

CHIMIA

HERAUSGEBER: SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

ÉDITEUR: ASSOCIATION SUISSE DES CHIMISTES

EDITORE: ASSOCIAZIONE SVIZZERA DEI CHIMICI

Redaktionskommission / Comité de Rédaction / Comitato di Redazione

Prof. Dr. W. BUSER, Bern
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. E. STIRNEMANN, Basel
Dr. P. URECH, Neuhausen



VOL. 10 · 1956

VERLAG SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

Buchdruckerei H. R. Sauerländer & Co. Aarau

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

A

AGSTER A. B 242
ALBRECHT O. B 47
ALLEMANN K. V 95
ALTERMATT H. 157
ANMANN-BRASS H. 173; M 118
ASSEMI M. 266

B

BACHMANN P. 189
BACK G. V 66, 169, 170, 199
BADGER W. L. B 120
BANCHERO J. T. B 120
BARBIERI A. DE, V 269
BARRY BARNETT E. DE, B 144
BARTON D. H. R. B 293
BAUMGARTEN-TRAMER FRANZISKA, 136
BERNET T. B 46
BERNHARD K. V 97
BERTRAND D. B 100
BEYER H. B 144; V 270
BEZIER DENISE, B 69
BIELER A. V 44, 66, 67, 168, 198, 199, 269
BLICKE F. F. B 295
BLOM A. V. 105, 208
BONSMÄ G. F. 254, 255; V 269
BOORD C. E. B 45
BORTH R. 49, 81
BOSSERT R. G. B 45
BOURNOT K. B 271
BOYD S. N. V 199
BRADE H. 266
BRANDENBURG H. B 175
BRANDT L. B 296
BRAUDE E. A. B 68
BREDERECK H. V 27
BRETÈQUE P. DE LA, B 243
BRETSCHNEIDER H. N 91
BRITTON H. T. S. B 101
BROCHON R. 58
BRODA E. B 46
BRODE W. B. B 45
BUIST J. M. B 294
BÜRKI H. 254; V 269
BUSER W. V 96, 217
BÜTLER R. 258; V 269
BÜTTIKER W. B 295

C

CADLE R. D. B 69
CAIRNS T. L. B 68
CAMPBELL I. E. B 244
CEAGLSKE N. H. B 101
CHARLOT G. B 69
CHAUDRON G. V 144

CHERBULIEZ E. V 98
CLUSIUS K. V 92, 93
COENEN M. V 169
COOK R. H. B 295
COOKE G. W. B 296
CROCKFORD H. D. B 295
CURTIN D. Y. B 119

D

DAHN H. 262; V 270
DANCKWORT P. W. B 219
DERINGER H. V 198
DIX G. B 145
DREW T. B. B 296
DÜNKELBERG E. A. M 118

E

EBERT A. 235; V 240
ECER G. B 46, 201
EGLI R. A. 40
EHRHART G. V 142
EISCHENS R. P. V 217
EISENBRAND J. B 219
ELEY D. D. V 217
EMELÉUS H. J. V 199
ERRERA J. B 295
ESCHENMOSER A. V 55
ESCHMANN E. 58
EUCKEN A. B 295

F

FAIR C. M. B 46
FEITKNECHT W. V 217
FERNHOLZ H. B 70
FERRERO A. M 117
FESTER C. A. B 242
FIESER L. F. B 219
FIESER MARY, B 219
FISCHBECK K. B 201
FLASCHENTRÄGER B. B 293
FLOOD E. A. V 92
FOERST W. B 46, 294
FOURNET G. B 45
FRANKENBURG W. G. B 70
FRESENIUS W. B 218
FRIC R. B 295
FRIEDLANDER G. B 70
FROMHERZ H. B 218
FUCHS W. B 120
FUSON R. C. B 119

G

GÁBOR V. V 269
GANZENMÜLLER W. B 294
GARNER W. E. V 144
GAUTIER J.-A. B 100

GAYLORD N. G. B 146
GEYER J. CH. B 46
GIACOMELLO G. V 66
GILDEMEISTER E. B 271
GRAF E. G. B 70
GRAFFLIN M. W. B 120
GREENSTEIN E. A. B 241
GROB E. C. 73, 258; V 269
GÜBELI O. V 68
GUÉRIN H. B 100
GUGGENHEIM E. A. B 70
GUINIER A. B 45
GUTIÉRREZ RIOS E. V 144

