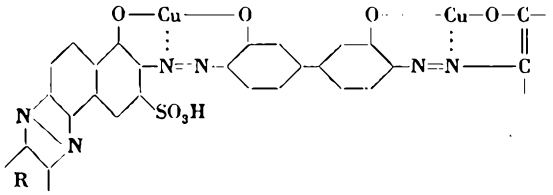
307975 (52). Behandlung von Farbstoffen der Formel



die frei sind von sauren, wasserlöslich machenden Gruppen und worin X Wasserstoff oder Halogen und R und R' Alkyl bedeuten, mit chromabgebenden Mitteln, unter Abspaltung des Restes R. Reine Blautöne, gute Abendfarbe.

Sandoz AG, Basel:

306380 (52). Farbstoffe der Formel



worin R einen ein- bis dreikernigen aromatischen Rest bedeutet. Licht- und waschechte Grautöne.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

306383 (P 51). Aus 1-Diazo-2-oxy-3,5-dinitrobenzol und 1,5-Dioxynaphtalin-3,7-disulfonsäure. Violettschwarze, nachchromiert tiefschwarze, echte Töne.

4. *Azopigmente*

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

306379 (P 51). Kupplung von Estern der 2,3-Oxynaphtoesäure mit Aminobenzoesäure-amiden. Rote bis rotbraune Töne; besonders geeignet für Plaste, Polyvinylverbindungen, Kautschuk und spinngefärbte Acetat- und Viscosesecide.

307631 (P 51). Aus Diazoverbindungen der 1-Amino-2-alkoxybenzol-5-carbonsäureamide und Arylamiden der 2,3-Oxynaphtoesäure. Für Färbung und Druck sowie zum Spinnfärben. Rote Töne hoher Leuchtkraft und Echtheit.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. *Saure Wollfarbstoffe*

Sandoz AG, Basel:

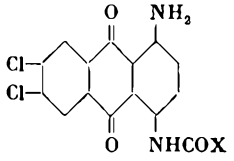
305121 (52). Walkfarbstoffe aus 1,4-Diarylaminoanthrachinonen, durch Sulfierung und anschließende Behandlung mit Chlor oder Brom. Blaue Töne auf Wolle, Seide und Nylon.

2. *Küpenfarbstoffe*

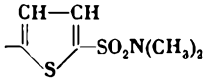
a) Acylaminoanthrachinone

Ciba AG, Basel:

307633 (52). Aus einem Anthrachinonderivat der Formel



und einem den Rest -COY abgebenden Mittel, wobei der eine der Reste X und Y der Formel $-C_6H_5$ und der andere der Formel



entspricht. Auf Baumwolle reine violette Töne.

b) Anthrachinoncarbazole

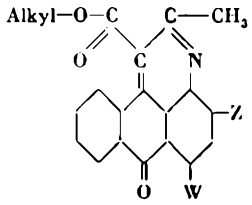
Ciba AG, Basel:

306385 (51). Dicarbazol aus dem Trianthrimid aus 4-Chlor-1,1'-dianthrimid und 4-Aminoanthrachinon-2,1-(N)-benzoacridon. Auf Baumwolle echte schwarzolive Töne.

c) Andere Ringsysteme

Sandoz AG, Basel:

305725 (52). Aus Azabenzanthronen der Formel



Z = H, Cl, Br, CH_3 oder SO_3H
W = Cl, Br oder NO_2

und Ammoniak oder dessen Substitutionsprodukten. Als Pigmente für Lacke, Druckpasten, Papier und zum Spinnfärben. Als Sulfonsäure für Baumwolle, Wolle, Seide, Polyamid- und Polyvinylfasern.

Ciba AG, Basel:

306058 (52). Propionylierung von 5-Amino-1,9-isothiazolanthron. Auf Acetatseide grüngelbe, sehr lichtechte Töne.

Casella Farbwerke Mainkur, Frankfurt-Fechenheim:

306386 (P 51). Kondensation von 4-Amino-2,1-anthrachinon-4'-chlorbenzacridon mit *meta*-substituierten Benzoesäuren. Auf Baumwolle klare, rotstichig blaue, echte Töne.

3. Leukoester

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

305721 (P 51). Behandlung von Azofarbstoffen aus diazotierten 2-Aminoanthrachinonen und Acetoacetylaminobenzolen mit Chlorsulfonsäure und Metallen, in Gegenwart einer tertiären Base. Echte gelbe, ätzbare Färbungen.

Durand & Huguenin AG, Basel:

306649 (52). Veresterung von schwer veresterbaren Anthrachinon-Küpenfarbstoffen. Man arbeitet in Gegenwart von fein verteiltem Eisen oder Kupfer, sowie von Dimethylformamid und Diäthylcyclohexylamin.

306997 (52). *Idem*, mit einer Mischung von α-Picolin und Methylenbis-(N,N)-diäthyl-cyclohexylamin.

4. Für Kunstseide

Ciba AG, Basel:

307977 (52). Einwirkung von β-Oxyäthylamin und Ammoniak auf 1,4-Dioxyanthrachinon in Gegenwart von Leuko-1,4-amino- oder -oxyanthrachinon und Oxydation der Leukoverbindung im Gemisch. Auf Acetatseide kräftige blauviolette Töne.

C. Andere Farbstoffe

1. Oxazine

Ciba AG, Basel:

305726 (52). Behandlung der Verbindung, erhalten durch Kondensation von 1 Mol 2,3,5,6-Tetrachlorchinon mit 2 Mol 2-Cyclohexylamino-3-chlor-5-aminobenzol-1-sulfonsäure mit ringschließenden Mitteln. Auf Baumwolle und Kunstseide lichtechte blaue Töne.

2. Phtalocyanine

Durand & Huguenin AG, Basel:

306387 (52). Aus 1 Mol Phtalocyaninsulfochlorid (mit vier Sulfochloridgruppen) und 1 bis 4 Mol einer Dioxybenzolcarbonsäure. Blaue bis grüne Töne.

307327 (52). Wasserlösliche und beizenziehende Azophtalocyaninfarbstoffe, die sich von einer Phtalocyanintetrasulfonsäure ableiten, mindestens eine $-SO_2NH$-Gruppierung, mindestens eine Azogruppe und mindestens eine Salicylsäuregruppe im Molekül enthalten. Grüne bis olive Töne.

General Aniline & Film Corp., New York:

307634 (52). Verbesserte Produkte aus Phtalocyanin, durch Vermengen des trockenen Pigmentes mit einer starken Säure zu einer dicken Masse und Vermahlen derselben unter Scherwirkung, Einbringen des Mahlgutes in Wasser, Filtrieren und Auswaschen der Säure.

Kunstseide

E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington:

305078 (P 50). Spinnmischung, durch Polymerisation von Acrylsäurenitril in Gegenwart eines Weichmachers.

308243 (P 51). Verformung einer ein lösliches Salz einer N-substituierten Dithiocarbaminsäure enthaltenden Viscose. Gibt Fäden mit hohem Ermüdungswiderstand, speziell geeignet als Cordverstärkung in Reifen.

Phrix-Werke AG, Hamburg:

305079 (P 51). Zusatz von organischen Sulfosäureestern von Alkanolaminen zu alkalischen Spinnlösungen. Verbessert die Spinneigenschaften, verhindert Düsenverstopfung, steigert die Verstreckbarkeit und verbessert Griff und Farbaufnahme.

305080 (P 51). Viscosefäden mit erhöhter Affinität zu allen Farbstoffen, durch Zusatz von löslich gemachten, teilweise veräthertes Oxalkyl- oder Oxaralkylaminen als kationaktive Verbindungen zu Viscose.

307932 (P 51). Gefärbte Erzeugnisse aus Polyacrylnitril, durch Lösen in einem formylierten Amin in Gegenwart eines in letzterem löslichen Farbstoffes und Verformung der Lösung.

Courtaulds Limited, London:

305392 (P 50). Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Viscoseseide. Das Gespinst wird in saurem Zustand gespeichert, dann gewaschen, getrocknet und gesammelt, ohne Nachbehandlung mit verdünnter Säure.

Industrie-Werke Karlsruhe AG, Karlsruhe:

305684 (P 51 und 52). Kunstseidespinntopf aus Leichtmetall, inwendig mit einer Kunstharzschicht ausgekleidet.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

305685 (P 50). Spinngefärbte Fäden aus Polyacrylsäurenitril, durch Zusatz solcher Farbstoffe beim Lösen des Polymerisates, die in dessen Lösungsmittel löslich sind.

Sandoz AG, Basel:

306603 (52). Färben von Massen, insbesondere Spinnmassen, mit in feinverteilte Form übergeführten Kondensationsprodukten von Halogenbenzanthronen mit Aminoanthrachinonen. Die Pigmente sind auch zum Drucken oder Klotzen von Textilien verwendbar.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem:

306961 (P 51). Lösen von gereinigten freien Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen in einer alkalischen Spinnlösung und Verformung der Lösung zu Gebilden.

Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke:

307931 (P 51). Verspinnen von Viscose mit einem Gammawert von über 60 in ein natriumsulfathaltiges Schwefelsäurebad und Verstreckung während mindestens 3 Sekunden von 150 bis 400 %, kurz nach dem Austritt aus der Spinndüse. Hohe Reißfestigkeit.

E. Meyer

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

CHIMIA

Volumen 9 Fasc. 12 1955 Pag. 287–308

Über Fällungs- und Koagulationserscheinungen am Silberbromid*

Von Dozent Dr. Ing. EGON MATIJEVIĆ

Physikalisch-chemisches Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität in Zagreb (Kroatien, Jugoslawien)

1. Einleitung

Die Silberhalogenide haben schon seit langem wegen vieler ihrer günstigen Eigenschaften als geeignetes Versuchsmaterial für die Erforschung der Fällungserscheinungen gedient. Außerdem sind diese Salze auch wegen ihrer Anwendung, besonders in der Photographie, sehr interessant.

Es muß jedoch festgestellt werden, daß man eigentlich noch vor kurzer Zeit verhältnismäßig wenig über diese Fällungssysteme sagen konnte. Im allgemeinen sind die Fällungserscheinungen sehr verwickelt. Jedes Fällungssystem stellt ein teilweise eigenartiges, aber immer kompliziertes Problem dar, das systematisch gelöst werden soll. Um ein vollständiges Bild über ein solches System zu gewinnen, muß man schrittweise vorgehen und, ähnlich wie bei einem Mosaik, Stein für Stein in das Bild einbauen.

Obwohl, wie schon erwähnt, die Silberhalogenide, und damit natürlich auch das Silberbromid, günstige Eigenschaften aufweisen, sind diese – wenn auch relativ einfachen Systeme – doch noch immer recht kompliziert.

Es ist uns gelungen, ein ziemlich vollständiges Bild über das Silberbromid-Fällungssystem zu schaffen. Wir verdanken dies

1. der systematischen Untersuchung sämtlicher Fällungserscheinungen, die wir Schritt für Schritt durchgeführt haben,
2. der kinetischen Verfolgung dieser Erscheinungen, und
3. einer klaren Unterscheidung der verschiedenen Fällungserscheinungen bzw. Fällungsmaxima, die bisher oft verwechselt wurden.

Es sollen hier zuerst die Fällungsvorgänge und nachher die Koagulationserscheinungen am Silberbromid besprochen werden.

* Vortrag, gehalten im Rahmen des photographischen Kolloquiums im Photographischen Institut der ETH Zürich (Vorstand: Prof. Dr. J. EGGERT) am 30. Juni 1955. Der Inhalt des Vortrages stellt einen Teil der wissenschaftlichen Thematik des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität in Zagreb dar, die unter Leitung von Professor BOŽO TEŽAK bearbeitet wird. An der Gewinnung der experimentellen Resultate, die in diesem Artikel enthalten sind, waren auch noch folgende Mitarbeiter des Instituts beteiligt: Dr. K.F. SCHULZ, Dr. J. KRATOHVIL, Dr. J. HERAK, Dipl.-Chem. B. ČERNICKI und Frau Dipl.-Chem. S. KRATOHVIL. – Mitteilung Nr. 53 aus dem Physikalisch-chemischen Institut.

2. Fällungserscheinungen des Silberbromids

Unter den *Fällungserscheinungen* verstehen wir alle Prozesse, bei welchen heterogene Phasen aus homogenen gebildet werden. Wir sind besonders an der Bildung der Niederschläge aus Elektrolytlösungen interessiert, wobei ganz verschiedene Prozesse auftreten können, wie z. B. die *Kristallisation*, die *Koagulation* und die *Aggregation*.

Zur Charakterisierung eines Fällungssystems dienten uns die sogenannten *typischen Fällungskurven*. Diese erhält man, wenn man die Konzentration der einen Fällungskomponente konstant hält, während die Konzentration der anderen systematisch geändert wird. Solche Fällungskurven unterscheiden sich demzufolge von den VON WEIMARNschen Kurven. Aus den typischen Fällungskurven lassen sich dann auch die allgemeinen Fällungsdiagramme gewinnen, die später noch eingehend beschrieben werden.

Die erste Abbildung stellt eine solche typische Fällungskurve des Silberbromids in halbschematischer Weise dar. In der ersten Hälfte ist die Konzentration des Silbernitrats konstant (0,0002-normal), während die Konzentration der Bromwasserstoffsäure von 1,0-normal bis zur Äquivalenz mit Silbernitrat systematisch

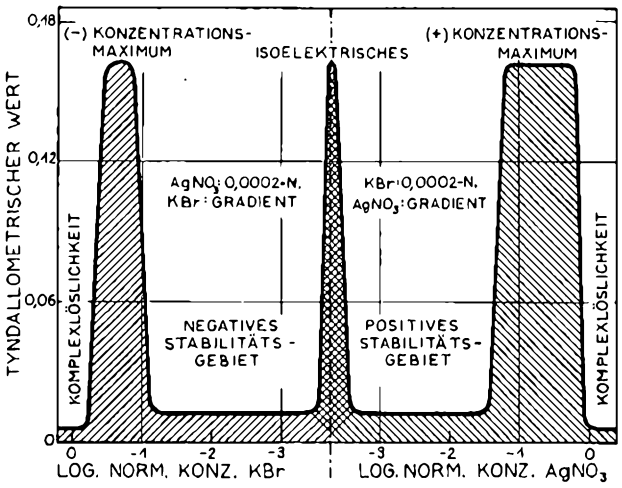


Abb. 1. Die *typische Fällungskurve* des Silberbromids für das negative und das positive Fällungsgebiet, 10 Minuten nach dem Vermischen der Fällungskomponenten. Halbschematische Darstellung. Man kann die *Konzentrationsmaxima*, das *isoelektrische Maximum*, die *Stabilitätsgebiete* und die *Komplexlöslichkeitsgebiete* klar unterscheiden. Die Konzentrationen der Fällungskomponenten sind aus der Abbildung zu entnehmen. Grünes Licht

variierte. In der zweiten Hälfte sind die Konzentrationsverhältnisse umgekehrt, so daß die ganze Kurve sowohl das negative als auch das positive Fällungsgebiet des Silberbromids einschließt. Auf der Ordinatenachse sind die Trübungswerte aufgetragen, welche mittels eines *Zeiß*schen Trübungsmessers in Verbindung mit dem *Pulfrich*-Photometer bestimmt wurden. Man kann leicht zwei ausgeprägte Maxima unterscheiden. Das erste Maximum ist das sogenannte *Konzentrationsmaximum*, während das zweite Maximum das *isoelektrische* ist[1]. Die Minima auf der Seite der hohen Konzentrationen werden durch die Komplexlöslichkeit der Silberhalogenide im Überschuß einer Fällungskomponente verursacht, während die inneren Minima (zwischen dem Konzentrations- und dem isoelektrischen Maximum) die Stabilitätsbereiche der konstitutiven Ionen aufweisen.

Wenn die Konzentration der fällungsbestimmenden Komponente niedriger wird und in der Nähe der Ionenlöslichkeitsgrenze liegt, zeigen sich Fällungsmaxima, deren Ursache in der Bildung *kristallinischer* Niederschläge zu suchen ist (Abb. 2). Diese Maxima sind anderer Natur als die obenerwähnten; sie bilden die Grenze mit dem Gebiete der Ionenlöslichkeit[2,3].

Durch systematische Prüfung typischer Fällungskurven konnten wir die Grenzen der Komplex- und Ionen-

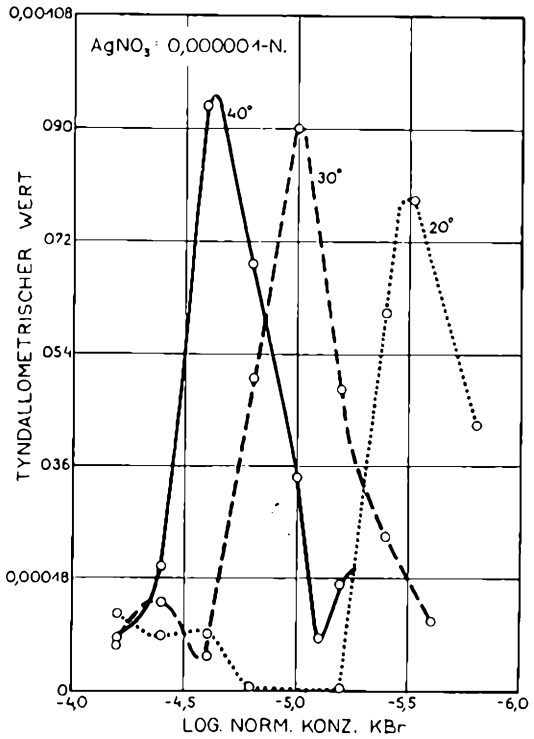


Abb. 2. Die *Kristallisationsmaxima* des Silberbromids bei 20°, 30° und 40°, 15 Minuten nach dem Vermischen der Fällungskomponenten. $AgNO_3$ 0,000001-normal, KBr Gradient

[1] B. Težak, *Arh. Kem. 19* (1947) 19. – *Arh. Kem.* (Abkürzung nach *Periodica Chimica*) = **Arhiv za kemiju.**

[2] B. Težak, *Z. physik. Chem. 192* (1943) 101; Diskussionsbemerkung in *Disc. Faraday Soc. 18* (1954) 223.

[3] G. H. Jonker und H. R. Kruyt, *Disc. Faraday Soc. 18* (1954) 170.

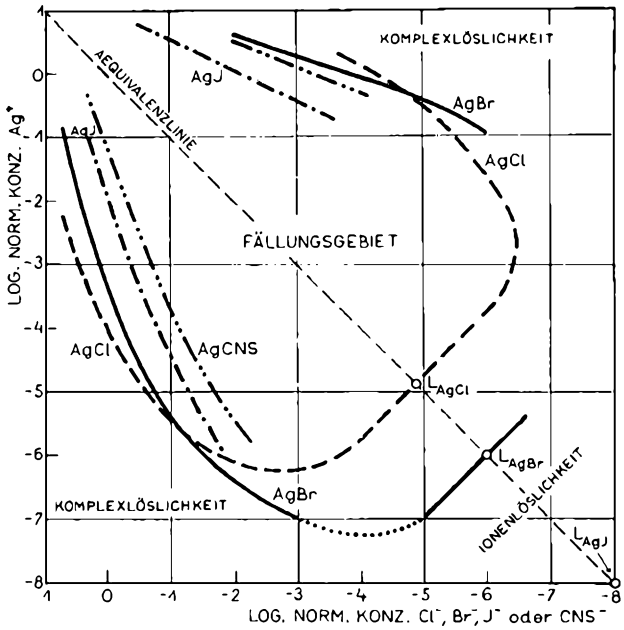


Abb. 3. Das *allgemeine Fällungsdiagramm* verschiedener Silberhalogenide. Die Löslichkeitskurven des Silberchlorids, Silberbromids, Silberjodids und Silberrhodanids

löslichkeit in weiten Konzentrationsbereichen bestimmen. Beim Silberbromid wird sogar das ganze Fällungsgebiet umfaßt. Diese Daten sind in den übersichtlichen sogenannten *allgemeinen Fällungsdiagrammen* enthalten. Abb. 3 zeigt uns solche Diagramme für das Silberbromid sowie auch für andere Silberhalogenide, sofern dieselben zurzeit bestimmt sind[4]. Aus diesen Diagrammen sind deutlich die Konzentrationsgebiete der Fällungskomponenten, bei welchen ein Niederschlag entstehen kann, ersichtlich, sowie auch die Gebiete der Komplex- und Ionenlöslichkeit. Obwohl die allgemeinen Fällungsdiagramme außerordentlich nützlich sind, fehlt ihnen aber die dritte, ebenso wichtige Achse, welche die Trübung jeder Stelle des Fällungsgebietes charakterisiert. Nur dann sind nämlich auch die verschiedenen Präzipitationsmaxima genau fixiert. Wir haben deshalb ein Modell gebaut, an dem alles, was bis jetzt gesagt wurde, klar zum Vorschein kommt (Abb. 4).