H

HADDOW A. B 241
HAGEN S. K. B 218
HAJÓS A. V 269
HANS W. B 120
HASSELMANN R. B 145
HAUFFE K. B 296
HAUTH H. 262; V 270
HECHT F. B 46
HEDVALL J. A. V 143
HEERMANN, B 242
HEILBRONNER E. 256, 288; V 269
HENSEL H. R. B 219
HERSHENSON H. M. B 292
HEUMANN TH. B 28
HILDITCH T. P. B 200
HILL R. B 241
HIRSCHMÜLLER H. B 271
HODGMAN CH. D. B 100
HOFFMANN F. B 271
HOFFMANN K. V 96
HÖLEMANN P. B 145
HONDA M. 261; V 96, 270
HOOPES J. W. B 296
HOPFF H. V 94
HOERBURGER W. B 243
HOSTETTLER H. U. 132
HUBER M. E. V 92
HÜCKEL W. B 242
HUISGEN R. 266
HUNGER A. V 96

I

IEVINS A. B 218
ISELIN B. V 97
ISELIN E. B 47
ISLER O. V 97, 269
ISLIKER H. V 239

J

JAAG E. B 47
JAGGI H. 255; V 269
JANDER G. B 218

JANTSCH G. B 218
JAUNIN R. V 95
JIRA W. 266
JORDAN D. G. B 145
JOST W. B. 119

K

KALICHEVSKY V. A. B 241
KARLIK B. B 46
KENNEDY J. W. B 70
KERN W. B 68
KLEMER A. B 292
KOBÉ K. A. B 241
KOPFLER M. V 97
KÖPLI E. V 95
KOLLONITSCH J. V 269
KOMAREWSKY V. I. B 70
KOVÁTS E. 288; V 269
KRETSCHMAR H. B 45
KRÖCKER C. B 45
KRZIKALLA R. B 121
KÜSTER F. W. B 201

L

LADHART H. 125
LANCE B. B 271
LANGHAMMER G. B 293
LAUDA H. B 46
LEDERER E. B 100
LEHMANN W. V 95
LEHNARTZ E. B 293
LEICESTER H. M. B 242
LETTIGÉ H. B 70
LINTNER K. B 46
LIPP W. B 47
LÜSSI H. V 94
LÜTHI CH. V 96

M

MANSKE R. H. F. V 99
MARTIN R. W. B 243
MARXER A. 260; V 269
MASING C. B 71
MATHIEU J.-P. B 293
MAUDERLI B. B 146
MEDICUS L. B 99
MEISTER H. V 92
MENZEL K. B 271
MEREDITH R. B 293
MEYER H. V 95
MICHEEL F. B 292
MIČOVIĆ V. M. B. 28
MIHAILOVIĆ M. Y. B 28
MONTAVON M. V 97, 269
MORITZ H. B 145
MÜLLER E. B 44, 119
MÜLLER W. J. B 70

N
 NACHOD F. C. B 68
 NEISH A. C. 157
 NEUHAUS A. B 120
 NEUKOM H. 203
 NOWACKI W. 254; V 143, 269
 NOWELL J. W. B 295

O
 OSBORN C. H. B 101
 OSTER G. B 69
 OSTERLOH K. B 147
 OTT E. 112; B 120; V 94

P
 PARLOW R. B 71
 PASCAL P. B 271
 PEDRAZZOLI A. 260; V 94, 269
 PELLERIN F. B 100
 PETIT A. B 293
 PETZOLD W. B 170
 PEITZNER H. V 169
 PIEN J. B 100
 POLLISTER A. W. B 69
 POTTIER R. B 100
 PRANDTL W. B 271
 PYL TH. V 270

R
 RADALD E. N 91
 RABINOWITZ J. V 98
 RECKHARD H. B 120
 REMY II. B 69
 REUTHER II. B 99
 RIDEAL E. K. B 70
 RIECHE A. B 241

RIESENFELD E. II. B 294
 RIESTER O. V 169
 RISSMANN R. B 146
 RITSCHARD W. V 95
 RITTEL W. V 97
 ROOKE II. S. B 71
 RÜEGG R. V 97, 269
 RÜEGG W. B 146
 RYSER G. V 269