An diesem Modell können wir die Gebiete der Konzentrations-, Kristallisations- und der isoelektrischen Maxima sowie die Bereiche der Komplexlöslichkeit, der Ionenlöslichkeit und die Stabilitätsbereiche genau unterscheiden. Es ist leicht einzusehen, daß die typischen Fällungskurven durch einen mit den Achsen parallelen Schnitt erhalten werden, während die Basis des Modells durch das allgemeine Fällungsdiagramm bestimmt ist.

Auf diese Weise ist es gelungen, für Silberbromid das allgemeine Bild eines Fällungssystems in Wasser zu schaffen. Es soll erwähnt werden, daß einzelne Teile der Komplexlöslichkeitskurve sowie der Ionenlöslich-

[4] V. B. Vouk, J. Kratohvil und B. Težak, *Arh. Kem. 25* (1953) 219; J. Kratohvil, B. Težak und V. B. Vouk, *Arh. Kem. 26* (1954) 191.

keitskurve schon öfter von mehreren Autoren und mit verschiedenen Arbeitsmethoden bestimmt wurden[5–7].

Bei uns wurde eine einfache graphische Methode entwickelt, die es ermöglicht, die Zusammensetzung der Komplexlösung sowie die Stabilitätskonstanten der anwesenden Komplexionen aus dem allgemeinen Fällungsdiagramm zu berechnen. Die Einzelheiten über dieses Verfahren sind unlängst veröffentlicht worden[1].

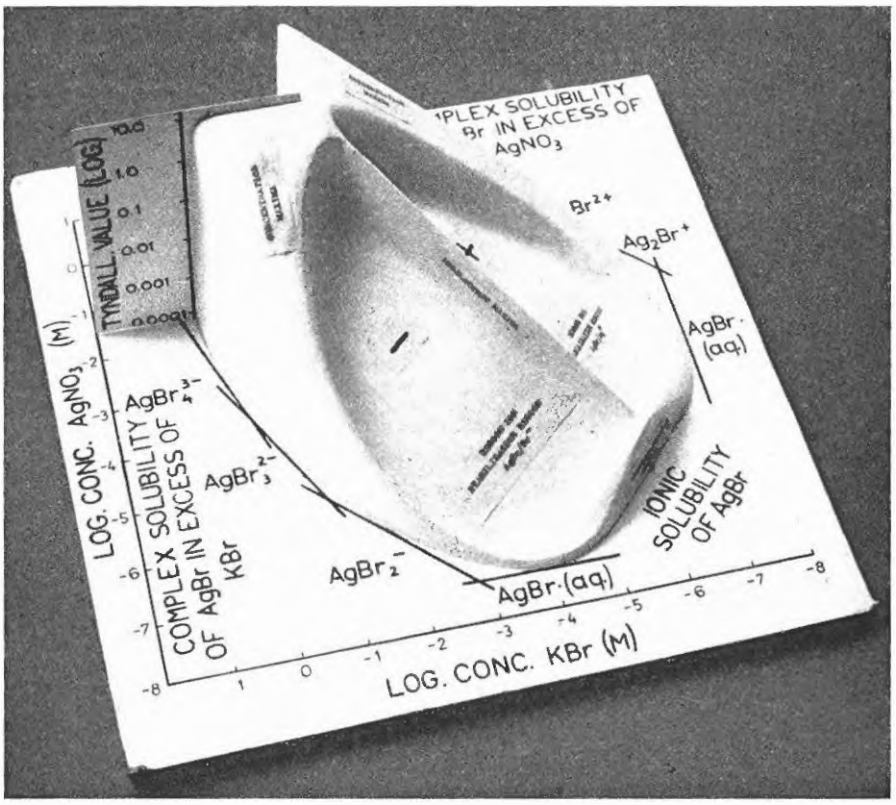


Abb. 4. Dreidimensionales Modell der Fällungserscheinungen beim System Silbernitrat-Kaliumbromid in wässeriger Lösung bei 20°, 10 Minuten nach dem Vermischen der Fällungskomponenten. *X*-Achse: Log. Konz. des KBr (in Normalitäten); *Y*-Achse: Log. Konz. des $AgNO_3$ (in Normalitäten); *Z*-Achse: Tyndallometrische Werte (logarithmisch)

Weiter haben wir die allgemeinen Fällungsdiagramme, besonders die Komplexlöslichkeitskurven, in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt[8]. Aus den ermittelten Daten kann ganz allgemein geschlossen werden, daß die *Komplexlöslichkeit wächst*, wenn die *Dielektrizitätskonstante* des Mediums *kleiner* wird. Die Löslichkeitskurven des AgBr in verschiedenen Lösungsmitteln, die hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung homologe Reihen bilden (z. B. Alkohole), fallen bei gleicher Dielektrizitätskonstante sehr gut zusammen. Für Lösungsmittel, die chemisch nicht verwandt sind, weisen diese Kurven auch bei gleichen Dielektrizitätskonstanten abweichende Gänge auf[8].

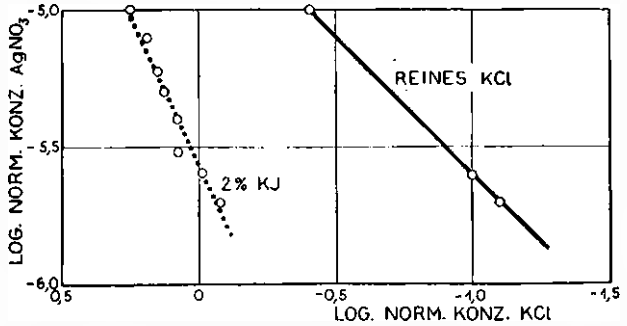


Abb. 5. Die Verschiebung der Komplexlöslichkeitskurve des Silberchlorids, wenn der Chlorid-Fällungskomponente kleine Mengen von Kaliumjodid (2 %) zugegeben werden

Sehr interessant sind die Komplexlöslichkeitskurven, wenn die feste Substanz aus *Gemischen* von Silberhalogeniden besteht. Abb. 5 zeigt so ein Beispiel, wo Teile der Löslichkeitskurven dargestellt sind. Man kann leicht erkennen, daß hier die entscheidende Rolle der schwerer löslichen Silberhalogenidkomponente zukommt. Schon kleine Zusätze von Jodid zu Silberchlorid oder Silberbromid verschieben stark die Komplexlöslichkeitskurven der letzteren. Wenn diese Resultate auf die Silberjodidkonzentration umgerechnet werden, liegt die Löslichkeitskurve näher der Jodidkurve als der Chloridkurve, obwohl Chlorid in einem außerordentlich großen Überschuß im Fällungssystem anwesend ist[9].

3. Koagulationserscheinungen des Silberbromids

Nun wollen wir zur Beschreibung der Koagulationserscheinungen am Silberbromid übergehen. Unter *Koagulation* versteht man, wie bekannt, die Vereinigung der Primärpartikel zu sekundären Aggregaten. Die Koagulation der lyophoben Kolloide wird am besten durch einen Zusatz von Neutralelektrolyten verursacht.

Der Koagulationsvorgang ist schon seit Jahrzehnten Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Einerseits ist die Koagulation ein Prozeß, der in der Natur sehr oft vorkommt, und andererseits spielt die Koagulation in vielen technologischen Vorgängen eine bedeutende Rolle. Wir möchten betonen, was heute schon außer Zweifel steht, daß bei jeder Niederschlagsbil-

[5] H. Chateau und J. Pouradier, *Sci. Ind. Photogr. 24* (1953) 129.
[6] E. Berne und I. Leden, *Z. Naturforsch. 8a* (1953) 719.
[7] J. A. Gledhill und G. McP. Malan, *Trans. Faraday Soc. 50* (1954) 126.
[8] J. Kratohvil und B. Težak, *Arh. Kem. 26* (1954) 243.
[9] B. Černicki, Diplomarbeit, Zagreb 1954.

dung die kolloide Stufe als eine der Vorstufen gebildet werden muß.

Obwohl über die Koagulation sehr viel experimentell und theoretisch gearbeitet wurde, ist der Mechanismus dieses Prozesses noch immer nicht ganz abgeklärt. Die Koagulation ist an sich sehr kompliziert, außerdem fehlte es an systematischen Untersuchungen, die hier besonders wichtig sind. Weiterhin waren die untersuchten Sole oft ungenügend definiert. Besonders bei der Elektrolytkoagulation der lyophoben Kolloide wurde das Beurteilungskriterium der Koagulationskonzentration willkürlich gewählt und fiel daher bei einzelnen Forschern verschieden aus.

Wir haben den Koagulationsprozeß systematisch kinetisch untersucht, wobei uns die Silberhalogenide als Versuchssubstanzen dienten. Diese Salze – vornehmlich das Silberjodid und das Silberbromid – eignen sich außerordentlich gut für diesen Zweck. Es können ohne Schwierigkeit stabile Sole, sowohl positive als auch negative, gebildet werden. Die Solteilchen haben eine gut ausgeprägte ionenkristallinische Struktur, so daß man eine direkte Reaktion mit den Ionen der Elektrolytlösung voraussetzen kann. Die Oberfläche der Solteilchen ist, wenigstens teilweise, definiert; ihre Ladungsgröße ist angenähert festgestellt worden, und die Ladungsdichte ist bestimmbar[10]. Die Silberhalogenide sind deswegen auch in der neueren Zeit oft als Versuchsmaterial gewählt worden. Wir möchten hier besonders die Untersuchungen der holländischen Schule von KRUYT und seinen Mitarbeitern in Utrecht erwähnen, dann die Arbeiten von LANGE, KOLTHOFF, BASIŃSKI sowie die vielen einzelnen, die hier nicht aufgezählt werden können.

3.1. Versuchsmethode

Wir untersuchten die Elektrolytkoagulation der lyophoben Sole *in statu nascendi*. Das soll bedeuten: von dem Moment des Vermischens der Fällungskomponenten an bis zur vollständigen Sedimentation; man könnte also sagen: von der Geburt bis zum Tode des betrachteten Fällungssystems.

Es wird die Trübung einzelner Systeme gemessen und die Trübungsänderung in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Den Trübungswert berechneten wir aus der Intensität des gestreuten Lichtes[11]. Durch den zugesetzten Neutralelektrolyten wird die Geschwindigkeit der Trübungsänderung beeinflußt. Abb. 6 stellt ein *Zeit-Tyndallogramm* dar, in dem eine Kurvenschar enthalten ist. Jede Kurve entspricht einer anderen Konzentration des zugesetzten Lanthannitrats, während die Konzentrationen der Fällungskomponenten immer die gleichen blieben. Da wir in diesem Beispiel das Bromidion im Überschuß haben, ist das gebildete Sol negativ, und als Gegenion wirkt das Lanthanion.

[10] A. BASIŃSKI, *Rec. Trav. Chim. 60* (1941) 267; I. M. KOLTHOFF und A. S. O'BRIEN, *J. Amer. Chem. Soc. 61* (1939) 3409.

[11] Die Versuchstechnik ist eingehend beschrieben in der Arbeit: B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ und K. SCHULZ, *J. Physic. Colloid Chem. 55* (1951) 1558.

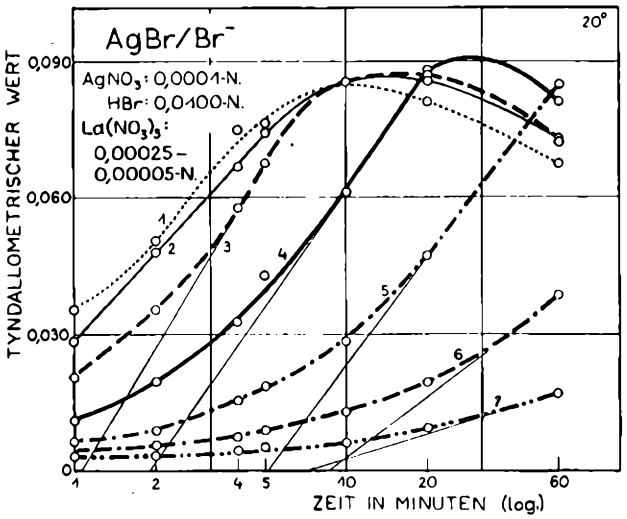


Abb. 6. Zeit-Tyndallogramme. Zeitliche Trübungsänderungen der Systeme $AgNO_3$–HBr–$La(NO_3)_3$. Konzentrationen: $AgNO_3$ 0,0001-normal, HBr 0,0100-normal, $La(NO_3)_3$: (1) 0,00025-, (2) 0,00020-, (3) 0,00015-, (4) 0,00012-, (5) 0,00010-, (6) 0,00008- und (7) 0,00005-normal. Temperatur 20°. Grünes Licht

Die Trübung haben wir immer in drei Spektralgebieten gemessen, so daß die *tyndallometrischen Dispersitätsquotienten* berechnet werden konnten. Wie TEŽAK vor ungefähr zwanzig Jahren gezeigt hat, kann aus diesen Werten die annähernde Teilchengröße bestimmt werden[12]. Dieselbe Methode hat unlängst auch EVVA zur Bestimmung der Teilchengröße der Silberhalogenide im Gelatinemedium angewendet[13]. Wir haben von dieser Methode Gebrauch gemacht und immer festgestellt, daß die untersuchten Systeme ausgesprochen kolloidal sind[11].

Die Zeit-Tyndallogramme haben wir analysiert, indem wir nach der Zeit suchten, in der sich die größten Trübungsunterschiede in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten zeigen, wo also die Fällungsgeschwindigkeit die größte Änderung erfährt. Diese Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit kommt in Abb. 7 klar zum Ausdruck. Sie wird erhalten, wenn die *kritischen Zeiten*, die aus den Zeit-Tyndallogrammen entnommen sind, logarithmisch in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten Neutralelektrolyten aufgetragen werden. Eine solche Darstellungsweise ermöglicht das Bestimmen der charakteristischen kritischen Koagulationszeit für ein Fällungssystem sowie das direkte Ablesen der kritischen Koagulationskonzentration (vgl. die gestrichelten Linien). Aus vielen kinetischen Analysen ging hervor, daß die charakteristische kritische Zeit für das Silberbromid 10 Minuten beträgt. – Wenn die kritische Zeit bekannt ist, kann die Koagulationskonzentration aus den sogenannten *Koagulationskurven* oder *Konzentrations-Tyndallogrammen* ermittelt werden. Diese Kurven erhält man, wenn die Trübungen während einer gewissen Zeit in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten

[12] B. TEŽAK, *Kolloid-Z. 74* (1936) 16; *Z. physik. Chem. A 175* (1935) 219, *A 190* (1942) 257.

[13] F. EVVA, *Z. wiss. Photogr. 47* (1952) 39.

Elektrolyten aufgetragen werden. Die richtige Koagulationskonzentration wird durch die Extrapolation auf den Nullwert der Trübung erhalten, wenn die Tangente an den Kurventeil der größten Geschwindigkeitsänderung der 10-Minuten-Koagulationskurve gelegt wird.

Auf diese Weise gelangten wir zu einer objektiven Methode, die es ermöglicht hat, viele Koagulationserscheinungen zu untersuchen und zu vergleichen und somit eine bessere Einsicht in das komplizierte Wesen des Koagulationsmechanismus zu gewinnen. Die wichtigsten Resultate werden hier gezeigt und erläutert[11].

3.2. *Schulze-Hardysche Regel*

Es ist bekannt, daß die grundlegende Regel der Elektrolytkoagulation der lyophoben Kolloide die SCHULZE-HARDYsche Regel ist, die qualitativ aussagt, daß die Koagulationswirkung des Gegenions stark von seiner Wertigkeit abhängig ist. Je *höher* die Valenz, desto *stärker* ist die Wirkung, und entsprechend ist die Koagulationskonzentration *niedriger*. Abb. 8 stellt die Koagulationskurven für Nitrate und Sulfate der ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Kationen (das AgBr-Sol ist negativ) dar. Die Konzentrationsunterschiede der Koagulationswerte

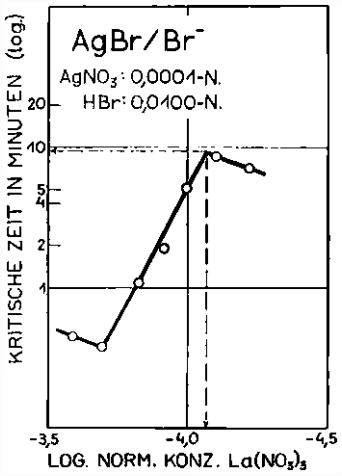


Abb. 7. Graphische Darstellung der Beziehung zwischen der kritischen Zeit und der Konzentration des zugesetzten Lanthannitrats. Die kritische Zeit ist durch die Extrapolation auf den Nullwert der Trübung der Tangenten erhalten, die an die Kurven der Zeit-Tyndallogramme der Abb. 6 gezogen sind

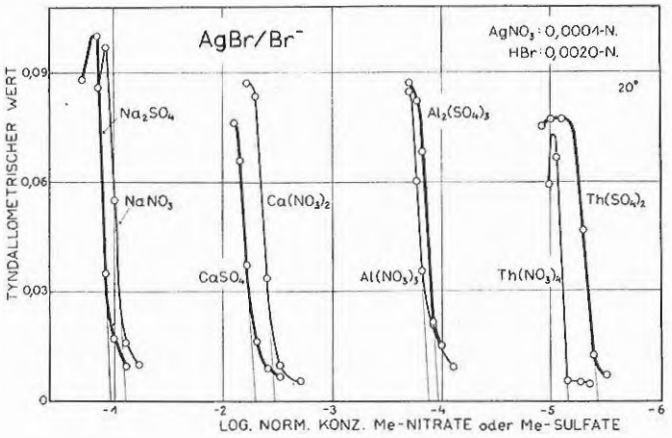


Abb. 8. Koagulationskurven der 1-1-, 1-2-, 2-1-, 2-2-, 3-1-, 3-2-, 4-1- und 4-2-Neutralelektrolyte. 10-Minuten-Konzentrations-Tyndallogramme der Systeme: $AgNO_3$ (0,0001-normal) – HBr (0,0020-normal) – Neutralelektrolyt (Gradient). Die kritische Koagulationskonzentration erhält man durch die Extrapolation der Tangente auf den Nullwert der Trübung

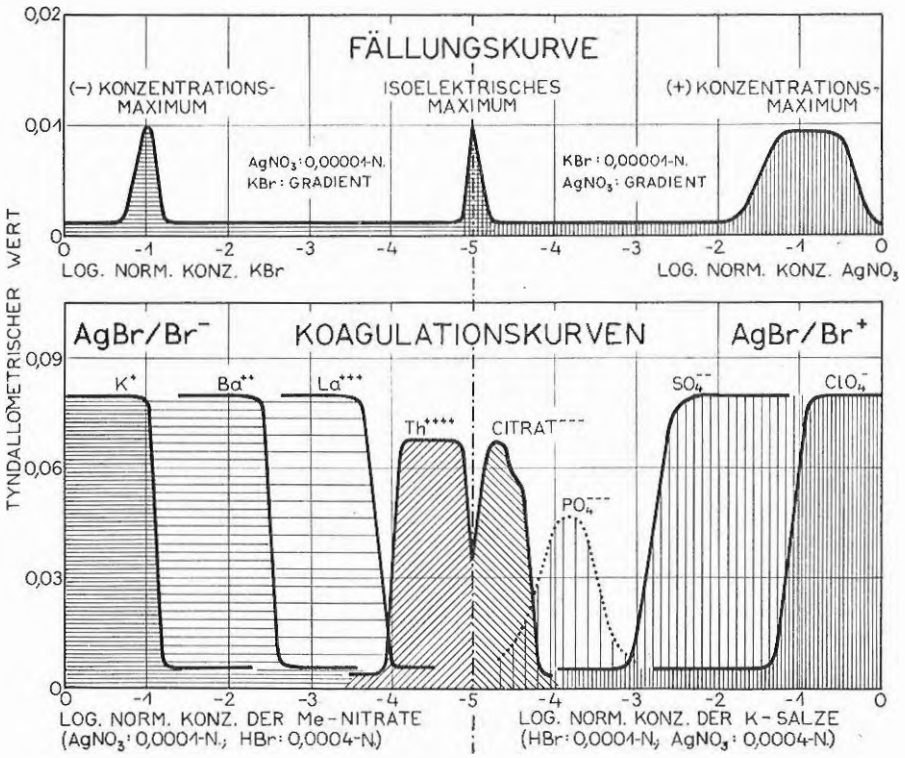


Abb. 9. Schematische Darstellung der *typischen Fällungskurve* (oben) und der *Koagulationskurven* (unten) des Silberbromids

[11] B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ, K. SCHULZ, M. MIRNIK, J. HEBAK, V. B. VOUK, M. SLUNJSKI, S. BARIĆ, J. KRATOHVIL und T. PALMAR, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 301; B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ und K. SCHULZ, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 1602, 1605; E. MATIJEVIĆ und B. TEŽAK, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 951.

sind erheblich, besonders wenn man bedenkt, daß die Konzentrationen des neutralen Elektrolyten im logarithmischen Maßstab auf der Abszisse aufgetragen sind.

Um dies klar darzustellen, dient uns Abb. 9. Aus der oberen Fällungskurve (die mit der Abb. 1 identisch ist) kann man die Stabilitätsgebiete innerhalb des ganzen Fällungsbereiches genau unterscheiden. Gerade Systeme dieser Stabilitätsgebiete können durch Elektrolyte koaguliert werden. Man wählt geeignete Konzentrationsverhältnisse der Fällungskomponenten im Stabilitätsgebiet und setzt einen Neutralelektrolyten zu. Die Koagulationskurven, die erhalten werden, sind im unteren Teil für negative und positive Sole schematisch dargestellt. Der Einfluß der Wertigkeit der Gegenionen ist sehr ausgesprochen.

Ein schönes Beispiel für den Einfluß der Valenz bzw. des Assoziationszustandes der Gegenionen zeigen die Koagulationswerte des Citrations an positiven AgBr-Solen in Abhängigkeit vom *p*H. Die Koagulationswerte liegen um so höher, je kleiner die *p*H-Werte sind[14].

3.3. *Einfluß der Größe des Gegenions*

Wenn die Koagulationsexperimente mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden, kann man binnen einer Wertigkeitsgruppe verschiedener Gegenionen unterschiedliche Koagulationswerte feststellen[15]. Wenn auch diese Unterschiede nicht groß sind, zeigt sich jedoch eindeutig, daß je *größer* die Gegenionen sind, desto *kleiner* ist ihr Koagulationswert. Einige Beispiele unserer Resultate haben wir schon veröffentlicht[14,15,16,31]. Daß der Effekt der Ionengröße nicht als zufällig angesehen werden darf, zeigen viele Messungen, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt wurden. So z. B. sind die Koagulationswerte vieler Kationen und Anionen in Abhängigkeit von der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen (der überschüssigen Fällungskomponente) bestimmt worden, und die Unterschiede blieben in weiten Bereichen erhalten. Wir konnten feststellen, daß zwischen den *kristallographischen Radien* der Gegenionen und den ermittelten *Koagulationskonzentrationen* eine *lineare* Beziehung besteht (Abb. 10)[16]

3.4. *Effekt der Solkonzentration und der Konzentration des potentialbestimmenden Ions*

Der Koagulationswert hängt außer der Größe der Gegenionen in einem bestimmten Lösungsmittel auch noch von der Solkonzentration und von der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen ab[17].

[15] Wo. Ostwald, *Kolloid-Z. 85* (1938) 34. B. Težak, *Z. physik. Chem. A 191* (1942) 270; B. Težak und E. Matijević, *Arh. Kem. 19* (1947) 29. H. Basińska, *Roczniki Chem. 23* (1949) 380.

[16] B. Težak, E. Matijević und K. F. Schulz, *J. Physic. Chem. 59* (1955) 769.

[17] B. Težak, E. Matijević und K. Schulz, *J. Physic. Colloid Chem. 55* (1951) 1567.

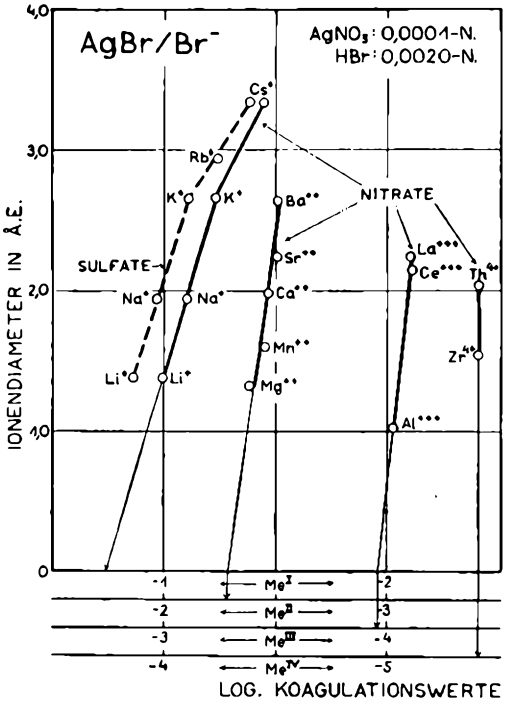


Abb. 10. Die Beziehung zwischen den *kristallographischen Radiusgrößen* der Gegenionen und ihrer *Koagulationswerte* für das negative Silberbromid-Sol *in statu nascendi*

Eine übersichtliche Darstellung des Einflusses der Konzentration des potentialbestimmenden Ions für verschiedenwertige Gegenionen gibt Abb. 11. In dieser Ab-

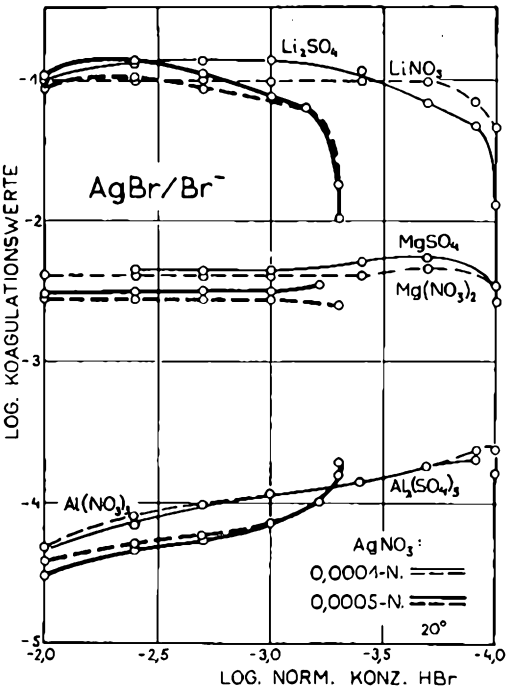


Abb. 11. Einfluß der *Konzentration des potentialbestimmenden Ions* und der *Solkonzentration* auf die Koagulationswerte des Lithium-, Magnesium- und Aluminium-Nitrats und -Sulfats am Silberbromid-Sol *in statu nascendi*. Die Koagulationswerte sind den 10-Minuten-Tyndallogrammen entnommen

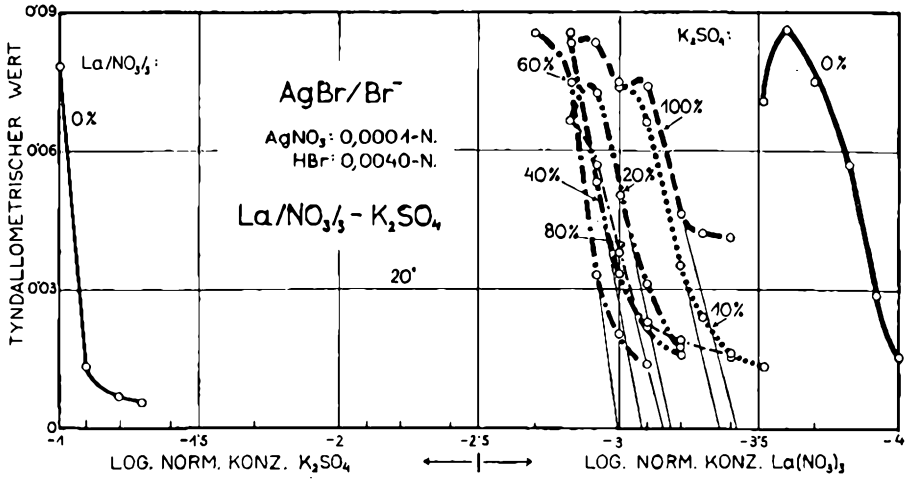


Abb. 12. Einfluß der *Ionenpaare* auf die Koagulation des AgBr-Sols *in statu nascendi*. Links ist die Koagulationskurve des reinen Kaliumsulfats und rechts die des reinen Lanthannitrats. Dazwischen sind die Koagulationskurven des Lanthannitrats, wenn Kaliumsulfat in angeführten Prozenten seiner Koagulationskonzentration zugesetzt wird

bildung sind die Koagulationswerte für das Lithium-, Magnesium- und Aluminiumion eingetragen, und zwar, wenn Nitrate und Sulfate dieser Metalle verwendet wurden. Es ist ersichtlich, daß das Lithium- und das Aluminiumion entgegengesetzte Kurvengänge aufweisen, während die Koagulationswerte des Magnesiums von der Konzentration des Bromions unabhängig sind. Gleiche Effekte haben wir auch mit anderen Gegenionen erhalten.

Aus Abb. 11 geht auch hervor, daß der Einfluß der Solkonzentration nicht sehr groß ist. Es ist jedoch leicht einzusehen, daß bei allen Gegenionen der Koagulationswert um so höher liegt, je kleiner die Solkonzentration gewählt wird. Dies steht nicht in Einklang mit der bekannten BURTON-BISHOPschen Regel[18], die übrigens schon oft zu experimentellen Widersprüchen geführt hat[19].

3.5. Effekte der gemischten Systeme

Wir wollen nun auf das Verhalten gemischter Systeme bei der Koagulation näher eingehen und denken hier an die Koagulationseffekte der *Gemische von Elektrolyten* und *Lösungsmitteln* sowie an die Effekte der Niederschläge, die aus *Gemischen von Silberhalogeniden* zusammengestellt sind[20].

Wenn die Koagulation durch *Ionenpaare* verursacht wird, können sich ganz eigenartige Effekte zeigen. Im einfachsten Falle verhalten sich Elektrolytpaare vollkommen additiv, d. h. der Koagulationswert des Gemisches ist gleich der Summe der Koagulationswerte der einzelnen Gegenionen, ausgedrückt in Prozenten. Nicht selten aber wird man viel mehr oder weniger des einen Gegenions benötigen, als es die *Additivität* verlangt, wenn das andere Gegenion in einem gewissen Prozentanteil seiner kritischen Koagulationskonzentration zugesetzt wird. In Fällen, wo eine viel größere Konzentration der ersteren Elektrolyte für die Koagulation nötig ist, sprechen wir von der *Superadditivität* oder sogar von dem *Ionenantagonismus*. Im entgegengesetzten Falle haben wir die sogenannte *Sensibilisation*[21].

Als Beispiel diene Abb. 12. Ganz links ist die Koagulationskurve des reinen Kaliumsulfats, ganz rechts die des reinen Lanthannitrats. Andere Koagulationskurven entsprechen dem Lanthannitrat, wenn Kaliumsulfat zu-

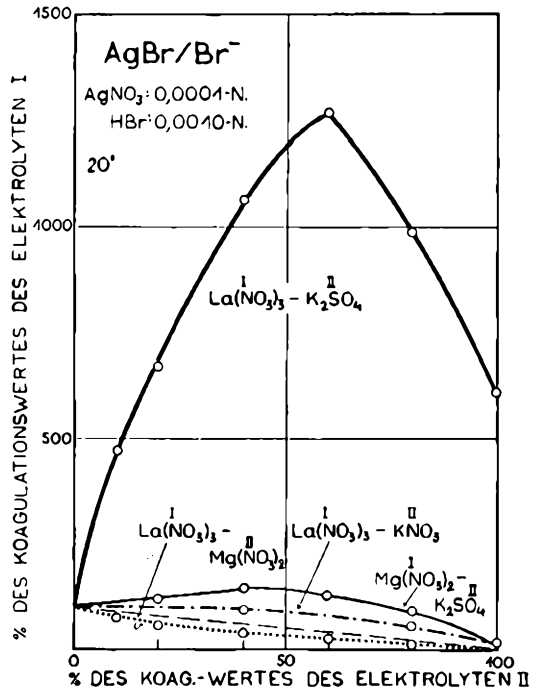


Abb. 13. Effekte der Gemische von Neutralelektrolyten auf die Koagulation des negativen Silberbromid-Sols *in statu nascendi*. In der Abbildung sind die ermittelten Koagulationswerte des Elektrolyten I angeführt (ausgedrückt in % der Koagulationskonzentration des reinen Elektrolyten), wenn Elektrolyt II in angegebenen Prozenten seiner Koagulationskonzentration zugesetzt wird. Verschiedene Ionenpaare weisen entweder die *Sensibilisation* oder die *Superadditivität* bzw. den *Ionenantagonismus* auf.

[18] E. F. BURTON und E. BISHOP, *J. Physic. Chem. 24* (1920) 701.

[19] R. C. JUDD und C. H. SORUM, *J. Amer. Chem. Soc. 52* (1930) 2598; WO. OSTWALD, *Kolloid-Z. 80* (1937) 304; H. R. KRUYT und M. A. M. KLOMPÉ, *Kolloid-Beih. 54* (1943) 484; B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ und B. TEŽAK, *J. Physic. Colloid Chem. 55* (1951) 1567.

[20] B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ, K. SCHULZ, J. KRATOHVIL, R. WOLF und B. ČERNICKI, *J. Colloid Sci.*, Suppl. 1 (1954) 118.

[21] WO. OSTWALD und K. HOFFMANN, *Kolloid-Z. 80* (1937) 186.

gesetzt wird. Die angeführten Prozente beziehen sich auf den Koagulationswert, der sich aus der ersten Kurve ermitteln läßt. Es ist offensichtlich, daß mehr Lanthannitrat nötig ist, wenn Kaliumsulfat zugesetzt wird, als wenn dasselbe System mit Lanthannitrat ohne Zusatz von Kaliumsulfat koaguliert wird. Hier handelt es sich also um einen antagonistischen Effekt. Wir haben solche Untersuchungen eingehend durchgeführt, und die nächste Abbildung (Abb. 13) zeigt in übersichtlicher Weise einen Teil der Resultate. Man sieht, daß verschiedene Ionenpaare auch verschiedene Effekte verursachen. Auf der Abszisse sind die Zusätze des einen Elektrolyten, ausgedrückt in Prozenten seines Koagulationswertes, aufgetragen, während auf der Ordinate die experimentell ermittelten Koagulationswerte des zweiten Elektrolyten gegeben sind, die auch in Prozenten, bezogen auf den Wert des reinen betreffenden Elektrolyten, berechnet sind. Die Koagulationseffekte der Ionenpaare sind noch immer nicht vollkommen aufgeklärt. Es scheint jedoch, daß die entscheidende Rolle dem physikalisch-chemischen Zustand der elektrolytischen Lösung zukommt, wobei die Nebenionen einen wichtigen Einfluß haben.

Wenn die Elektrolytkoagulation in verschiedenen *Lösungsmitteln* durchgeführt wird, tritt der Einfluß der

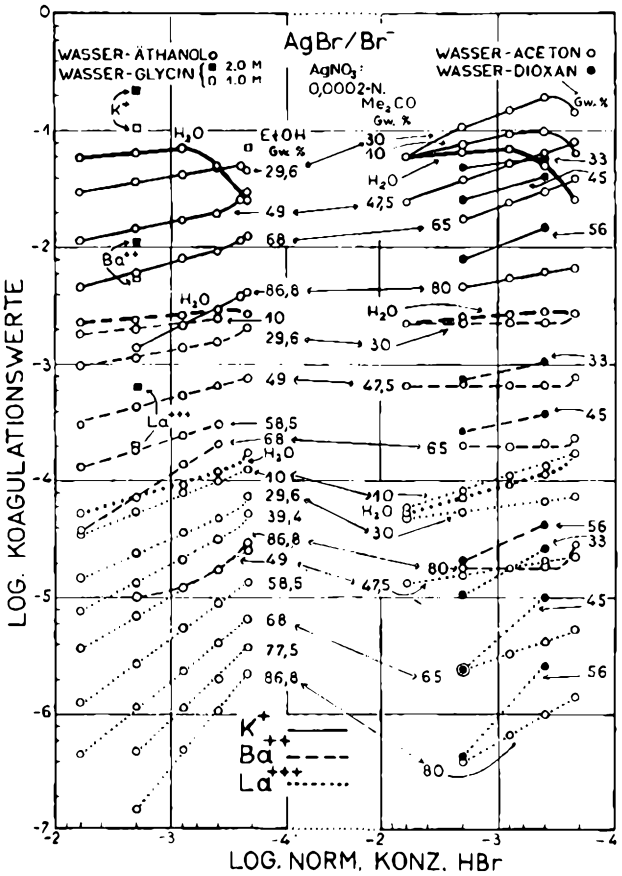


Abb. 14. Übersichtsdiagramm der Koagulationswerte des Kalium-, Barium- und Lanthan-Nitrats am Silberbromid-Sol in verschiedenen Wasser-Äthanol-, Wasser-Aceton-, Wasser-Dioxan- und Wasser-Glycin-Gemischen für verschiedene Konzentrationen des potentialbestimmenden Ions (Br^-). Die isodielektrischen Gemische sind mit den doppelten Pfeilen verbunden

Dielektrizitätskonstante deutlich hervor. Je *kleiner* die Dielektrizitätskonstante ist, desto *niedriger* sind die Koagulationskonzentrationen[22]. Man kann dies aus Abb. 14 ersehen, in der die Koagulationswerte des Kalium-, Barium- und Lanthannitrats für verschiedene Konzentrationen des potentialbestimmenden Ions in Wasser-Äthanol-, Wasser-Aceton-, Wasser-Dioxan- und Wasser-Glycin-Gemischen aufgetragen sind. Es ist wichtig, hervorzuheben, daß in den Glycin-Lösungen die Koagulationswerte höher liegen als in Wasser, was aber verständlich ist, da solche Lösungen auch eine höhere Dielektrizitätskonstante besitzen.

Die Dielektrizitätskonstante ist der wichtigste, jedoch nicht der einzige Faktor, der auf die Koagulation in organischen Lösungsmitteln Einfluß nimmt. Ähnlich, wie wir schon bei den Komplexlöslichkeitskurven in gemischten Lösungsmitteln erwähnt haben, verhalten sich isodielektrische Gemische von verschiedenen Lösungsmitteln nur dann gleich, wenn sie auch chemisch verwandt sind. Der Übersichtsdarstellung (Abb. 14) ist leicht zu entnehmen, daß sich die Koagulationswerte in isodielektrisch ausgesuchten Gemischen voneinander unterscheiden.

Den Einfluß des Lösungsmittels auf die Koagulation der Silberhalogenide hat in der letzten Zeit auch MACKOR ausführlich bearbeitet[23]. Seine Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit den unsrigen. Er versuchte die Ergebnisse im Lichte der VERWEY-OVERBEEKschen Theorie zu erklären, was ihm aber unseres Erachtens nicht vollkommen gelungen ist.

Es ist von besonderem Interesse, festzustellen, wie sich die Fällungsprozesse abspielen, wenn der Niederschlag *zusammengesetzter Natur* ist oder wenn die Bildung des Sols *in statu nascendi* in einem Medium erfolgt, in dem die Möglichkeit der Adsorption *verschiedener potentialbestimmender Ionen* besteht. Wir werden hier zeigen, wie sich Gemische von Kaliumbromid und Kaliumjodid verhalten, wenn sie mit Silbernitrat reagieren. Abb. 15 stellt eine Schar von Fällungskurven von Silberbromid dar, das in Gegenwart gewisser Mengen von Kaliumjodid entstanden ist. Der Zusatz von KJ beträgt in diesen Versuchen nicht mehr als 2 Mol-%. Man sieht, daß sich neue Maxima entfalten, die nichts anderes als *isoelektrische* Maxima des viel schwerer löslichen Silberjodids sind und welche sich im Stabilitätsgebiet des Silberbromids entwickelt haben. Es ist wichtig, zu bemerken, daß diese isoelektrischen AgJ-Maxima ungestört vom großen Überschuß der Bromionen entstehen.

Wenn Silberhalogenid-Sole, die mit Gemischen von Kaliumhalogeniden hergestellt waren, koaguliert werden, zeigen sich ganz bestimmte Effekte. So verschieben z. B. kleine Anteile von Kaliumjodid im Gemisch KBr + KJ die Koagulationskurven stark in der Rich-

[22] J. KRATOHVIL und B. TEŽAK, *Arh. Kem. 27* (1955) 73.
[23] E. L. MACKOR, *Rec. Trav. Chim. 70* (1951) 457, 663, 747, 763, 841.