S
 SANDERMANN W. B 296
 SAUCY G. V 97, 269
 SCHACHINGER L. V 93
 SCHENK P. B 147
 SCHILDKNECHT C. E. B 244
 SCHMID II. J. V 96
 SCHMID II. R. B 242
 SCHMIDT H. V 169
 SCHMITZ-DUMONT O. B 120, 242
 SCHÖNFELD T. B 46
 SCHÖPF CL. V 216
 SCHULZE W. B 101
 SCHUMACHER E. V 95
 SCHÜTZE E. 214
 SCHWARZENDACH G. 261; V 270
 SCHWEIZER H. 194, 214
 SCHWYZER R. 265; V 97, 270
 SÉCHAUD C. v 95
 SEITH W. B 28
 SHINER R. L. B 119
 SIEBER P. 265; V 97, 270
 SIEBMANN H. B 218
 SIGNER R. V 95
 SILVERMAN J. N. V 269
 SIMON W. 256, 286; V 269
 SIPPEL A. B 241

SPÄTH W. B 201
 SPURIN II. M. B 120
 STACHELBERG M. V. B 120
 STAMM O. V 27, 98, 142, 216, 239
 STAUDINGER H. B 68
 STEGEMANN K. B 218
 STEIN W. II. V 292
 STÖCKLIN E. 33
 STRAUMANIS S. E. B 218
 STUART II. A. B 68, 243
 STURM II. B 47
 SUHRMANN R. V 217

T
 TAMM CH. 221
 TEUCHER M. 228
 THEIL A. B 201
 TODD, SIR ALEXANDER -, 281; B 295
 TREIBS W. 263; B 271; V 270
 TRICERRI S. V 94
 TSCHESCHE R. B 70

U
 UGI I. 266
 ULMH II. B 119
 URECH P. 164

V
 VALPIANA L. 33
 VINCKE E. B 100
 VISCONTINI M. 247
 VOGEL II. B 145
 VÖGLER K. V 97

W
 WAGNER II. V 97
 WALDMANN J. 237

WALKER CH. B. B 45
 WALLENFELS K. V 142
 WAELSCH II. B 100
 WALTI R. B 271
 WALZ II. 266
 WEDER K. V 94
 WEDER G. B 47
 WEHRLI S. B 100
 WEISSBERGER A. B 244
 WELLS A. F. B 210
 WESSELY F. V 198
 WEST W. B 244
 WESTERFELD W. W. B 70
 WETTER F. V 44
 WIELAND G. W. B 120
 WICKE E. B 295; V 217
 WIELAND K. 262; V 270
 WILHELM A. 275
 WINKLER H. G. F. B 121
 WITTE J. 266
 WITFOHT A. M. B 145
 WIZINGER R. V 93
 WOKER GERTRUD, B 293
 WUNDERLY CH. 1
 WYLER O. B 47
 WYSARD E. 149

Y
 YUDOWITZ K. L. B 45

Z
 ZACHERL M. K. B 46
 ZAHN H. V 66, 98
 ZELLER P. V 97, 269
 ZIEGLER E. M 116
 ZIEGLER H. B 146; V 169
 ZOLLINGER H. 33; V 168, 170