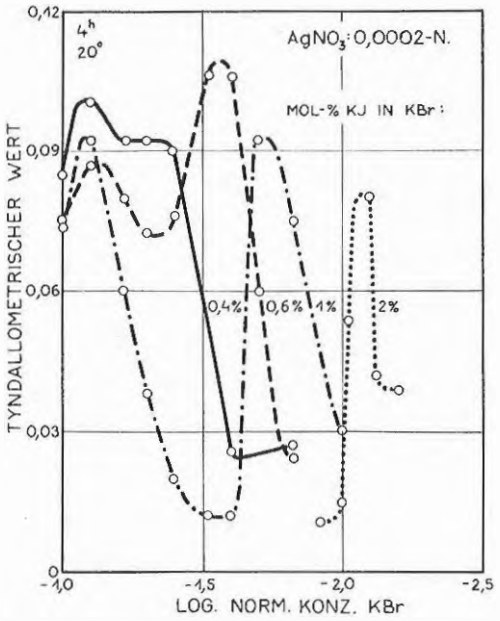


Abb. 15. Typische Fällungskurven des Silberbromids in Anwesenheit von kleinen Mengen Jodid (Kaliumjodid wurde der Kaliumbromid-Fällungskomponente zugesetzt). Vollkommen unabhängig entwickeln sich die *isoelektrischen* Silberjodid-Maxima

tung des reinen Silberjodids. Der große Einfluß der schwerer löslichen Komponente kommt immer zum Vorschein. Umgekehrt sind die Effekte unbedeutend, wenn eine Fällungskomponente zugesetzt wird, mit der leichter löslicher Niederschlag entsteht[20].

3.6. *Einfluß der Polyelektrolyte, besonders der Gelatine*

Die Fällungserscheinungen der Silberhalogenide in der *Gelatine* mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung photographischer Emulsionen haben in der letzten Zeit eingehend Ammann und Evva[24] bearbeitet.

Wir haben den Einfluß der Gelatine sowie auch anderer Polyelektrolyte auf die Fällungserscheinungen des Silberbromids in mehreren Richtungen untersucht. Es soll zugleich hervorgehoben werden, daß wir dabei – besonders bei der Erforschung des Gelatineeinflusses auf die Koagulationserscheinungen – mit verhältnismäßig *niedrigen* Gelatinekonzentrationen gearbeitet haben. In einigen Fällen haben wir gerade der Wirkung außerordentlich kleiner Gelatinekonzentrationen die größte Aufmerksamkeit gewidmet. Unsere Untersuchungen verliefen hauptsächlich in drei Richtungen. Wir prüften

1. den Einfluß der Gelatine auf die typische Fällungskurve,
2. den Einfluß der Gelatine auf die Koagulationserscheinungen und
3. die gegenseitige Einwirkung der Gelatine und der Silberhalogenid-Sole.

[24] H. Ammann-Brass, *Kolloid-Z. 110* (1948) 105, 161; *Science Ind. Photogr.* [2] *19* (1948) 401; [2] *20* (1949) 441. – F. Evva, *Z. wiss. Photogr. 47* (1952) 39, 84; *Kolloid-Z. 133* (1953) 79, *135* (1954) 136.

Wir konnten interessante Tatsachen feststellen. Es hat sich ergeben, daß niedrige Zugaben der Gelatine (etwa 0,5 bis 1%) zur Differenzierung der *Kristallisations-* und *Koagulationsprozesse* gebraucht werden können. So bleibt, z. B. das isoelektrische Maximum *unverändert*, wenn Gelatine zugegeben wird, während das Koagulationsmaximum *verschwindet*[14, 25]. Bei noch niedrigerer Konzentration von Gelatine zeigen sich wieder die Koagulationsmaxima, jedoch stark verschoben zu den entsprechenden Koagulationskurven in reiner wässeriger Lösung[26].

Wenn der Einfluß des Konzentrationsgradienten eines Polyelektrolyten auf das Silberbromid-Sol von konstanter Konzentration geprüft wird, entfalten sich charakteristische Maxima, die uns Abb. 16 wiedergibt. Es handelt sich um eine Einwirkung negativer (und neutraler) Polyelektrolyte auf positives AgBr-Sol. Auch umgekehrt werden analoge Effekte erhalten. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hier um die gegenseitige Koagulation lyophober und lyophiler Sole[27].

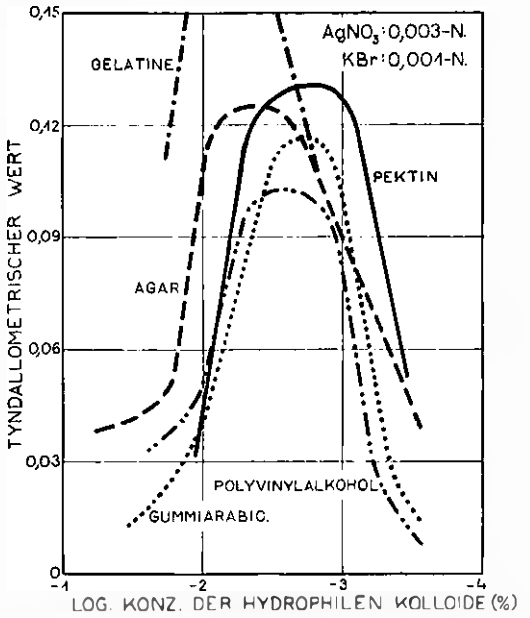


Abb. 16. Fällungsmaxima, die durch die Einwirkung verschiedener *Polyelektrolyte* auf das *positive* Silberbromid-Sol *in statu nascendi* entstanden sind. Konzentrationen: $AgNO_3$ 0,0030-normal, KBr 0,0010-normal. Die Konzentrationen der hydrophilen Kolloide sind in Gewichtsprozenten ausgedrückt

4. Koagulationsmechanismus

Nun stellt sich die Frage, wie man so viele und so verschiedene Erscheinungen, besonders diejenigen, welche mit dem Koagulationsprozeß verbunden sind, erklären kann.

Wir möchten zugleich daran erinnern, daß schon viele Theorien aufgestellt wurden, die meisten aber verworfen

[25] B. Težak und S. Kratohvil-Babić, *Arh. Kem. 24* (1952) 67.
[26] B. Težak und S. Kratohvil, *J. Polymer Sci. 12* (1954) 221.
[27] B. Težak, Diskussionsbemerkung, *Disc. Faraday Soc. 18* (1954) 367.

werden mußten. Keine von ihnen vermochte nämlich die vielen und komplexen Erscheinungen, die die Elektrolytkoagulation der lyophoben Kolloide verursachen und begleiten, in zufriedenstellender Weise zu erklären. Wir werden diese Theorien hier auch nicht besprechen. Zwei dürfen jedoch nicht unerwähnt bleiben, und zwar die *Aktivitätskoeffiziententheorie* von WOLFGANG OSTWALD[28] und die DERJAGUIN-VERWEY-OVERBEEKsche *Theorie der Stabilität lyophober Kolloide*[29].

Wir sind der Ansicht, daß die erstere bei weitem nicht die ihr gebührende Beachtung in der Kolloidwissenschaft fand, während die zweite großes Aufsehen erregt hat.

Obwohl sich an der OSTWALDschen Theorie manches beanstanden läßt[30], stellt sie doch einen Wendepunkt in der gesamten Betrachtung der Koagulationsfrage dar. Dabei stützte sich diese Theorie auf gut fundierte experimentelle Ergebnisse. Die DERJAGUIN-VERWEY-OVERBEEKsche Theorie ist eine rein mathematisch-spekulative Theorie, die auf vielen teilweise schwer annehmbaren Voraussetzungen aufgebaut wurde und deren experimentelle Bestätigung kaum möglich ist.

Seit mehr als zehn Jahren entwickelt Professor TEŽAK auf Grund eines reichen Experimentalmaterials eine Anschauung über den Koagulationsmechanismus, die ich hier kurz darstellen möchte[31].

Es scheint außer jedem Zweifel, daß für die Koagulation ebensowohl die *Solteilchen* wie auch die *Elektrolytlösung* verantwortlich sind. Wir müssen also die Eigenschaften und die Zahl der Makro- und Mikrokomponenten im Auge behalten. Um welche Komponenten es sich hier handelt, zeigt uns schematisch Abb. 17. Wir sehen die *Mizelle* mit ihrem *Kern* als Makrokomponente, dann

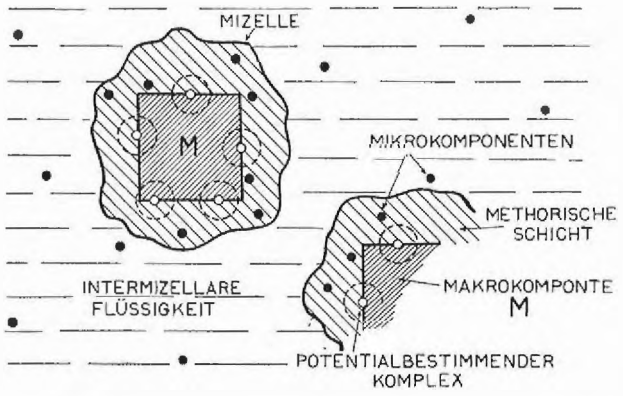


Abb. 17. Schematische Darstellung der morphologischen Elemente eines kolloidalen Systems: der *Kern* (die Makrokomponente, *M*), die *methorische Schicht* und die *intermizellare Flüssigkeit*

[28] WO. OSTWALD, *J. Physic. Chem. 42* (1938) 981; *Kolloid-Z. 88* (1939) 1, *94* (1941) 169 und zitierte Literatur.

[29] B. DERJAGUIN und L. LANDAU, *Acta Physicochim. URSS 14* (1941) 633; B. V. DERJAGUIN, A. S. TITIJEVSKAIA, I. I. ABRICOSSOVA und A. D. MALKINA, *Disc. Faraday Soc. 18* (1954) 24. E. J. W. VERWEY und J. TH. G. OVERBEEK, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, New York/Amsterdam 1948.

[30] B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ und K. SCHULZ, *Arh. Kem. 20* (1948) 1.

[31] B. TEŽAK, *Z. physik. Chem. A 191* (1942) 270; *Arh. Kem. 22* (1950) 26; E. MATIJEVIĆ und B. TEŽAK, *Kolloid-Z. 125* (1952) 1; B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ, K. F. SCHULZ, J. KRATOHVIL, M. MIRNIK und V. B. VOUK, *Disc. Faraday Soc. 18* (1954) 63, 194, 199.

die *methorische Schicht*[32], die *potentialbestimmenden Komplexe* und zuletzt die *Mikrokomponenten* (Ionen, Moleküle, Komplexe), die in dem Medium und in der methorischen Schicht verteilt sind.

Es ist bekannt, daß für die Stabilität der Sole die adsorbierten potentialbestimmenden Komplexe verantwortlich sind. Gerade bei den Silberhalogeniden ist gezeigt worden, daß die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen an der Oberfläche *sehr klein* ist. Beim Silberbromid ist z. B. nur ungefähr 0,5% der Oberfläche mit potentialbestimmenden Ionen bedeckt. Als selbstverständliche Folge dieser Tatsache ergibt sich, daß die Ladung an der Oberfläche als *diskret* angesehen werden muß und nicht «verschmiert», wie dies VERWEY und OVERBEEK annehmen.

Wenn aber die potentialbestimmenden Ionen als unabhängig voneinander betrachtet werden können, dann unterliegen sie den Assoziations-Dissoziations-Prozessen mit ihren Gegenionen genau so wie die freien entgegengesetzt geladenen Ionen in der Tiefe der Elektrolytlösung. Ein Gegenion wird von dem potentialbestimmenden Ion dann angezogen, wenn eine *kritische* Entfernung ${}_cd$ erreicht wird, und die Wahrscheinlichkeit, daß dies geschehen wird, hängt von dem Dissoziations-Assoziations-Gleichgewicht ab. Es ist offensichtlich, daß zwischen den Ionenpaaren in der Tiefe der Lösung und an der Oberfläche der Teilchen ein korrespondierender Zustand bestehen muß. Wenn dieser Zustand gestört wird, haben wir den ersten Impuls für die Koagulation bzw. Peptisation.

Als Folge des zuvor Gesagten ergibt sich, daß für die Koagulation die *kolligativen* Eigenschaften des ganzen Systems entscheidend sind. Die Zahl und die Größe der Mizellenkerne, die Struktur der methorischen Schicht (die durch die Konzentration der potentialbestimmenden Komplexe bestimmt ist) und die Konzentration der Mikrokomponenten in der methorischen Schicht müssen mit der Konzentration der ähnlichen kinetischen Einheiten im gleichen Volumen in der Tiefe der Lösung verglichen werden. Die Differenz im Zustand der beiden Teile des Systems kann als die freie Energie ausgedrückt werden und führt zur Koagulation dann, wenn die Konzentration in der methorischen Schicht kleiner ist als in der Tiefe der Lösung. Die Peptisation erfolgt, wenn die Lage umgekehrt ist. Abb. 18 gibt uns eine schematische Darstellung dieser Erscheinungen[33].

Bei der quantitativen Interpretation dieser Überlegungen wurde von der BJERRUMschen Gleichung für die Ionenpaarbildung ausgegangen:

$$ {}_cd = \frac{z^+ z^- e^2}{2\,DkT} \qquad (1) $$

(*D* = Dielektrizitätskonstante, *e* = Elementarladung und *T* = Absoluttemperatur). Aus dieser Gleichung kann die für den Elementarprozeß entscheidende kritische Entfernung berechnet werden.

[32] B. TEŽAK, *Arh. Kem. 21* (1949) 93.

[33] B. TEŽAK, *Arh. Kem. 24* (1952) 25.

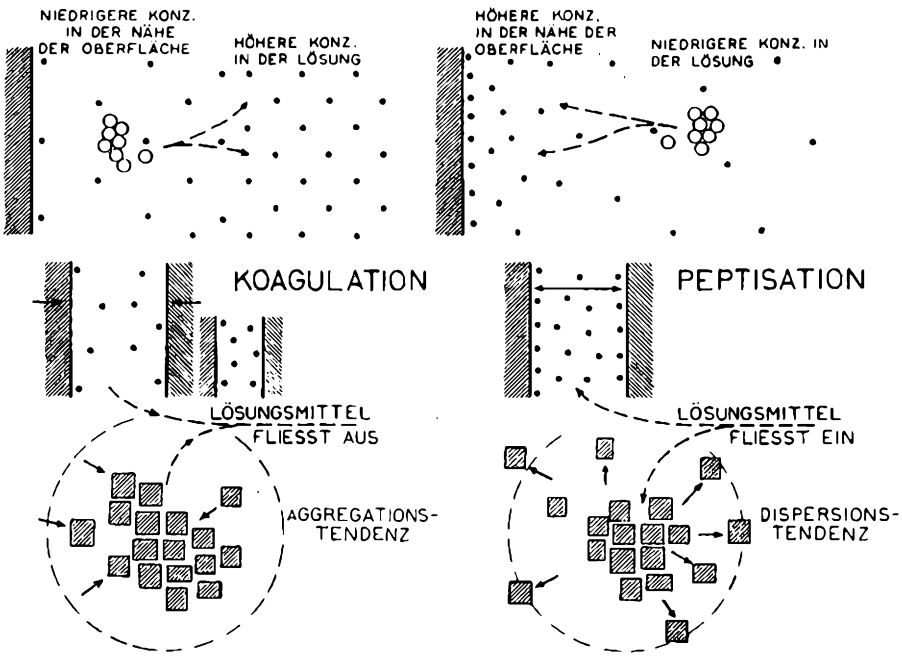


Abb. 18. Schematische Darstellung der möglichen Zustände in der Nähe der Oberfläche des Kolloidteilchens (der Makrokomponente). a) Links: die Konzentration der Mikrokomponenten in der Nähe der Oberfläche ist *kleiner* als in der Tiefe der Lösung; der Unterschied im osmotischen Druck bewirkt die *Koagulation*. b) Rechts: die Konzentration an der Oberfläche ist *größer* als in der Lösung; der Unterschied im osmotischen Druck führt zur *Peptisation*.

In weiterer Entwicklung wurde eine Gleichung gewonnen, welche die wichtigsten Größen für die Koagulation enthält. Wenn für $_cd$ der Wert für einwertige Gegenionen eingesetzt wird, kann diese Gleichung in der Form

$$z_c d + r_i = {}_s d\,(\log C_{fix} - \log C_{coag}) \qquad (2)$$

geschrieben werden. z ist die Valenz und r_i der Radius des Gegenions. C_{coag} ist die kritische Koagulationskonzentration, während $_sd$ und C_{fix} spezifische Konstanten sind, die auch bestimmte physikalische Bedeutung haben. Es ist ersichtlich, daß zwischen der kritischen Entfernung und dem Logarithmus des Koagulationswertes eine *lineare* Beziehung bestehen muß. Wie gut unsere Experimente diese Forderung erfüllen, zeigen die nächsten Abbildungen. In Abb. 19 sind die berechneten $_cd$-Werte in Abhängigkeit von den ermittelten Koagulationswerten für ein-, zwei-, drei- und vierwertige Gegenionen in Wasser und anderen Lösungsmitteln aufgetragen. Lineare Beziehung wurde auch bei verschiedenen Gemischen eines Lösungsmittels mit Wasser erhalten[34].

Eine weitere Bestätigung ergibt sich aus der Analyse des Einflusses der Gegenionengröße. Wir haben schon

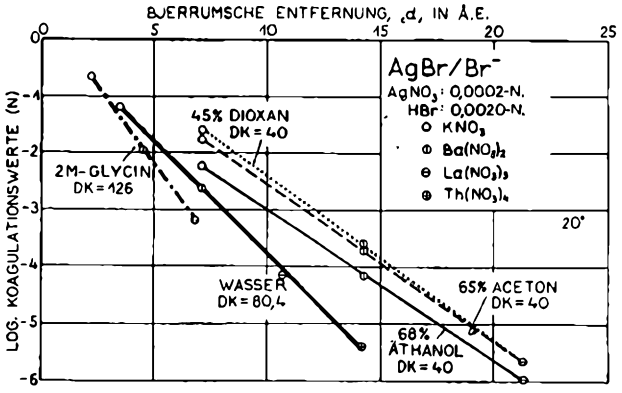


Abb. 19. Die Beziehung zwischen der BJERRUMschen Entfernung cd und den Logarithmen der Koagulationswerte der ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Gegenionen für das negative Silberbromid-Sol *in statu nascendi* in Wasser, Wasser-Äthanol- (68 Gew. %, DK = 40), Wasser-Aceton- (65 Gew. %, DK = 40), Wasser-Dioxan- (45 Gew. %, DK = 40) -Gemischen und Glycinlösung (2 molar, DK = 126). Konzentrationen: $AgNO_3$ 0,0002-normal, HBr 0,0020-normal. 20 °C

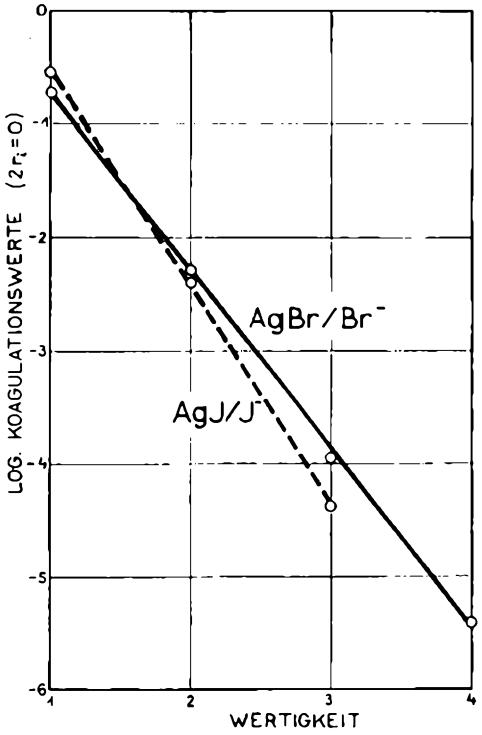


Abb. 20. Lineare Beziehung zwischen der Wertigkeit der Gegenionen und dem charakteristischen Koagulationswert ($2r_i = 0$) gemäß der Gleichung (2). Die Werte für das AgBr-Sol sind aus Abb. 10 entnommen

[34] B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ, J. KRATOHVIL und H. FÜREDI, *Proceedings of the Symposium on Co-Ordination Chemistry*, Copenhagen 1953, S. 92.

gezeigt, daß zwischen den Ionenradien und entsprechenden Koagulationswerten eine lineare Beziehung besteht (Abb. 10). Wenn man die Linien jeder Valenzgruppe auf den Radius gleich Null extrapoliert, erhält man *charakteristische* Koagulationswerte für die betreffenden Valenzgruppen. Aus der Gleichung (2) geht dann hervor, daß diese Werte in *linearer* Beziehung zur Valenz der Gegenionen stehen müssen. Abb. 20 gibt uns die Bestätigung dieser Forderung für das Silberbromid sowie für das Silberjodid-Sol[16].

Alle diese Resultate bestärken uns in der Überzeugung, daß die Voraussetzungen, die als Grundlagen der dargelegten Anschauungen gedient haben, als richtig angesehen werden müssen.

5. Schlußbemerkung

Zuletzt sei etwas über die Bedeutung unserer Arbeit für die theoretische und praktische Photographie, besonders für die Emulsionstechnik, gesagt. Es ist bekannt, daß die Photographie lange auf *qualitativer* und *empirischer* Grundlage fußte. Auch die Aufstellung von Silberhalogenidemulsions-Rezepten macht hier keine Ausnahme. Nun sind in allen Gebieten der Photographie Bestrebungen vorhanden, die Prozesse theoretisch zu erklären und auf *quantitative* Basis zu stellen. Die Lösung der Probleme bei der Vorbereitung der Emulsionen setzt die Kenntnis der Fällungserscheinungen der Silberhalogenide voraus. Wir glauben, daß diese Voraussetzung jetzt zum großen Teil erfüllt ist. Unsere Versuche sind zwar mit niedrigen Konzentrationen der Fällungskomponenten und mit kleinen Zusätzen der lyophilen Kolloide ausgeführt worden. Die Arbeit kann aber jetzt auch auf andere Versuchsbedingungen ausgedehnt werden[35], die das angestrebte Ziel mit großer Wahrscheinlichkeit erreichen lassen.

[35] E. E. Loening, *Fundamental Mechanism of Photographic Sensitivity*, Butterworths Sci Publ., 1951, S. 126, 149.

Vakuumspektroskopie

Von Privatdozent Dr. E. Lüscher
Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die Vakuumspektroskopie für Emissionsanalysen an Bedeutung zugenommen. Das Gebiet von 1200 Å bis 2000 Å bezeichnet man als Schumann-Gebiet, den Bereich von etwa 600 Å bis 1200 Å als Millikan-Gebiet.

Die Experimentiertechnik der Vakuumspektroskopie wurde mehrmals beschrieben[1-6]. Es seien im folgenden einige grundsätzliche Bemerkungen gemacht sowie einige neuere Arbeiten kurz besprochen. Als Wellenlängenkatalog sei das Werk von Charlotte-E. Moore[7] empfohlen.

Auch für die Molekülphysik ist die Vakuumspektroskopie wesentlich geworden[8-11], doch sei hier auf den zusammenfassenden Artikel von Inn[6] hingewiesen.

2. Optische Materialien für das Vakuumgebiet

Als Materialien für die Optik (Prismen, Linsen, Fenster) kommen fast ausschließlich Flußspat, CaF_2, und Lithiumfluorid, LiF, in Frage. Neuerdings wird auch versucht, Ammoniumfluorid[12], NH_4F, anzuwenden. Flußspat[13] ist durchsichtig bis etwa 1450 Å und LiF[14] bis etwa 1250 Å. Der Absorptionskoeffizient von LiF ist in Abb. 1 dargestellt. In Abb. 2 ist die Transmission von CaF_2 aufgezeichnet.

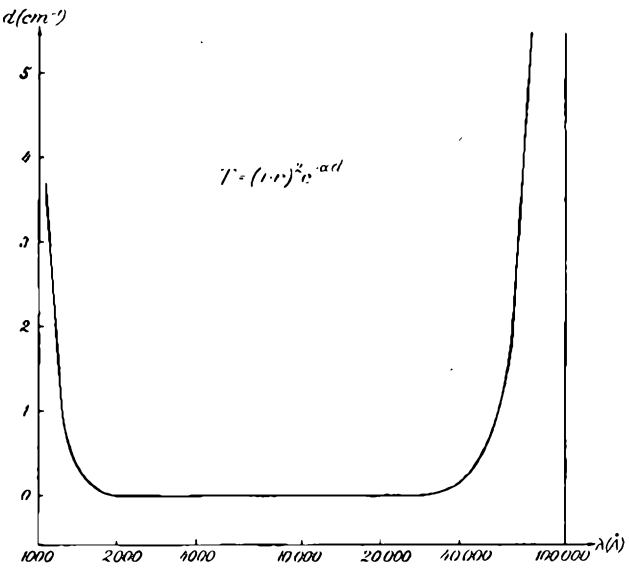


Abb. 1. Absorptionskoeffizient von LiF nach Kremers[15]
r Reflexionskoeffizient, *a* Absorptionskoeffizient, *d* Materialdicke

[1] Th. Lyman, *The Spectroscopy of the Extreme Ultraviolet*, London 1928.
[2] H. Bomke, *Vakuumspektroskopie*, Leipzig 1937.
[3] J. C. Boyce, *Rev. Mod. Physics 13* (1941) 1.
[4] J. R. Pratt und H. B. Klevens, *Rev. Mod. Physics 16* (1944) 182.
[5] W. C. Price, *Rep. Progr. Physics 14* (1951) 1.
[6] E. C. Y. Inn, *Spectrochim. Acta 7* (1955) 65.
[7] Ch. E. Moore, U.S. Department of Commerce, UV-Multiplet Table Circular 488 (1950).
[8] G. Herzberg, *Molecular Spectra*, New York 1939.
[9] A. G. Grydon, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, New York 1950.
[10] R. Ladenburg und C. C. Vooriis, *Physic. Rev. 43* (1933) 315.
[11] Y. Tanaka, *J. Chem. Physics 20* (1952) 1728.
[12] L. Koerber und A. Fournier, *Communication G.A.M.S.*, XVIIIe Congrès 1955.
[13] E. C. Schneider, *Physic. Rev. 45* (1934) 152.
[14] W. M. Powell, *Physic. Rev. 45* (1934) 154.
[15] H. C. Kremers, *Ind. Eng. Chem. 32* (194) 1478.

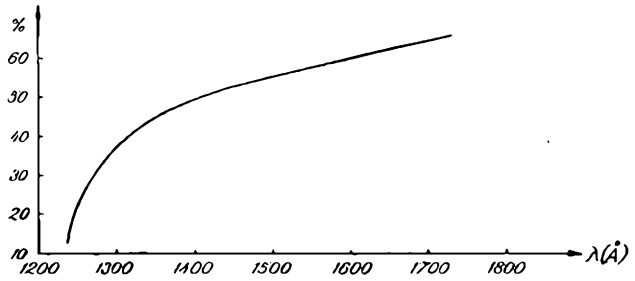


Abb. 2. Transmission von CaF_2 nach SCHNEIDER[13]

Da Flußspat weniger hygroskopisch ist, empfiehlt sich seine Anwendung im Gebiet bis zu 1500 Å. Optiken aus Flußspat oder Lithiumfluorid sind sehr empfindlich auf Temperaturdifferenzen; so ist z. B. Vorsicht geboten beim Reinigen solcher Teile mit reinem Alkohol, da durch das Verdampfen der Kristall auf einer Seite zu schnell abgekühlt wird und daher leicht springt.

Quarz absorbiert normalerweise bei 1850 Å bereits total; hie und da erhält man besonderen Quarz, der weiter hinunter durchsichtig ist. Stellt man sehr dünne Fenster her oder bläst man ganz dünne Wände, kann man bei Materialdicken von Größenordnung $^1/_{10}$ mm oft Durchlässigkeit bis hinunter zu 1600 Å beobachten.

3. Optische Montierung von Vakuumspektrographen

Man unterscheidet prinzipiell folgende drei Hauptklassen:

a) Prismenspektrographen,
b) Gitterspektrographen mit normalem Einfall,
c) Gitterspektrographen mit streifendem Einfall.

a) Prismenspektrographen

Die optische Theorie ist selbstverständlich für Vakuumgeräte dieselbe wie für gewöhnliche Prismenspektrographen. Wenn auch die Gitterspektrographen für das Vakuumgebiet von hervorragender Bedeutung sind, werden doch noch oft Prismengeräte für Wellenlängen bis zu 1400 Å verwendet, da auf verhältnismäßig kleinem Raum hohe Dispersion und große Lichtstärke erreicht wird. Als Montierungen werden sowohl die normale Aufstellung als auch die Autokollimationsmontierung benutzt.

Der erste Vakuumspektrograph wurde von V. SCHUMANN[16] gebaut mit einer Dispersion von 4 Å/mm bei 1400 Å.

Weitere Prismenspektrographen wurden in der Folge von MCLENNAN[17], HESE und ROSE[18], LEY und ARENDS[19], CORDES, WATSON und SPONER[20], CARIO und SCHMIDT[21], LEISS[22] konstruiert. TANAKA[23] konstruierte 1951 ein 3-LiF-Prismengerät, das heute im Handel erhältlich ist. Sehr vorteilhaft sind die Konstruktionen, die unter Vakuum justiert werden können.

b) Gitterspektrographen mit normalem Einfall

Für Untersuchungen von Wellenlängen, kleiner als 1300 Å, kommen ausschließlich Gittergeräte in Frage, da es keine geeigneten durchsichtigen Materialien in diesem Gebiet gibt. Als Gitter eignen sich am besten Konkavgitter, da man sich dabei Kollimationsspiegel ersparen kann. Ein wesentliches Prinzip beim Bau von Spektrographen ist überhaupt das Vermeiden zu vieler Oberflächen, da jede optische Fläche einen Verlust an Lichtintensität mit sich bringt. Wesentlich ist das Reflexionsvermögen der Gitteroberfläche und der allfällig benutzten Spiegel. Im SCHUMANN-Gebiet drängt sich ein Aluminiumbelag auf, für Arbeiten im MILLIKAN-Gebiet ist Platin- oder SiO_2-Belag vorteilhafter. In Abb. 3 ist die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von Al und Pt für normale Inzidenz in Funktion der Wellenlänge dargestellt, nach SABINE[24].

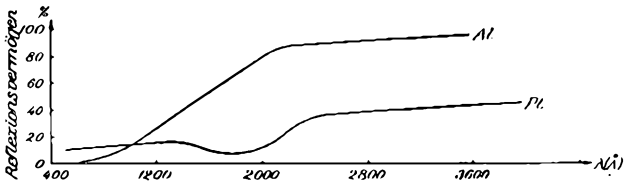


Abb. 3. Reflexionsvermögen von Al und Pt

Auf die Theorie des normalen Beugungsgitters sei hier nicht näher eingetreten, sondern auf die ausgezeichnete Darstellung von BEUTLER[25] hingewiesen. Der erste und wohl berühmteste Vakuumgitterspektrograph wurde von LYMAN[26] konstruiert, der technisch so gut durchdacht war, daß er als Vorbild für zahlreiche Konstruktionen anderer Forscher gedient hat. Die Gittermontierung ist der von EAGLE[27] ähnlich. Eine spezielle Vorrichtung gestattet, die Photoplatte im Vakuum zu verschieben, indem man einen Hebel von außen mit einem Magneten bewegen kann. Einige Jahre später baute SAWYER[28] einen in seinen Nebeneinrichtungen sehr gut durchkonstruierten Apparat, der mit einem 1-Meter-Gitter mit 590 Strichen/mm ausgerüstet ist. Der ganze Spektrograph ist in einem innenverzinnten Messingrohr von 15 cm Durchmesser aufgebaut.

Der größte je konstruierte Vakuumspektrograph mit normalem Einfall wurde von HARRISON[29] gebaut und ist mit einem 6-Meter-Gitter von 1182 Strichen/mm

[16] V. SCHUMANN, *Wiener Ber. IIa* (1893) 625.
[17] J. C. MCLENNAN *et al.*, *Proc. Roy. Soc. London* (B) *95* (1919) 316.
[18] H. HESE, A. ROSE und R. DOHN, *Z. Physik 81* (1933) 745.
[19] H. LEY und B. ARENDS, *Z. physik. Chem. 17* (1932) 177.
[20] H. CORDES und H. SPONER, *Z. Physik. 63* (1930) 334; H. SPONER und W. W. WATSON, *Z. Physik 56* (1929) 184; H. CORDES und H. SPONER, *Z. Physik 79* (1932) 170; H. CORDES, *Z. Physik 97* (1935) 603.
[21] G. CARIO und H. D. SCHMIDT, *Z. Physik 69* (1931) 719.
[22] C. LEISS, *Z. Physik 71* (1931) 161.
[23] Y. TANAKA, *J. Chem. Physics 20* (1952) 1728.
[24] G. B. SABINE, *Physic. Rev. 55* (1939) 1064.
[25] H. G. BEUTLER, *J. Opt. Soc. Amer. 35* (1945) 311.
[26] TH. LYMAN, *Astrophysic. J. 23* (1906) 181.
[27] A. EAGLE, *Astrophysic. J. 31* (1910) 120.
[28] R. A. SAWYER, *J. Opt. Soc. Amer. 15* (1927) 305.
[29] G. R. HARRISON, *Rev. Sci. Instruments 4* (1933) 651.

ausgerüstet. Mit diesem Gerät erhält man eine sehr hohe Dispersion, in erster Ordnung 1,32 A/mm. In der Schweiz baute MIESCHER[30] einen Gitter-Vakuumspektrographen für Untersuchungen über Molekülspektren mit einem 1-Meter-Gitter. Kürzlich konstruierte LÜSCHER[31] ein solches Gerät mit einem 1,5-m-ARL-Gitter von 961 Strichen/mm. In Abb. 4 ist eine Gesamtansicht dieses Apparates gegeben. Die Montierung ist die nach PASCHEN-RUNGE[32]. Das Gerät ist mit einem Meßkopf ausgerüstet, der eine direkte Auswertung der Spektrallinien, wie sie im Kapitel 6 behandelt wird, ermöglicht.

Man erkennt ganz links auf dem Bild die Vakuumdurchführungen für die Hochspannung und die Meßleitungen der Photomultiplier. In der Mitte der Abbildung ist der Funkenstand ersichtlich. Im senkrecht stehenden Zylindergehäuse befindet sich ein variabler Eintrittsspalt.

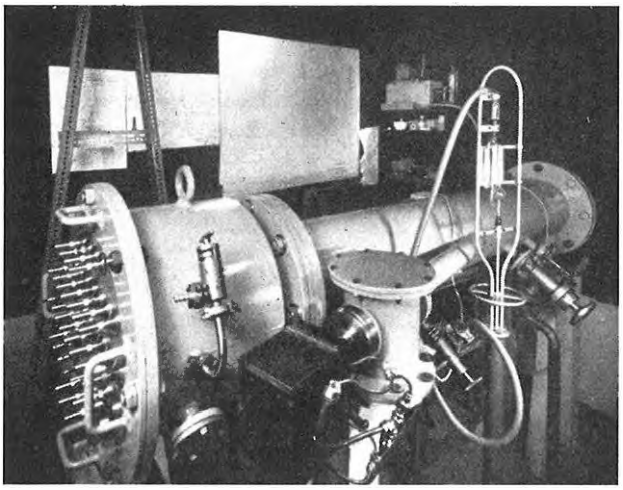


Abb. 4

c) Gitterspektrographen mit streifendem Einfall

Für Wellenlängen, kleiner als 100 Å, gibt es keine festen Stoffe mehr, die bei normalem Einfall noch ein wesentlich von Null verschiedenes Reflexionsvermögen aufweisen. Die Methode des streifenden Einfalls, die Zunahme des Reflexionsvermögens mit wachsendem Einfallswinkel ausnutzend, springt hier rettend ein. Da diese Methode etwas weniger geläufig ist, sei hier kurz auf die Theorie eingegangen. Die prinzipielle Anordnung ist in Abb. 5 wiedergegeben.

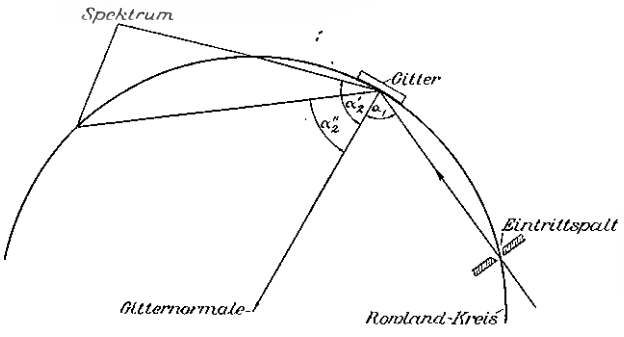


Abb. 5. Streifender Einfall

Zur Erklärung geht man von den FRESNEL-Gleichungen[33] aus, in die man wegen der Absorption des Spiegelmaterials einen komplexen Brechungskoeffizienten einführt.

Für das Verhältnis der einfallenden zur reflektierten Strahlungsintensität erhält man dabei die folgende Beziehung:

$$j = \frac{1 - a\,\frac{\alpha_1}{\sqrt{2\delta}} + \frac{a^2}{2}}{1 + a\,\frac{\alpha_1}{\sqrt{2\delta}} + \frac{a^2}{2}}, \qquad (1)$$

wobei $\sqrt{2\delta} = \sin \alpha_0$ ist und α_0 den Grenzwinkel totaler Reflexion darstellt.

Ferner ist:

$$\frac{a^2}{2} = \frac{\alpha_1^2}{2\delta} - 1 + \left[\left(\frac{\alpha_1^2}{2\delta} - 1\right)^2 + \left(\frac{n\lambda}{4\pi(\mu - 1)}\right)^2\right]^{1/2} \qquad (2)$$

worin n den Brechungskoeffizienten, μ den Absorptionskoeffizienten und λ die Wellenlänge bedeuten.

Man erkennt, daß bei stärkerer Absorption der Grenzwinkel der Totalreflexion nicht scharf definiert ist, sondern ein stetiger Anstieg der Reflexion stattfindet. In Abb. 6 ist der prinzipielle Verlauf des Reflexionsvermögens dargestellt.

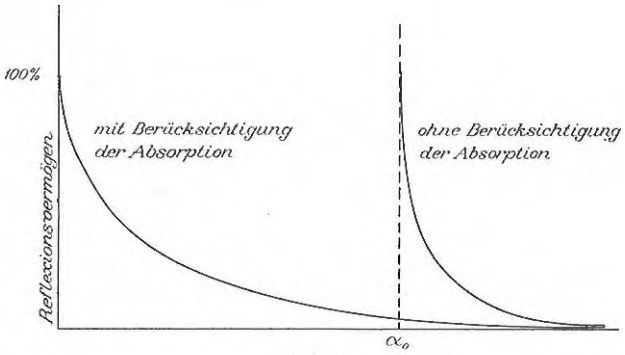


Abb. 6

Vernachlässigt man den Einfluß der Absorption und stellt den Brechungskoeffizienten näherungsweise nach DRUDE[34] dar, so erhält man für den Grenzwinkel der Totalreflexion folgende Approximation:

$$\sin \alpha_0 = \left[2\,\frac{e^2}{2\pi c^2 m} \cdot N \cdot \lambda^2 - 1\right]^{1/2} \qquad (3)$$

e = Elementarladung $\quad m$ = Elektronenmasse
c = Lichtgeschwindigkeit $\quad N$ = Anzahl Oszillatoren

Für die Dispersion $\frac{d\lambda}{dx}$ erhält man für streifenden Einfall folgenden näherungsweisen Ausdruck:

[30] Physikalisches Institut, Universität Basel.
[31] Wird demnächst veröffentlicht.
[32] C. K. RUNGE und F. PASCHEN, Abh. königl. Akad. Wiss. Berlin, Anhang I (1902).
[33] Vgl. M. BORN, *Optik*, Springer, Berlin 1953, S. 42ff.
[34] *l.c.*, M. BORN, S. 265.

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{g}{n\varrho}\left[90° - \left(\alpha_1 - \frac{x}{\varrho}\right)\right], \qquad (4)$$

wobei dx das $d\lambda$ entsprechende Bogenstück, g die Gitterkonstante, n den Brechungskoeffizienten, α_1 den Einfallswinkel und ϱ den Krümmungsradius des Gitters bedeuten.