Sachverzeichnis/Table des matières

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

Titel ohne Bemerkung weisen auf Originalarbeiten

A

- AERT H. C 167, 196; M 141
 Absorption Spectra, Ultraviolet and Visible -, B 292
 Absorptionsspektrum von $TnCl_3$ -Dampf, Das - in Abhängigkeit von der Temperatur, 262, V 270
 Abstracts of the Literature on Semiconducting and Luminescent Materials and Their Applications, 1954, B 69
 Abwasserbiologischer Einführungskurs, N 268
 Abwasserbiologischer Herbstkurs in München, N 91
 Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Münchner Beiträge zur -, Band 3, B 218
 Abwehrstoffe im Blut, Die Chemie der -, V 239
 Acetylenverein, Schweizerischer -, C 167
 Achema 1958, N 168
 Achema, Frankfurt am Main, N 43
 ACHERMANN, C 267
 acide sulfurique, Valeur agricole des engrais phosphatés produits selon des procédés économisant l'-, B 296
 ACKERMANN P. C 290
 Action du sodium sur les phénylimino-éthers, V 95
 Advances in Cancer Research, Vol. III, B 241
 Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. VII, B 70
 Advances in Chemical Engineering, Vol. I, B 296
 Ageing and Weathering of Rubber, B 294
 Airlines, Seaboard and Western -, N 196
 Akademie der Naturforscher, Deutsche -, C 168
 Akademie der Wissenschaften; Nationale -, Washington, C 140
 Aktivkohle, Der Fluß von Gasen durch die Mikroporen der -, V 92
 Alchemie, Beiträge zur Geschichte der Technologie und der -, B 294
 Alchemy, Alchemists and Alchemical Music, N 216
 Alkalitanate, Zur Kenntnis der -, B 120
 Alkaloide; Die Chemie der natürlichen -, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Biogenese, 2. Lfg. B 293
 Alkaloids, The -, Vol. V, B 99
 Alkohol sowie andere Gärungsprodukte, Hefe und -, B 45
 Alkylmercaptoformylderivaten, Neuere Peptidsynthesen mit Hilfe von -, V 269
 Allgemeine und physikalische Chemie, II. Teil, B 101
 Altersbestimmung, Quantitative Bestimmung von Rb und Sr in Meteoriten zur -, V 95
 alumine, Etudes sur le gallium en vue de son extraction au cours de la fabrication de l'-, B 243
 Aluminium Menziken, Fünfzig Jahre -, B 146
 AMMANN H. 27
 Analyse, Anleitung zur organischen qualitativen -, B 68
 analyse bromatologique, Mises au point de chimie analytique pure et appliqué et d'-, B 100
 Analyse, Die chemische -; Band 43: Spektrochemische Betriebsanalyse, B 145
 Analyse, Einleitung in die chemische -, 4. Band, B 99
 Analyse, Entwicklung neuer Regel- und Kontroll-Apparate zur coulometrischen -, B 120
 Analyse, Kolorimetrische -, B 271
 Analyse, Lumineszenz- - im filtrierten ultravioletten Licht, B 219
 Analyse, Qualitative -, B 271
 Analyse quantitative minérale, B 69
 Analysenmethoden, Untersuchungen zur Ausarbeitung und Verbesserung von polarographischen -, B 120
 analytischen Chemie, Handbuch der -, 2. Teil, Bände IVb, V a/b, IX, B 218
 analytischen Chemie; Neuere Methoden der - und Wasseranalyse, V 68
 analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für -, C 238
 Anionen, Vorproben und Trennungen der Kationen und -, B 218
 Anorganische Chemie; Band I, Teil 2 des Lehrbuchs für Drogisten, B 146
 anorganischen Chemie, Grundriß der -, B 69
 Anorganisch-chemisches Praktikum, B 294
 Anorganische Nomenklaturkommission, N 43
 Antineutrons, Entdeckung des -, C 239
 Apparate zur coulometrischen Analyse, Entwicklung neuer Regel- und Kontroll-, B 120
 Apparatebau für Laboratorien, Entwicklungsarbeiten im -, B 296
 Apparatewesen, Chemisches -, Band 25 der Dechema-Monographien, B 71
 Apparatewesens, Neue Wege des chemischen -, B 241
 Applications, Chemical - of Spectroscopy, Band IX der Reihe Technique of Organic Chemistry, B 244
 Applied Chemistry, Reports on the Progress of -, Vol. 39, B 71
 Arbeitsgemeinschaft, Schweizerische - für Spektralanalyse, V 291
 Arylwanderung bei der Beckmann-Umlagerung, Die -, 266
 Associations nationales d'Ingénieurs, Fédération Européenne des -, C 290
 ätherischen Öle, Die -, Band IV, Teil B, B 271
 Äthylenglykol, seine Herstellung und Anwendung, V 44
 Äthylenimin-Derivate, Neue - in der Chinonreihe, 260; V 269
 Atmosphäre, Notiz über eine Glas-/Kalomel-elektroden-Meßkette zur Mikrotitration in inerte -, 286
 Atomenergie, Dokumentation über -, C 215
 Atomenergie, russische Zeitschrift für -, N 216
 Atomenergieabkommen, C 167
 Atomenergiebehörde, Internationale -, C 268
 Atomkraftwerk Calder Hall, C 268
 Atomschule in Luxemburg, N 43
 Atomzeitschrift, Schweizerische -, C 239
 Ausstellung für Technik und Industrie, Dritte Internationale - in Charleroi, N 216
 Automatic Process Control for Chemical Engineers, B 101
 automatische Pipette mit Pipettiervorrichtung, Eine -, 194
 Autoxydation, Zur - mehrkerniger Systeme (Teil A) und von α,β -ungesättigten Ketonen (Teil B), 263; V 270
 AVOGADRO A. C 268
 1-Aza-2,8-diaryl-6-p-nitrophenyl-3,7-dioxabicyclo [3,3,0]-Octane, V 94
 Azetylen, Untersuchungen über die Vorgänge bei der Zersetzung von in Aceton gelöstem -, B 145

B

- bakteriologische Laboratoriumsarbeit, Einführung in die -, B 170
 BALDINGER E. M 238
 Balncologie, Mineralwasseranalyse und -, C 238
 BARDEEN J. C 267
 BAERTSCH P. C 65
 Basler Chemische Gesellschaft, C 115, 215; V 27, 98, 142, 216, 239, 268, 292
 Battelle Memorial Institute, N 115
 BAUMGARTNER W. M 238
 Bayer-Denkminze, Adolf-von- -, C 43
 BÉDIÉ J. C 196
 Beckmann-Umlagerung, Die Arylwanderung bei der -, 266
 Beiträge zur Geschichte der Technologie und der Alchemie, B 294
 Beiträge zur Technologie der Hochpolymeren. Gummi und Kunststoffstoffe, B 201
 BENOIT P. C 290
 Berner Chemische Gesellschaft, C 196; N 140, 239, 268

- Berner Ehemaligen Chemiestudierenden, Vereinigung der -, C 167
- Betriebsanalyse, Spektrochemische -, Band 43 der Reihe Die chemische Analyse, B 145
- Betriebsunfällen, Maßnahmen zur Verhütung von -, 235
- BIELER A. N 268
- Biochemical Preparations, Vol. 4, B 70
- biochemische Fragen, Vergleichend -, 6. Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie in Mosbach/Baden, B 200
- Biochemistry of the Developing Nervous System, B 100
- Biological Research, Physical Techniques in -, Vol. I, B 69
- Biologische Oxydation, C 167; M 141, 197
- biologischen Oxydation, Der Weg des Wasserstoffs bei der -, V 142
- Biosynthese der Carotinoide bei einigen Mikroorganismen, Über die -, 73
- Biosynthese von Eiweiß aus Kohlenwasserstoff, Versuche zur -, B 243
- Blut, Die Chemie der Abwehrstoffe im -, V 239
- Blutspendedienst, C 167
- BOISSONNAS CH. C 64
- BOLLA P. C 115
- Boltzmann's Distribution Law, B 70
- BORRIES B.V. C 215
- BORTH R. C 65
- BOVERI W. C 26, 289
- BRANDENBERGER E. C 26
- BRATTAIN W. H. C 267
- BRECHBÜHLER, C 196
- BRENNER M. C 91
- Brennstoffe, Kurzes Hand- und Lehrbuch der Technologie der -, B 70
- 7 α -Bromcholesteryl bromid, -chlorid und -methyläther; Direkte röntgenographische Konstitutionsbestimmung von -, von Erythralin und Kristallstrukturbestimmung der Phtalsäure, 254; V 269
- Bromsilbergelatineemulsionen, Untersuchung der physikalischen Reifung von - in einfachen Systemen, 173
- BRUNNER M. C 91, 215
- Bücherbesprechungen, B 28, 44, 68, 99, 119, 144, 170, 200, 218, 241, 271, 292
- Bücherrezensenten:
- AEDI H. 45, 69, 100, 200, 293
- AMMANN H. 46, 68, 69, 100, 294
- BACHMANN P. 270
- BERNHARD K. 70
- BIELER A. 47, 70, 71, 100, 101, 145, 146, 147, 200, 241, 242, 243, 244, 292, 296, 297
- BLOM A.V. 144, 145, 241, 243
- BRENNER M. 144, 243
- BULLIARD P. 71
- BUCHER H. 296
- BÜCHI J. 70, 145
- BUDER W. 294
- BURRI W.R. 241
- BUSCH G. 69
- BUSER W. 70, 101, 170, 201, 218, 271
- BUSSMANN GERTRUD, 46
- CHRISTEN H.R. 69, 99, 100, 294
- DAHN H. 295
- DEMINGER H. 147
- DEUEL H. 292
- EPPRECHT W. 45
- ESCHMANN H. 295
- FEITKNECHT W. 242, 271
- FUCHS O. 119, 120
- GEIGER A. 242
- GIOVANNINI E. 45, 68, 219
- GISIGER L. 296
- GROB C.A. 120
- GÜBELI O. 69, 100, 121, 201, 219
- GÜNTARD H. II. 244
- HARDEGGER E. 28
- HEILBRONNER E. 68, 70
- HERZOG R. 28, 294
- HESS H. 170
- HOPFF H. 201, 241
- HUBER CHARLOTTE, 170
- HUBER K. 101, 120, 218, 293, 295
- HÜGI TH. 145
- IBL N. 201
- JAUNIN R. 119
- JUCKER E. 100
- KUHN W. 68, 243
- LÜTHI CH. 271