Die Formel (4) zeigt sofort, daß bei streifendem Einfall die Dispersion wesentlich verbessert wird. EDLEN und Mitarbeiter[35] zeigten, daß man die günstigsten Verhältnisse in bezug auf Auflösevermögen und Intensität für eine bestimmte optimale Breite des Konkavgitters erhält. Diese optimale Breite b_{opt} beträgt:

$$b_{opt} = 2{,}36\left[\frac{4\lambda\varrho^3}{\pi}\,\frac{\cos\alpha_1\cos\alpha_2''}{(1-\cos\alpha_1\cdot\cos\alpha_2'')(\cos\alpha_1+\cos\alpha_2'')}\right]^{1/4} \qquad (5)$$

Diese Breite hängt nicht nur vom Einfallswinkel α_1 und vom Krümmungsradius ϱ, sondern auch von der Wellenlänge ab.

EDLEN[36] berechnete auch die optimale Spaltbreite und erhielt folgende Beziehung:

$$S_{opt} = \lambda\,\frac{\varrho}{b_{opt}}. \qquad (6)$$

Gitter, die nicht auf die optimale Breite b_{opt} abgeblendet sind, zeigen bandenartige Schatten auf beiden Seiten von intensiveren Linien, die sogenannten «Geister bei streifender Inzidenz», da die Zonen außerhalb der wirksamen Gitterbreite b_{opt} die Strahlen nicht mehr auf dem ROWLAND-Kreis focalisieren.

Um Verluste an Intensität durch den Astigmatismus zu vermeiden, muß der Eintrittsspalt eine bestimmte minimale Länge l haben:

$$l_{min} = L\,(\mathrm{tg}\,\alpha_1\cdot\sin\alpha_1 + \mathrm{tg}\,\alpha_2''\cdot\sin\alpha_2'')\cos\alpha_1, \qquad (7)$$

wobei L die Länge der Gitterfurchen darstellt.

Aus dem Obengesagten geht hervor, daß ein Gitterspektrograph mit streifendem Einfall sehr sorgfältig justiert werden muß (siehe EDLEN[35], BOWEN[37], RATHENAU und PERLKAMP[38] und J.C. BOYCE[39])

Solche Spektrographen mit streifendem Einfall sind mehrmals konstruiert worden, z. B. von HOAG[40], SIEGBAHN[41], TYREN[42], EDLEN[43] und KRÜGER[44].

4. Vakuumtechnische Fragen

Im SCHUMANN-Gebiet ist vor allem der Sauerstoff verantwortlich für die Absorption[45] von Lichtstrahlen. Eine freie Weglänge der Sauerstoffmoleküle von $14 \cdot 10^{-4}$ cm genügt, um die Intensität auf die Hälfte herabzusetzen. Wasserdampf trägt zur Absorption von 1780 Å an bei[46]. Stickstoffabsorptionsbanden[47] beginnen erst bei 1450 Å. Diese Eigenschaft von Stickstoff erlaubt es, wenigstens Teile des Spektrometers unter einer Stickstoffatmosphäre zu halten (es empfiehlt sich unbedingt, den kommerziell erhältlichen reinsten Stickstoff selbst noch zu reinigen, z. B. in einem Absorptionsrohr nach MEYER u. RONGE[48]), was vor allem für raschen Probewechsel im Funkenstativ von Vorteil ist. So ist beim Gitterspektrometer von Abb. 4 der Funkenstand derart ausgebildet, daß ein Fenster aus Fluorit den Vakuumteil abtrennt und der Funken in einer strömenden Stickstoffatmosphäre brennt. Ebenso sind die Photomultiplier in einer ruhigen Stickstoffatmosphäre, die wieder durch Fluoritfenster vom Vakuumteil getrennt sind. Der Spektrographenteil mit Eintrittsspalt, Gitter und Sekundärspalte selbst sind in einem Vakuum, das von 0,01 Torr bis 0,001 Torr eingestellt werden kann. Im MILLIKAN-Gebiet ist unter allen Umständen ein Hochvakuum für alle Spektrographenteile erforderlich. Es empfiehlt sich, Öldiffusionspumpen zu verwenden, da Quecksilberdämpfe auch in geringsten Mengen für die Diffraktionsgitter sehr schädlich sind.

5. Anregungsbedingungen

Zur Anregung von Linien mit Wellenlängen, kleiner als 500 Å, kommt ausschließlich ein Hochspannungsfunken zur Anwendung (engl. *hot spark)*, wie er von MILLIKAN[49], BOWEN[50] und SAWYER[51] zum erstenmal in der Vakuumspektroskopie angewendet wurde. Auch heute noch hat sich an den Anregungen kaum etwas geändert. Die Kapazitätswerte liegen zwischen 0,01 und 1,5 Microfarad bei Spannungen von 20000 bis 120000 Volt. So benutzen ROMAND und BALLOFFET[52] einen Funkengenerator mit folgenden Daten: 25000 Volt, 0,75 Microfarad und 14 Microhenry. Damit sie einen Elektrodenabstand von 2,8 mm im Vakuum einhalten können, benutzen die Autoren die Methode des sogenannten gleitenden Funkens. Als Funkenträger verwenden sie Alumin (Al_2O_3).

Eine weitere vielbenutzte Lichtquelle ist die Hohlkathode von PASCHEN[53], weiterentwickelt von SCHÜLER[54].

Im SCHUMANN-Gebiet können auch weniger starke Funken- und Bogengeneratoren zur Anregung verwendet werden. So verwendet BILLS[55] einen Wechsel-Strombogengenerator Typ WALSH[56] mit folgenden Bedingun-

[35] J.E. MACK, J.R. STEHN und B. EDLEN, *J. Opt. Soc. Amer. 22* (1933) 245.
[36] B. EDLEN, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Uppsaliensis 9* (1934) 6.
[37] J. S. BOWEN, *J. Opt. Soc. Amer. 23* (1933) 313.
[38] G. RATHENAU und P.E. PERLKAMP, *Physica 2* (1935) 125.
[39] J.C. BOYCE, *Rev. Mod. Physique 13* (1941) 1.
[40] J.B. HOAG, *Astrophysic. J. 66* (1927) 225.
[41] M. SIEGBAHN und MAGNUSSON, *Z. Physik 95* (1935) 133.
[42] F. TYREN, *Z. Physik 111* (1938) 314.
[43] B. EDLEN, *Z. Physik 100* (1936) 621.
[44] P.G. KRÜGER, *Rev. Sci. Instruments 4* (1933) 128.
[45] Y. TANAKA, *J. Chem. Physic 20* (1952) 1728.
[46] J.J. HOPFIELD, *Physic. Rev. 53* (1938) 931.
[47] R. BORGE und J.J. HOPFIELD, *Astrophysic. J. 68* (1928) 257.
[48] F.R. MEYER und G. RONGE, *Z. angew. Chem. 52* (1939) 637.
[49] R.A. MILLIKAN, *Astrophysic. J. 52* (1920) 47.
[50] R.A. MILLIKAN und J.S. BOWEN, *Physic. Rev. 23* (1924) 1.
[51] R.A. SAWYER, *Astrophysic. J. 52* (1920) 286.
[52] J. ROMAND und G.B. BALLOFFET, *J. Physic. Rad. 16* (1955) 489.
[53] F. PASCHEN, *Ann. Physik 50* (1916) 901.
[54] H. SCHÜLER, *Physik. Z. 22* (1921) 264.
[55] K.N. BILLS, Com. BISRA, 1954.
[56] A. WALSH, *Met. Ind. 68* (1946) 243.

gen: 350 Volt, 86 Microfarad, 1 Millihenry und 4,0 Ohm. LÜSCHER[57] verwendet einen Hochspannungsfunken Typ FEUSSNER[58] mit folgenden Daten: 25000 Volt, 7000 Picofarad, 820 Microhenry, 0 Ohm.

6. Registrierung der Spektren

Lichtstrahlen mit Wellenlängen, kleiner als 2100 Å, werden fast hundertprozentig absorbiert von der Gelatineschicht der Photoemulsionen. SCHUMANN[59] stellte daher eine äußerst gelatinearme Photoemulsion her (SCHUMANN-Platten). Das Verfahren von SCHUMANN ist heute wesentlich verbessert worden, und es ist sogar möglich, im Handel solche Spezialemulsionen zu erhalten. Ilford stellt die Q-Platten her, die bis zu Wellenlängen von 500 Å noch empfindlich sind. Eastman-Kodak liefert ihre SWR-Filme, womit selbst bis 100 Å hinunter gearbeitet werden kann.

Eine prinzipiell andere Möglichkeit wurde von DUCLAUX und JEANTET[60] aufgezeigt, indem diese Autoren gewöhnliche Photoplatten mit Maschinenöl tränkten und so eine Transformation der Lichtwellen durch Fluoreszenz erhielten. Diese Methode wurde von HARRISON[61] weiterverfolgt. ROMAND und VODAR[62] machten die besten Erfahrungen, indem sie der Photoemulsion Natriumsalicylat als Fluoreszenzsubstanz beigaben.

Das Hauptinteresse liegt heute bei der direkten elektrischen Registrierung von Spektren. LITTLE[63] und PRESTON[64] verwendeten gasgefüllte Photozellen. Leider sind diese Zellen nicht genügend empfindlich. DUNKELMAN und LOCK[65] stellten einen RCA IP 28 Photomultiplier mit einer dünnen Quarzumhüllung her und erhielten eine ansehnliche Empfindlichkeit bis 1600 Å. LÜSCHER[66] benutzte lichtempfindliche GEIGER-MÜLLER-Zähler und EMI-Photomultiplier mit einem Fluoreszenzschirm aus Calciumwolframat. HINTEREGGER und WATANABE[67] benutzen einen offenen Photomultiplier, der direkt im Vakuum des Spektrographen arbeitet, wobei sie als Kathodenmaterial wahlweise Ni, Pt, W benutzen. Der Druck im Spektrometer darf dabei nicht größer als 10^{-5} Torr sein.

7. Anwendungen im Gebiet der Emissionsspektroskopie

Das Hauptinteresse der Vakuumspektroskopie für die praktische Spektralanalyse liegt in der Möglichkeit, Elemente in Verbindungen quantitativ zu bestimmen, die mit normalen spektrographischen Methoden nicht nachgewiesen werden können. Vor allem sind es die Elemente Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel, die den Metallurgen für die Stahlanalyse interessieren. Wohl gibt es im gewöhnlichen Ultravioletten einige Atomlinien dieser Elemente, die jedoch alle mehr oder weniger gestört sind. LÜSCHER[68] verwendet folgende Linien P_I1859, S_I1807 und C_I1930. ROMAND[69] arbeitet im MILLIKAN-Gebiet mit den Linien $P_{IV}933$, $S_{IV}944$ und $C_{III}977$. Die unteren Empfindlichkeitsgrenzen fanden beide Autoren übereinstimmend mit 0,005 % für Schwefel und Phosphor und 0,01 % für Kohlenstoff. Man hofft, mit vakuumspektroskopischen Methoden auch Stickstoff und Sauerstoffbestimmungen in Stählen durchführen zu können. Rein wissenschaftlich besitzt die Vakuumspektroskopie sehr große Bedeutung für die Festkörperphysik, ebenso ist sie ein Hilfsmittel der Meteorologie zur Erforschung der höhern Atmosphäreschichten geworden, indem Vakuumspektrographen in Raketen eingebaut wurden[70].

[57] *l.c.*
[58] O. FEUSSNER, *Arch. Eisenhüttenwes. 6* (1932) 551.
[59] V. SCHUMANN, *Akad. Wiss. Wien* (2A) *102* (1893) 625.
[60] DUCLAUX und JEANTET, *J. Physic. Rad. 2* (1921) 154.
[61] G. R. HARRISON, *J. Opt. Soc. Amer. 38* (1931) 899.
[62] Private Mitteilung.
[63] E. P. LITTLE, *J. Opt. Soc. Amer. 36* (1946) 168.
[64] W. M. PRESTON, *Physic. Rev. 57* (1940) 887.
[65] L. DUNKELMAN und C. LOCK, *J. Opt. Soc. Amer. 41* (1951) 802.
[66] *l.c.*
[67] H. E. HINTEREGGER und K. WATANABE, *J. Opt. Soc. Amer. 43* (1953) 604.
[68] *l.c.*
[69] *l.c.*
[70] R. TONSEY, *J. Opt. Soc. Amer. 43* (1953) 245.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Zur Feier ihres hundertjährigen Bestehens verlieh die ETH in Zürich u. a. folgenden Forschern die Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften ehrenhalber:

Prof. Dr. phil. PAUL KARRER, Universität Zürich, «in Anerkennung seiner grundlegenden Arbeiten über Naturstoffe, insbesondere Vitamine und deren befruchtender Auswirkung auf die schweizerische pharmazeutisch-chemische Industrie».

Prof. Dr. phil. HERMANN STAUDINGER, in Freiburg im Breisgau, «für seine bahnbrechenden Forschungen auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie, die einen neuen Zweig der organischen Chemie begründeten und zu der technischen Entwicklung der modernen Kunststoffchemie entscheidend beigetragen haben».

Prof. Dr. SVEND AAGE SCHOU, Leiter des Galenischen Institutes der Dänischen Hochschule für Pharmazie in Kopenhagen, «in Anerkennung seiner erfolgreichen Forschungstätigkeit auf dem Gebiete der Arzneiformung, insbesondere der Entwicklung und Einführung physikalisch-chemischer Methoden zur Haltbarkeitsprüfung von Arzneistoffen und Arzneizubereitungen sowie in Würdigung seiner erfolgreichen Förderung der galenischen Pharmazie als Lehr- und Forschungsgebiet».

Beim gleichen Anlaß ehrte die Hochschule für Bodenkultur in Wien Prof. Dr. H. PALLMANN, Präsident des Schweizerischen Schulrates und früheres Mitglied der Redaktionskommission der *Chimia*, «in Würdigung seines wissenschaftlichen Wirkens auf dem Gebiete der Bodenkunde und seiner menschlichen Qualitäten» durch Verleihung des Ehrendoktors.

Professor HUGO THEORELL, Leiter des Nobelinstitutes für Biochemie in Stockholm, wurde der diesjährige Nobelpreis für Medizin zugesprochen.

VINCENT DU VIGNEAUD, Professor für Biochemie an der Cornell-Universität in New York, wurde mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet.

Die beiden amerikanischen Kernforscher WILLIS E. LAMB, Professor an der kalifornischen Universität Stanford und POLYKARP KUSCH, Professor an der Columbia-Universität in New York, erhielten gemeinsam den Nobelpreis für Physik.

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie hielt am 4. November 1955 in Bern unter dem Vorsitz des Präsidenten, Dr. A. WILHELM, ihre 75. ordentliche Generalversammlung ab.

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., Mühlemattstraße 17, Luzern
Sekretär / Secrétaire: Dr. M. LÜTHI, Alpenstraße 10, Burgdorf
Präsident der Schweizerischen Chemiker-Kammer / Président de la Chambre suisse des chimistes: Dr. A. FERRERO, 1, avenue de Miremont, Genève
Geschäftsstelle und Stellenvermittlung / Bureau et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG, Seefeldstraße 8, Zürich 8, 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

Ionenaustauscher im Laboratorium und in der Industrie

Vier Vorträge

Soeben erscheint der bereits angekündigte *Sonderdruck* der Vorträge, die anläßlich der Ionenaustauscher-Tagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 30. Oktober 1954 in Lausanne gehalten wurden. Die Herren Prof. Dr. H. DEUEL und K. HUTSCHNEKER; Prof. Dr. W. BUSER, Dr. P. GRAF und W. F. GRÜTTER; Dr. G. BRUNISHOLZ; Dr. H. HOEK und Dr. E. SAILER haben ihre Arbeiten auf den neuesten Stand gebracht. Die Schrift, die vom Schweizerischen Chemiker-Verband herausgegeben wird, umfaßt 60 Seiten und kostet Fr. 7.50. Bestellungen nimmt entgegen der Verlag H. R. Sauerländer & Co. in Aarau oder jede Buchhandlung.

Inkraftsetzung des neuen Patentgesetzes

Nach einer bereits in der Tagespresse erschienenen Mitteilung hat der Bundesrat beschlossen, das Bundesgesetz über die Erfindungspatente vom 25. Juni 1954, mit Ausnahme des 4. Titels, auf den *1. Januar 1956* in Kraft zu setzen. Gleichzeitig hat der Bundesrat den Entwurf einer Vollziehungsverordnung zu dem in Kraft tretenden Teil des neuen Patentgesetzes genehmigt, welche ebenfalls vom 1. Januar 1956 an anwendbar sein soll; diese Vollziehungsverordnung, zu deren Vorentwurf der Schweizerische Chemiker-Verband dieses Jahr in einer Eingabe Stellung genommen hat, ist bei Redaktionsschluß noch nicht publiziert worden, dürfte aber bei Erscheinen dieser Nummer unserer Fachzeitung vorliegen.

Wir empfehlen allen Mitgliedern, welche an dieser Materie interessiert sind, sich von der Eidgenössischen Bundeskanzlei, Abteilung Drucksachenverwaltung, Bern, die Textausgabe des neuen Patentgesetzes sowie die Vollziehungsverordnung gegen Nachnahme kommen zu lassen.

Was die Inkraftsetzung des 4. Titels des neuen Gesetzes, welcher die Einführung der amtlichen Vorprüfung für Erfindungen der Uhren- und Textilveredlungsindustrien vorsieht, anbetrifft, so wird diese schrittweise erfolgen. Das Eidgenössische Justiz- und Polizeidepartement ist vom Bundesrat beauftragt worden, die hierfür notwendigen Vorarbeiten unverzüglich durchzuführen.

Neue Mitglieder

Baumann Hansjörg, dipl. Chemiker, c/o R. V. Brigas & Co. Ltd., 16 Old Court House Street, Calcuttà-I (India)
Brunner Emil Dr., dipl. Ing.-Chem., Sins AG
Sack Peter Martin Dr., dipl. Ing.-Chem., Blumenweg 19, Zürich 8
Schait-Bonissone Angela Frau Dr., Fellenbergstraße 220, Zürich 47

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

Dem Bericht für 1954/55 ist zu entnehmen, daß der Vorstand sich mit zahlreichen Problemen zu befassen hatte, die, über das eigene Gebiet der Gesellschaft hinausgreifend, in einen größeren Zusammenhang gestellt werden müssen. Aus den vorliegenden Darlegungen des Berichtes beanspruchen die folgenden Punkte allgemeines Interesse.

Gewerblicher Rechtsschutz

Patentgesetzrevision. Nachdem die Referendumsfrist am 3. November 1954 unbenützt abgelaufen ist, war damit zu rechnen, daß das Gesetz vom Bundesrat gleichzeitig mit dem Erlaß der Vollziehungsverordnung in Kraft gesetzt werde (siehe oben, unter «Mitteilungen»).

Patentschutz für Pharmazeutika in Italien. Der bereits im letztjährigen Bericht (*Chimia 8* [1954] 284) erwähnte Kampf um die Gewährung von Verfahrenspatenten ging weiter. Trotz der günstigen Urteile der Rekurskommission und des italienischen Kassationshofes wird die Möglichkeit des Erlasses eines entsprechenden Sondergesetzes immer noch in den italienischen Amtsstellen erörtert.

Dem schweizerischen Vorschlag an die AIPPI, bei der Erteilung von *Zwangslizenzen* zum Schutze des Patentinhabers gewisse Bestimmungen aufzunehmen, wird empfehlend Folge geleistet werden. Dieselbe Behörde hieß das Verbot einschränkender Bestimmung über den Gebrauch zulässiger *Fabrik-* und *Handelsmarken* gut.

Wirtschaftliche Landesverteidigung

Eine Erhebung über die Lager und den Verbrauch der wichtigsten Roh- und Hilfsprodukte ergab, daß trotz der genügenden Zufuhren die überragende Bedeutung einer ausreichenden Lagerhaltung unverändert geblieben ist.

Hinsichtlich der *Zolltarifrevision* wurde darauf hingewiesen, daß die Entwicklung des Kostenindexes keine generelle Erhöhung der Zölle rechtfertige. Immerhin enthält der Abschnitt Chemie des Zolltarifs eine Anzahl von Positionen, bei denen im Interesse der Erhaltung der inländischen Produktion eine Erhöhung der heutigen Ansätze unumgänglich ist.

Ausstellungen und Messen. Der Bericht weist darauf hin, daß die chemische Industrie, begründet durch die Vielzahl der Anlässe, an ihrem zurückhaltenden Standpunkte festhält.

Auch in bezug auf die *fremdenpolizeilichen Bestimmungen* beharrt sie auf einer gebotenen Zurückhaltung unter Zugrundelegung wirtschaftlicher Überlegungen oder Erwägungen der Gegenseitigkeit.

Holzverzuckerungs-AG, Ems. Es wird darauf hingewiesen, daß der – vom Nationalrat abgelehnte – Artikel 19 der Vorlage über die wirtschaftliche Kriegsvorsorge in erster Linie auf die Verhältnisse bei der *Hovag* zugeschnitten erschien. Die Regelung mit der Firma soll eine fortlaufende jährliche Abnahme von Sprit durch den Bund bis 1960 umfassen, wobei dem Emser Unternehmen die vollen Gestehungskosten vergütet werden. Bis Ende 1960 soll die Firma die Eigenwirtschaftlichkeit erreichen. Schließlich soll während der Dauer der Bundeshilfe eine ungerechtfertigte Konkurrenzierung schweizerischer Unternehmen unter gleichzeitiger Kontrolle verhindert werden. Der Bericht äußerst sich sehr skeptisch zu dieser Stützungsaktion. Es wird auch bezweifelt, daß eine erfolgreiche Verwirklichung des Projektes der Glyceringewinnung aus Holzzucker möglich ist. Endlich wird betont, daß es nicht angehe, der exportorientierten schweizerischen chemischen Industrie Belastungen zuzumuten und daß die staatlichen Hilfsmaßnahmen keinesfalls die Wettbewerbsbedingungen zum Nachteil der bestehenden Industrie verschieben dürfen. Dem Umstande, daß die *Hovag* über die Bundeshilfe hinaus über Produktionsanlagen verfügen wird, die zu Lasten Dritter völlig abgeschrieben wurden, wird außerdem nicht Rechnung getragen.

Preisgestaltung für Industriesprit. Die begrüßenswerte Herabsetzung des Verkaufspreises für Industriesprit um 10 % (gegenüber 1951) geht nicht über eine symbolische Annäherung an den durch die Gesetzgebung fixierten Abgabepreis hinaus. Die Alkoholverwaltung war zwar bemüht, durch den Import gegenüber einzelnen überteuerten inländischen Produktionen einen Ausgleich zu schaffen. Trotzdem wird sich die Hilfeleistung des Bundes an die *Hovag* dahin auswirken, daß die Preisdifferenz durch Leistungen des Schweizerischen Straßenverkehrsverbandes bzw. des Bundes ausgeglichen werden muß.

Außenwirtschaft

Die Ausfuhr chemischer Produkte erreichte im Jahre 1954 den Betrag von 898 Millionen Franken bzw. 173 Millionen Franken mehr als im Vorjahre. Hierbei haben die Exporte nach Ländern außerhalb des EPU-Raumes stärker zugenommen als diejenigen nach deren Mitgliedstaaten. Der Anteil des letzteren ging auf 57 %, verglichen mit 63 % pro 1953, zurück. Die Steigerung ist eine Folge insbesondere von einer Ausweitung im Verkehr mit Ländern des amerikanischen Kontinents. Die zunehmenden Exporte riefen nach einer Steigerung der Einfuhren. Die Gruppe «Chemikalien zu gewerblichem Gebrauch» erfuhr eine Erhöhung gegenüber dem Vorjahre um 96000 t, diejenige der technischen Fette, Wachse, Teer- und Harzöle eine solche um 15000 t.

Die Liberalisierung der Mitgliedsstaaten der OECE zeigte keine wesentliche Ausweitung. Wenn eine solche vorgenommen wurde, so betraf sie mehrheitlich Roh- und Hilfsprodukte, die von der Schweiz nicht geliefert werden können. Die protektionistische Einstellung einzelner ausländischer Wirtschaftsgruppen erschwert jeden weiteren Liberalisierungsfortschritt. Da für verschiedene chemische Erzeugnisse auch in den Ländern der OECE noch Einfuhrbeschränkungen bestehen, kommt den bilateralen Wirtschaftsverhandlungen mit diesen Ländern große Bedeutung zu.

Wirtschaftsbeziehungen mit einzelnen Ländern. Der Warenverkehr mit der *Bundesrepublik Deutschland* hat im Jahre 1954 eine abermalige Ausdehnung erfahren. Die Exporte aus der Schweiz stiegen von 73 Millionen Franken im Vorjahre auf 86 Millionen Franken an, die Importe sogar von 105 auf 132 Millionen Franken. Wenn auch Deutschland als Abnehmer wie als Lieferant an erster Stelle steht, muß doch berücksichtigt werden, daß die Schweiz nicht nur chemische Rohstoffe, sondern in großem Umfange auch Fertigprodukte dorther bezogen hat. Es wird daher der Wunsch ausgesprochen, daß die Bundesrepublik die prohibitiv wirkenden Zollansätze auf gewisse chemische Erzeugnisse senken sollte, daß ferner die 1951 festgelegten Zollkontingente den heutigen Verhältnissen angepaßt werden müßten. Zahlreiche neuentwickelte Produkte können wegen der hohen Zollbelastung nur in beschränktem Umfange durch die deutsche Kundschaft bezogen werden.

Frankreich. Währenddem die Lieferung von chemischen Produkten nach Frankreich eine Zunahme von 69 Millionen Franken im Vorjahre auf 74 Millionen Franken pro 1954 erreichte, stiegen die Importe chemischer Erzeugnisse von dorther um 15 Millionen Franken an. Zudem erlitten die Ausfuhren – verglichen mit demselben Zeitraum des Vorjahres – im ersten Quartal 1955 einen deutlichen Rückgang, die Importe dagegen eine abermalige Zunahme.

Die Liberalisierung von 73 %, welche Frankreich vorgenommen hat, beträgt für den Chemiesektor nur 66 %. Für zahlreiche schweizerische chemische Erzeugnisse wird auch dieser Prozentsatz nicht erreicht, da viele derselben weiterhin kontingentiert sind. Überdies werden häufig die Einfuhrbewilligungen verweigert, weil die betreffenden Produkte auch in Frankreich hergestellt werden. Die bisherigen kurzfristigen bilateralen Abkommen über den Warenaustausch sind trotz der unentwegten Bemühungen unserer Handelsdelegation aufgehoben worden, und vom 1. Juli bis 29. Oktober 1955 bestand ein vertragsloser Zustand zwischen den beiden Ländern.

Italien. Mit Ausfuhren im Werte von 68 Millionen Franken und Einfuhren in der Höhe von 17 Millionen Franken ergaben sich auf dem chemischen Gebiete im Jahre 1954 ungefähr die gleichen Verhältnisse wie im Vorjahre.

Seit einigen Monaten sind dadurch Schwierigkeiten entstanden, daß Italien nach einem neuen Dekret die ausländischen pharmazeutischen Spezialitäten mit einer um 3 % höheren Umsatzsteuer belegt als die inländischen. Diese Diskriminierung, die selbstredend auch die schweizerischen Pharmazeutika betrifft, steht im Widerspruch zum Handelsvertrag von 1923 sowie zum Abkommen über den Heilmittelhandel, das 1936 zwischen den beiden Ländern abgeschlossen wurde. Man hofft, daß die Bemühungen der schweizerischen Gesandtschaft in Rom zu einer befriedigenden Lösung der Angelegenheit führen werden.

Österreich. Die Wiedererstarkung der österreichischen Wirtschaft führte 1954 zur Liberalisierung von 75 % der Einfuhren. Für die noch nicht liberalisierten chemischen Erzeugnisse, d.h. einen Teil der Kunststoffe, der Pharmazeutika, Weichmacher, Lösungsmittel, agrochemischen Produkte und Textilhilfsmittel, konnten weitgehend befriedigende Kontingente vereinbart werden.

Sterlinggebiet. Die Exporte nach *Großbritannien* erfuhren 1954 eine Zunahme um 8 Millionen Franken, die Chemikalienimporte von dorther eine solche um 5 Millionen Franken. In Verhandlungen, die im Januar 1955 in London geführt wurden, konnte eine Erhöhung der britischen Einfuhrquote für schweizerische Farbstoffe von 13,5 auf 16 Millionen Franken erreicht

werden. Die früher benötigten Importbewilligungen (Leim, pharmazeutische Spezialitäten usw.) sind weggefallen, da die betreffenden Produkte auf die Freiliste gesetzt worden sind.

Erfreuliche Fortschritte wurden auch im Export nach anderen Ländern des Sterlinggebietes, so nach *Australien*, *Indien* und *Pakistan*, erzielt, insbesondere für Heilmittel, synthetische Riechstoffe und Farbstoffe.

Benelux-Länder. Das Warenabkommen mit den *Niederlanden* wurde im September 1954 verlängert, wobei das Kontingent für Kunststoffe erhöht, für Textilhilfsmittel, Lacke und Farben die bisherigen Quoten aufrechterhalten wurden. Die niederländischen Bezüge erfuhren mit 30 Millionen Franken pro 1954 eine Steigerung um 5 Millionen Franken gegenüber dem Vorjahre. Auch nach *Belgien* und *Luxemburg* sowie nach *Belgisch-Kongo* konnten die Exporte gesteigert werden.

Skandinavische Staaten. Die Ausfuhren nach *Dänemark*, *Norwegen* und *Schweden* bewegten sich im großen und ganzen auch 1954 auf aufsteigender Linie. Die Warenabkommen, die unsere Erzeugnisse weitgehend von Kontingentierungen befreit haben, wurden schon mehrmals ohne wesentliche Änderungen verlängert.

Finnland hat für bestimmte chemische Produkte vermehrte Einfuhrbewilligungen erteilt, die seit Juni 1955 organische Farben, Mineral- und Metallfarben, Gerbstoffe und Düngemittel neben den schon früher freigegebenen Arzneimitteln umfassen.

Spanien. Die Exporte nach Spanien bewegten sich 1954 mit 17 Millionen Franken ungefähr auf derselben Höhe wie im Vorjahre. Ein neuerliches Handelsabkommen sieht vor, daß neben den bilateralen Kontingenten für Waren, die Spanien besonders interessieren, Spezialbewilligungen erteilt werden können, die über diese Abkommen hinausgehen. Es wird sich zeigen, ob sich dieselben in der Praxis als günstig erweisen werden. Schwierigkeiten bestehen einstweilen noch darin, daß die schweizerischen Bezüge nicht genügen, um den Clearing so zu alimentieren, daß die Lieferungen aus der Schweiz nach Spanien bezahlt werden können.

Türkei. Trotzdem die großen Guthaben, welche bis 1953 aufgelaufen waren, durch eine Vereinbarung mit der türkischen Regierung in die Schweiz transferiert werden konnten, sind neuerdings bedeutende Forderungen entstanden. Die türkische Zentralbank erklärte sich außerstande, die Zahlungen der Importeure an die schweizerischen Lieferanten weiterzuleiten. Es wird daher behördlicherseits nach einer geeigneten Lösung gesucht. Der Bericht weist darauf hin, daß trotz des Transfer-Risikos im Interesse der Aufrechterhaltung der Beziehungen die Exporte in einem gewissen Umfange beibehalten werden sollten.

Oststaaten. Der Export hat für Farbstoffe, Pharmazeutika, teilweise auch für Zwischenprodukte wiederum etwas zugenommen. Aus der *Tschechoslowakei* und aus *Ungarn* wurde im Berichtsjahre mehr importiert als im Vorjahre. Der Güteraustausch wickelt sich zur Hauptsache auf der Basis von Gegenseitigkeitsgeschäften ab.

Lateinamerika. Die Ausfuhr von Pharmazeutika, Farbstoffen und synthetischen Riechstoffen nach *Argentinien* erfuhr einen gewissen Aufschwung. Für andere Produkte ist die Lage noch unbefriedigend. *Brasilien* steigerte seinen Import in erfreulicher Weise, mit *Guatemala* und *Chile* konnten Meistbegünstigungsabkommen getroffen werden.

Ausfuhrüberwachung – Kontingentsverwaltung

Der Abbau der Ausfuhrüberwachung, die 1951 (Koreakrise) wieder eingeführt worden war, machte anfangs 1955 weitere Fortschritte. Die getroffenen Maßnahmen befriedigen jedoch noch nicht, denn zahlreiche Sammelpositionen des Zolltarifs unterstehen noch der Überwachung, weil sie eine kleine Zahl kontrollierbarer Produkte umfassen. Durch «ex-Positionen» könnte hier Abhilfe geschaffen werden.

Die Zahl der im 1. Semester 1955 eingegangenen Ausfuhrgesuche war um 30 % geringer als im gleichen Zeitraum des Vorjahres. Die Kontrolle des Zahlungsverkehrs konnte noch nicht abgebaut werden.

Organisation Européenne de Coopération Economique

Durch die Arbeitsausschüsse *(working parties)* wird die Tätigkeit des Gesamtkomitees erleichtert. Als neue Arbeitsgruppen sind zu den bisherigen diejenigen für Kunststoffe sowie für Seifen und Waschmittel gebildet worden. In beiden ist die Schweiz vertreten.

Bei den chemischen Düngemitteln nimmt der Verbrauch langsam zu, ohne die Ausweitung der Produktion zu erreichen. Bei den Farbstoffen zeigt sich, daß die hochwertigen Typen größeres Interesse bei den Abnehmern finden. Die Erdölindustrie gewinnt an Bedeutung, seit eine ganze Reihe von Roh- und Zwischenprodukten, die früher von Drittländern bezogen werden mußten, nunmehr innerhalb des OECE-Raumes zur Verfügung steht.

Die *Liberalisierung des Wirtschaftsverkehrs* stößt angesicht der protektionistischen Haltung verschiedener Länder auf Schwierigkeiten, die bei gutem Willen zu überwinden wären.

Fragen des Arbeitsverhältnisses

Der Beschäftigungsgrad in der chemischen Industrie gibt im Berichtsjahre zu keinen besonderen Bemerkungen Anlaß. Die Bestrebungen zur Steigerung der Unfallverhütung machen durch das gemeinsame Vorgehen der Suva, der Fabrikinspektorate und von Vertretern der Industrie weitere Fortschritte.

Hinsichtlich der *Produktivität* in der chemischen Industrie wurde eine Resolution gefaßt, welche die Produktivitätsförderung begrüßt, aber vorsieht, daß diese sich nicht zu Lasten der Arbeitnehmer und durch Verminderung der Arbeitsgelegenheiten auswirke.

Die *AHV-Ausgleichskasse Chemie* verzeichnete eine Zunahme der beitragspflichtigen Lohnsumme sowie der Arbeitgeber- und Arbeitnehmerbeiträge.

Wissenschaft

Neben der bereits im Vorjahresbericht erwähnten Gründung der «Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen» wurde 1955 eine «Europäische Föderation Korrosion» gegründet, welcher bereits 30 Organisationen (darunter auch schweizerische) angeschlossen sind.

Vergabungen des Schweizerischen Chemie-Syndikats

Im Berichtsjahre wurden rund 17400 Franken von den verschiedenen Instituten unseres Landes für wissenschaftliche Forschungsarbeiten, zur Anschaffung von Literatur und von Apparaten sowie als Beiträge für den Besuch von Tagungen und Kursen zur Förderung der Wissenschaft verwendet.

Dr. A. EBERT

Chemische Gesellschaft Zürich

Generalversammlung und Sitzung vom 2. November 1955

Tätigkeitsbericht für das Jahr 1954/55. 1. Vorstand. Präsident: Prof. Dr. H. HOPFF. Vizepräsident: Prof. Dr. M. VISCONTINI. Sekretär: Dr. H. H. KUHN. Kassier: dipl. Ing.-Chem. K. WEBER.

2. Mitgliederbestand am 26. Oktober 1955. Kollektivmitglieder 72, ordentliche Mitglieder 160, total 232. Auf die Erhebung von Beiträgen der Studierenden wurde verzichtet und daher die Kategorie der Studentenmitglieder gestrichen.

3. Sitzungen und Vorträge. 3. November 1954: Generalversammlung. Prof. Dr. H. STAUDINGER (Freiburg im Breisgau), Die makromolekulare Chemie. – 17. November 1954: J. R. WHINFIELD (Harrogate, England), Terylene. – 1. Dezember 1954: Prof. Dr. R. MECKE (Freiburg im Breisgau), Neuere Ergebnisse zur Frage der Wasserstoffbrückenbindung. – 15. Dezember 1954: Prof. STIG CLAESSON (Uppsala), New Physicochemical Methods in the Study of Proteins and Other Macro-

molecules. – 19. Januar 1955: Prof. Dr. W. KERN (Mainz), Die Katalyse der Autoxydation ungesättigter Verbindungen. – 2. Februar 1955: Dr. G. HUBER (Basel), Über neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Rohrzucker-Synthese. – 16. Februar 1955: Frau Prof. Dr. M. GOEHRING (Heidelberg), Neuere Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – 23. Februar 1955: Prof. Dr. R. KUHN (Heidelberg), Über die Oligosaccharide der Frauenmilch. – 20. April 1955: Prof. R. M. BARRER (London), Separations Using Crystals as Molecular Sieves. – 4. Mai 1955: Prof. A. I. VIRTANEN (Helsinki), Neue Amino- und Ketosäuren in Pflanzen und Biosynthese der Aminosäuren. – 18. Mai 1955: Prof. W. E. DOERING (New Haven, USA), Tropilium Ion—A New Aromatic Structure. – 1. Juni 1955: Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH (Zürich), Die analytische Verwendung der Komplexone. – 15. Juni 1955: Prof. Dr. F. A. HENGLEIN (Karlsruhe), Über Umesterungsreaktionen zum Aufbau makromolekularer (silikonähnlicher) Stoffe. – 29. Juni 1955: Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS (Freiburg im Breisgau), Aus der Chemie der Trithione. – 6. Juli 1955: Prof. Dr. P. D. BARTLETT (Cambridge, USA), Ring Structure and Reaction Mechanism in Elemental Sulfur. – 13. Juli 1955: Prof. Dr. G.-M. SCHWAB (München), Zum elektronischen Mechanismus der Katalyse an Metallen und Oxyden.

Die Generalversammlung genehmigte einstimmig den Bericht und die Rechnung für das Gesellschaftsjahr 1954/55 und bestellte den Vorstand für 1955/56 wie folgt: Präsident: Prof. Dr. M. VISCONTINI. Vizepräsident: Prof. Dr. H. GÜNTHARD. Sekretär: cand. chem. H. R. WEILENMANN. Kassier: dipl. Ing.-Chem. K. WEBER.

G. WITTIG (Tübingen), *Synthesen über Stickstoff-ylide and Phosphor-ylene*

Als *Ylide* und *Ylene* bezeichnet der Referent Verbindungen, die aus quartären Ammonium- bzw. Phosphoniumsalzen durch Einwirkung lithium-organischer Verbindungen erhalten werden und mit deren Hilfe zahlreiche Synthesen, insbesondere von schwer zugänglichen Kohlenwasserstoffen, ermöglicht worden sind.

Die z. B. aus Tetramethylammoniumbromid erhaltenen *Stickstoff-ylide* sind Betaine mit semipolarer Bindung am Stickstoff:

$$[(CH_3)_4N]Br + C_6H_5Li \rightarrow (CH_3)_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{C}H_2 + C_6H_6 + LiBr$$

In Gegenwart gewisser an den Stickstoff gebundener Gruppen kann sich das primär entstehende Ylid umlagern, wie an Hand des Benzylides gezeigt wurde:

$$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{C}H\cdot C_6H_5 \longrightarrow (CH_3)_2N-\underset{\displaystyle CH_2\cdot C_6H_5}{\overset{\displaystyle CH\cdot C_6H_5}{|}}$$

Diese als STEVENS-Isomerisation bezeichnete Reaktion erlaubt die Synthese verschiedener Kohlenwasserstoffe, so von *4,5-Dimethyl-phenanthren*, *Dibenzo-cyclooctatetraen* und *Tetrabenzo-cyclododecahexaen*.

Die *Phosphor-ylene* werden zwar analog aus quartären Phosphoniumsalzen gewonnen, sind aber eher mit einer P=C-Bindung zu formulieren, z. B.:

$$[(C_6H_5)_3P(CH_3)]Br + C_6H_5Li \rightarrow (C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}-\overset{\ominus}{C}H_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_3P=CH_2$$

Das auf diese Weise erhaltene *Triphenyl-phosphin-methylen* setzt sich mit Benzophenon zu Triphenyl-phosphinoxyd und asymmetrischem *Diphenyl-äthylen* um:

$$(C_6H_5)_3P=CH_2 + (C_6H_5)_2CO \rightarrow (C_6H_5)_3PO + (C_6H_5)_2C=CH_2$$

Die auf Grund dieser Reaktion versuchte Olefinierung von Carbonylverbindungen führte zur Synthese zahlreicher Verbindungen, bei denen die C=C-Bindung an Stelle der ursprünglichen C=O-Bindung tritt. Die Methode eignet sich besonders zur Darstellung von *Polyenen* und *Cyclopolyenen*. In Zusammenhang damit stehen auch einige Synthesen von Naturstoffen, so von *Vitamin-D_2*-Derivaten, Önanthetol, *β-Carotin* und *Vitamin A*.

A. BIELER

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Werkstoffe der chemischen Technik. Von L. PIATTI. Band 3 der «Grundlagen der chemischen Technik», herausgegeben von H. MOHLER und O. FUCHS. 388 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1955. Gebunden Fr. 29.10. – Die mit dem vorliegenden Band begonnene neue Buchreihe verfolgt den Zweck, wichtige Themata der chemischen Technik in Einzelbänden zu behandeln. Dieser neue Weg ist eingeschlagen worden, weil die großen Handbücher bei dem heutigen Tempo der Entwicklung kaum mehr Schritt halten können und man sich mit den Einzelbänden viel besser den jeweiligen Bedürfnissen anpassen kann. Die Buchreihe wendet sich an Chemiker, Physiker und Ingenieure und ist sowohl für Studierende wie für Praktiker bestimmt. Das bedingt eine für alle diese Kreise verständliche Darstellungsart und eine entsprechende Auswahl der Autoren, die alle mit der Technik in enger Verbindung stehen sollen. Am Anfang der Reihe stehen einige Bände über die allgemeinen physikalischen, thermodynamischen und mathematischen Grundlagen der chemischen Technik sowie über allgemeine apparative Fragen, wie Meß- und Regeltechnik, Material- und Konstruktionsprobleme. Die größere Zahl der Bände soll den einzelnen verfahrenstechnischen Operationen und chemischen Prozessen gewidmet sein. – Der als erster der Reihe erschienene Band 3 entspricht vollauf den Erwartungen, die man auf Grund der Ankündigungen der Herausgeber hegen durfte. Da die darin behandelten Werkstoffe eine der Hauptgrundlagen der chemischen Technik und eine Voraussetzung für deren neueste Entwicklung bilden, ist ihre Behandlung in einem der ersten Grundlagenbände durchaus zu begrüßen. Es ist dem seit langem mit dem Gebiet theoretisch und praktisch vertrauten Verfasser gelungen, das enorme Material über Werkstoffe und insbesondere über die Korrosion in konzentrierter Form und doch umfassend darzustellen. Das Werk besteht aus einem allgemeinen Teil über die Werkstoffe und einem speziellen über die einzelnen Materialien. Aufbauend auf den Mikroeigenschaften, wie Bindungsarten, Struktur und Gefüge, werden die durch diese bedingten Makroeigenschaften behandelt und speziell Festigkeit, Härte und Verhalten der Oberflächen berücksichtigt. Vorwiegend für den Ingenieur bestimmt sind die Kapitel über die Veränderungen von Werkstoffen während der Verarbeitung und über Werkstoff-Fehler. Die meist zerstörungsfrei durchgeführte Fehlerprüfung mit Hilfe von Röntgenstrahlen und radioaktiven Substanzen, oder beruhend auf elektrischen, akustischen und magnetischen Methoden, erfährt eine leichtverständliche Darstellung. Den Chemiker werden besonders das Wesen der Korrosion und ihre zahlreichen Erscheinungsformen interessieren, ferner die damit in Zusammenhang stehenden wichtigen Fragen der Korrosionsprüfung und -verhütung und nicht zuletzt auch die Einwirkung der Werkstoffe auf das zu behandelnde Gut. Der spezielle Teil bringt eine Übersicht über die einzelnen Werkstoffe. Neben den metallischen wird auch den anorganischen nichtmetallischen Werkstoffen und den organischen Kunststoffen, die auch im Apparatebau zunehmende Bedeutung erlangen, die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt. Welchen extremen Bedingungen die Werkstoffe heute vielfach genügen müssen, zeigen die Ausführungen über spezielle Werkstoffe für hohe und tiefe Temperaturen und für die Hochdruck- und Vakuumtechnik. Wenn in vielen Kapiteln nur auf das Wesentliche eingegangen werden konnte, so findet der Leser dafür reichliche Hinweise auf die neueste Spezialliteratur über die betreffenden Gebiete. – Ausstattung und Illustration des Werkes entsprechen in jeder Beziehung den bereits bekannten vortrefflichen Erzeugnissen des Verlags. Auf Grund dieses ersten Bandes dürfen die Interessenten mit Zuversicht der Fortsetzung der Reihe entgegensehen.

A. BIELER

Prüfung und Verarbeitung von Arzneidrogen. Von F. GSTIRNER. 1. Band: *Chemische Prüfung, allgemeine und spezielle Methoden.* 2. Band: *Verarbeitung.* XI + 377 / V + 249 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 36.–/DM 24.–. – Der durch sein 1949 erschienenes Buch *Einführung in die Arzneibereitung* bekannte Autor hat es unternommen, ein zweiteiliges Werk über Prüfung und Verarbeitung von Arzneidrogen herauszugeben. Die Zweiteilung ist sehr zweckmäßig. Im ersten Band findet man die allgemeinen chemischen, physikalisch-chemischen Bestimmungsmethoden neben einigen biologischen Prüfungen für Arzneidrogen. Der Autor hat dabei nicht nur die in verschiedenen Arzneibüchern aufgeführten Methoden übernommen, sondern sich der Mühe unterzogen, das Schrifttum der letzten zwanzig Jahre kritisch zu sichten und vor allem die heute üblichen Verfahren zu berücksichtigen. In vielen Fällen beschränkt er sich nicht nur auf die Wiedergabe einer Methode, sondern überläßt dem Praktiker die Wahl. Dies gilt besonders für die Bestimmung der ätherischen Öle, der Gerbstoffe, der Saponine. Bei den speziellen Prüfungen einzelner Drogen ist es verständlicherweise ganz unmöglich, überall die neuesten Verfahren zu erfassen, weil alles im Fluß ist, so z.B. bei der papierchromatographischen Trennung der *Secale*-Alkaloide. In einem Kontroll-Laboratorium für pharmazeutische Spezialitäten lassen sich isolierte und chemisch einwandfrei charakterisierte Wirkstoffe aus Drogen nach speziellen Methoden vielfach gut bestimmen und damit auch normieren. Für Drogenauszüge ist das wesentlich schwieriger, und da füllt das vorliegende Werk eine große Lücke weitgehend aus. – Im zweiten Band befaßt sich der Autor mit der Verarbeitung der Drogen. Derjenige, welcher sich mit den Problemen der galenischen Pharmazie zu befassen hat, findet hier für die Herstellung z.B. von Extrakten, Tinkturen usw. wertvolle Anregungen. – Der Praktiker, für welchen die vorliegenden zwei Bände vor allem bestimmt sind, hat ein Nachschlagewerk in Händen, welches ihm im Hinblick auf die Normierung von Arzneidrogen wertvolle Dienste leisten wird.

A. BÜRGIN

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Reports on the Progress of Applied Chemistry, Vol. XXXIX (1954). Herausgeber: H.S. ROOKE. 1125 Seiten. Society of Chemical Industry, London 1955.

Handbuch der technischen Elektrochemie, 3. Band: *Die technische Elektrolyse im Schmelzfluß.* 2. Auflage. Herausgegeben von G. EGER. XV + 720 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1955. Gebunden DM 56.–.

Lithium Aluminium Hydride in Organic Chemistry. Von V.M. MIĆOVIĆ und M.L. MIHAILOVIĆ. 11 + 193 Seiten. Serbian Academy of Sciences, Beograd 1955. Broschiert $ 3.00.

Grundriß der anorganischen Chemie. 5. Auflage. Von H. REMY. XVIII + 328 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1955. Gebunden DM 8.65.

Grundlagen der Metallkunde in anschaulicher Darstellung. 4., verbesserte und erweiterte Auflage. Von G. MASING. VI + 153 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Broschiert DM 12.60.

Particle Size Determination. Von R.D. CADLE. Interscience Manual 7. XV + 303 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Gebunden $ 5.50.

Biochemistry of the Nervous System. Herausgegeben von H. WAELSCH. XVII + 537 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden $ 11.50.

Small-Angle Scattering of X-Rays. Von A. GUINIER und G. FOURNET, übersetzt von CH.B. WALKER, mit einer Bibliographie von K.L. YUDOWITCH. XI + 268 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden $ 7.50.

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Von H. STAUDINGER 6. Auflage, unter Mitarbeit von W. KERN. XII + 168 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Broschiert DM 12.60.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Synthese von Vitaminen

Eli Lilly & Co., Indianapolis:

306051 (P 51). 2-Methyl-3-acetyl-4,5-pyridindicarbonsäurediäthylester. Zwischenprodukt für die Synthese des Pyridoxins. Ringschluß von N-(1-Methyl-3-keto-1-butenyl)-N-(2', 3'-dicarbäthoxy-3'-keto-1'-propenyl)-amin.

306643/4 (P 51). 5-Acetyl- bzw. 5-Cyano-6-methyl-2,3,4-pyridintricarbonsäure-triäthylester; Zwischenprodukte für die Synthese des Pyridoxins. Ringschluß eines α-Keto-γ-alkoxy-akonitsäure-triäthylesters mit Iminoacetylaceton bzw. Diacetonitril.

N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

307622 (P 51). β-Jonylidenacetaldehyd. Oxydation von β-Jonylidenäthanol mit Braunstein.

Knoll AG, Ludwigshafen am Rhein:

307624 (P 51). 2-Keto-l-idonsäure. Oxydative Vergärung von l-Idonsäure mit *Pseudomonas aeruginosa.*

Eastman Kodak Company, Rochester (USA):

308559 (P 51). Phytolketon. Einwirkung von Pseudojonon auf eine Organometallverbindung, hergestellt aus einem Acetal eines 5-Halogen-pentanon-(2) und Mg oder Li; Wasserabspaltung, Hydrierung und Hydrolyse.

2. Synthese von Steroiden

Syntex S.A., Mexico:

306045 (P 50). Bromierung von 12-Keto-spirostanen (12-Keto-sapogeninen) zu den entsprechenden 11,23-Dibromderivaten; Zwischenprodukte für die Synthese von Nebennierenrindenhormonen.

Ciba AG, Basel:

307319 (50). Δ^{22}-3β-Acetoxy-11-keto-ergosten. Man oxydiert Ergosterin-D-acetat mit einer Persäure, behandelt das erhaltene 9,11-Epoxyd mit einem hydrolysierenden und gleichzeitig isomerisierenden Mittel (z.B. mit einer verdünnten Säure), oxydiert das gebildete $\Delta^{8:9,22}$-3β-Acetoxy-7,11-dioxy-ergostadien, reduziert partiell und wandelt die Carbonylgruppe in 7-Stellung des entstandenen Δ^{22}-3β-Acetoxy-7,11-diketo-ergostens in eine Methylengruppe um.

308687 (P 51). Selektive Hydrierung der 5,6-Doppelbindung von Steroiden, welche eine solche Doppelbindung konjugiert mit einer weiteren Doppelbindung im Ring B besitzen, mit Raney-Nickel.

Merck & Co., Inc., New York:

307320 (P 51). Selektive Hydrierung der 5,6-Doppelbindung in Steroiden mit konjugierten Doppelbindungen in 5,6- und 7,8-Stellung mit Raney-Nickel.

307321 (P 51). 7-Keto-4b-methyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-dodecahydro-phenanthren-1,4-diol. Umsetzung von 5-Methyl-6-keto-perhydronaphtalin-1,4-diol mit Methylvinylketon.

308891 (P 51). 11-Keto-steroide. Man führt Cyclopentanopolyhydrophenanthren-Verbindungen mit einer Doppelbindung in Stellung 7 : 8 mit Mercuriacetat in die entsprechenden Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen in den Stellungen 7 : 8 und 9 : 11 über, wandelt diese mit Persäuren in Epoxyde um, behandelt mit einem Adsorptionsmittel, oxydiert die dabei entstandenen Δ^{8}-7,11-Dioxy-Verbindungen zu den entsprechenden 7,11-Diketonen, sättigt die Doppelbindung in Stellung 8 : 9 ab und reduziert zur 11-Ketoverbindung.

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

308263 (P 51). 11,14-Peroxyd von 3β-Acetoxy-ergostatrien-(6,8,22). Aus 3β-Acetoxy-ergostatetraen-(6,8 : 14,9 : 11,22) durch Oxydation unter Belichtung.

3. Synthese von Chloramphenicol und verwandten Verbindungen

Parke, Davis & Co., Detroit:

305713 (P 51). erythro-1-(*p*-Nitro-phenyl)-2-dichloracetamido-1,3-propandiol. Umsetzung der Aminoverbindung mit Dichloracetamid oder seinen N-Acyl-derivaten.

307628 (51). D-threo-1-(*p*-Nitro-phenyl)-1-dichloracetoxy-2-amino-propanol-3. Behandlung von D-threo-2-Dichlormethyl-4-oxymethyl-5-(*p*-nitro-phenyl)-oxazolin mit Mineralsäure.

308269 (P 51). threo-1-(*p*-Nitro-phenyl)-2-acetylamino-propandiol-1,3. Reduktion von *α*-Acetylamino-*β*-oxy-*p*-nitro-propiophenon mit Alkalimetallborhydrid.

C. F. Boehringer & Söhne GmbH, Mannheim-Waldhof:

306370 (P 51). 2,2-Dimethyl-5-brom-6-phenyl-1,3-dioxan. Kondensation von Zimtalkoholbromhydrin mit Aceton.

Farmaceutici Italia S. A., Mailand:

306053 (P 50). threo-1-Phenyl-1,3-diacetoxy-2-amino-propan. Einwirkung eines dehydratisierend wirkenden Chlorids auf threo- oder erythro-1-Phenyl-2-acetylamino-3-acetoxy-propanol-1.

308893 (P 51). threo-1-Phenyl-1,3-bis-dichloracetoxy-2-amino-propan. Selektive Acylierung des entsprechenden Aminopropandiols.

Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára R.T., Ujpest:

309173 (P 50). threo-1-Phtalimino-2-phenyl-2-methoxy-propionaldehyd. Katalytische Hydrierung des entsprechenden Propionsäurechlorids.

4. *Farbstoffzwischenprodukte*

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

306052 (P 49). Kobalthaltiges Polyiminoisoindolenin. Einwirkung von starker Salpetersäure auf Kobaltphtalocyanin.

308566 (P 51). Durch Einwirkung von 1 Mol Phosphorpentachlorid auf 1 Mol Phtalimid (gegebenenfalls kernsubstituiert) erhält man 1-Chlor-3-oxo-isoindolenin, das bei Einwirkung eines weiteren Mols Phosphorpentachlorid in das 1,3,3-Trichlorisoindolenin übergeht.

Ciba AG, Basel:

306055 (52). Überführung der durch Kuppeln von diazotiertem 1-Amino-2-methyl-4-chlor-benzol mit 2-Oxy-naphtalin-6-sulfonsäure erhältlichen Farbstoffsulfonsäure mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid in das entsprechende Sulfonsäurechlorid; Zwischenprodukt für Azopigmente.

306992 (52). 1-(*β*-Amino-äthylamino)-anthrachinon. Aus 1-Chloranthrachinon und Äthylendiamin.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

306645 (P 51). 6-(2′-Oxy-3′-naphtoylamino)-indazol; Azo-Kupplungskomponente. Kondensation von 6-Amino-indazol mit 2-Oxy-3-naphtoesäure in Gegenwart von Phosphortrichlorid.

5. *N-Ring-Verbindungen*

Casella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main:

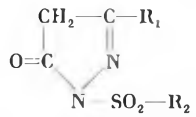
306990 (P 51). Dipropionsäuren der heterozyklischen Reihe. Anlagerung von Acrylsäure an heterozyklische Verbindungen, welche im Ring zwei NH-Gruppen und mindestens eine CO- oder CS-Gruppe enthalten.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

307324 (P 51). 2-Amino-4-oxy-5-(*p*-chlor-phenyl)-6-äthyl-pyrimidin. Kondensation von Guanidin mit *α*-(*p*-Chlor-phenyl)-*β*-oxo-valeriansäure-äthylester in Oleum.

Sandoz AG, Basel:

307973 (52). 5-Pyrazolone der Formel



worin R_1 Methyl, einen Rest der Benzol-, Furan- oder Furfurylreihe oder eine Carboxy-, Carbonsäureester- oder Carbonsäureamidgruppe und R_2 einen Alkyl-, Aralkyl; Phenyl- oder Naphtylrest bedeutet. Aus einer Ketocarbonsäureverbindung der Formel R_1–CO–CH_2–CO–R_3 (R_3 = Alkoxy oder Amino) und einem Sulfonsäurehydrazid der Formel H_2N–NH–SO_2–R_2.

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

309175 (52). Pyridin-4-aldehyd. Katalytische Oxydation von Pyridyl-4-carbinol bei 200 bis 400 °C.

6. *Verschiedenes*

Heyl & Co., Berlin-Steglitz:

305708 (P 50). Tetraphenylbornatrium. Umsetzung von 4 Mol Phenylmagnesiumbromid mit 1 Mol Bortrifluoridätherat und Einwirkung eines Natriumsalzes.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

306369 (P 51). Acetylacetaldehyd-dimethylacetal. Man lagert 3 bis 4 Mol Methanol an Diacetylen an und verseift vorsichtig.

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf-Holthausen:

306371 (P 51). Pentaerythrit-dichlorhydrin. Abspaltung von Schwefeldioxyd aus Pentaerythrit-dichlorhydrin-monoschwefligsäureester.

306639 (P 51). Pentaerythrit-dichlorhydrin-monoschwefligsäureester. Einwirkung von Thionylchlorid auf Pentaerythrit in Gegenwart von Pyridin.

309178 (P 51). 3,6-Di-oxaspiro-(3,3)-heptan neben andern Oxacyclobutanverbindungen. Einwirkung von mehr als 2 Mol alkoholischer Alkalilauge auf 1 Mol Pentaerythrit-dichlorhydrin-monoschwefligsäureester.

The Wellcome Foundation Ltd., London:

306993 (P 52). Xanthen-9-carbonsäure. Einwirkung von Blausäure auf Xanthydrol in Eisessig und Verseifung des gebildeten 9-Cyan-xanthens.

Sandoz AG, Basel:

307322 (52). Di-(*α*-naphtoyl)-D-weinsäure; zur Auftrennung von Alkaloidgemischen verwendbar. Aus Naphtoesäurechlorid und D-Weinsäure.

J. R. Geigy AG, Basel:

307629 (52). Monosubstituierte Hydrazine, deren Hydrazinrest nicht direkt an einen aromatischen Rest gebunden ist. Man führt ein Hydrazid mit einem leicht abspaltbaren Acylrest mit einem Keton oder Aldehyd in das entsprechende Hydrazon um, hydriert und spaltet den Acylrest ab.

Farbenfabriken Bayer, Zweigniederlassung Krefeld-Uerdingen:

308267 (P 49). Cyclohexanonoxim. Reduktion des Calciumsalzes von Nitrocyclohexan mit Schwefelwasserstoff in saurem Medium.

W. Hemmeler

Informations Informationen Notizie

Abwasserbiologische Kurse. Die Bayerische Biologische Versuchsanstalt in München veranstaltet vom 5. bis 9. März 1956 wiederum einen Einführungskurs, welchem im Oktober ein Fortbildungskurs folgen wird.

Dechema-Kolloquien im Wintersemester 1955/56. In den *Dechema-Mitteilungen* vom Oktober 1955 werden die Themata der Vorträge bekanntgegeben, die jeweils Freitag nachmittags im Dechema-Haus in Frankfurt stattfinden. Im Rahmen dieser Veranstaltungen sprechen u.a.: am 10. Februar 1956 Dipl.-Ing. R. Steiger, Winterthur, über «Trockenlaufkompressoren»; am 13. April 1956 Prof. Dr. W. Kuhn, Basel, «Über die Präzisions-Destillationskolonne», und Generaldirektor L. Helfer, Vernier-Genève, über «Die Molekulardestillation und deren Ergebnisse in der Technik». Das Ziel der Dechema-Kolloquien ist es, neuere hervorragende Forschungs- und Entwicklungsergebnisse auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens und der chemischen Technik hervorzuheben und in einem Kreis auserlesener Fachleute zu erörtern.

Dissertationen auf dem Gebiet des chemischen Apparatewesens und angrenzenden Fachgebieten an deutschen Hochschulen. Auf Veranlassung der Dechema wird jeweils im Dezember-Heft der Zeitschrift *Chemie-Ingenieur-Technik* eine Zusammenstellung der im abgelaufenen Jahr abgeschlossenen Dissertationen dieses Fachgebietes veröffentlicht.

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