- MINDER W. 241, 296
- MOHLER H. 46, 218
- MOSSET S. 146
- NOWACKI W. 121, 218
- PIATTI L. 28, 71
- SCHIESS J. 46
- SCHMID H. 44
- SCHOPFER W.H. 295
- SCHUMACHER E. 119
- SIGNER R. 293
- SPICHIG R. 47
- STÜPEL H. 47
- TAMM CH. 293
- TAVEL P.V. 292
- TODLER J. 70
- URECH P. 271, 296
- VISCONTINI M. 146
- WIKÉN T. 45
- WILBRANDT W. 295
- WIZINGER R. 242
- WOKER GERTRUD, 99
- ZOLLINGER H. 144, 145
- Bücher, Weitere eingegangene -, 101, 121, 147, 201, 219, 244, 272, 297
- Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 55. Hauptversammlung der Deutschen - in Freiburg, N 217
- Bürette mit verschiebbarer Skala, Vereinfachung der komplexometrischen Titration von Calcium und Magnesium unter Verwendung einer -, 214
- BUSER W. 27; C 196
- BUTENANDT A. C 140
- C
- Cadres de la Chimie et Industries Annexes, Fédération Internationale des -, C 167
- Calcium und Magnesium, Vereinfachung der komplexometrischen Titration von - unter Verwendung einer Bürette mit verschiebbarer Skala, 214
- Calder Hall, Atomkraftwerk -, C 268
- Cancer Research, Advances in -, Vol. III, B 241
- Carbonsäuren, Zur Kenntnis der Vinylester aromatischer -, V 94
- β -Carotins, Neues über die Beteiligung der Essigsäure am Aufbau des -, 258; V 269
- Carotinoide, Synthese hydroxylierter -, V 97
- Carotinoide, Über die Biosynthese der - bei einigen Mikroorganismen, 73
- Carotinoidreihe, Neue Synthesen in der -, V 269
- Carrier Corporation, N 196
- Catalysis and Related Subjects, Advances in -, Vol. VII, B 70
- Cellulose and Cellulose Derivatives, 3. Band, B 120
- Cellulose und Xylan, Die Bildung von - aus radioaktiven Monosacchariden in Weizenpflanzen, 157
- Cellulosefabrik Attisholz AG, vorm. Dr. B. Sieber, 75 Jahre - 1881-1956, B 243
- Centre de la lutte contre la corrosion, N 43
- Cerimetric, Die - und die Anwendung der Ferroine als maßanalytische Redoxindikatoren, B 170
- CERLETTI A. C 91
- CHARDONNENS L. C 26
- CHARLESBY A. N 140
- Chemical Applications of Spectroscopy, Vol. IX der Reihe Technique of Organic Chemistry, B 244
- Chemical Constitution of Natural Fats, The -, B 200
- Chemical Engineers, Automatic Process Control for -, B 101
- Chemical Engineering, Advances in -, Vol. I, B 296
- Chemical Engineering, Introduction to -, B 120
- Chemicals, Petroleum Refining with -, B 241
- Chemical Pilot Plant Practice, B 145
- Chemie, Band 1, Teil 2 des Lehrbuchs für Drogisten, B 146
- Chemie der Abwehrstoffe im Blut, Die -, V 239
- Chemie, Allgemeine und physikalische -, II. Teil, B 101
- Chemie und Chemiestudium, C 167
- Chemie und chemischen Technologie des Holzes, Grundlagen der -, B 296
- Chemie, Grundriß der physikalischen -, B 295
- Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation für -, N 91, 216
- Chemie, XIV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte -, B 146

- Chemie, Internationale Union für reine und angewandte -, C 140; N 290
- Chemie, XV. Kongreß für reine und angewandte - in Lissabon, N 196; XIV. Kongreß in Zürich, V 291
- Chemie der natürlichen Alkaloide; Die -, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Biogenese, 2. Lfg. B 293
- Chemie organischer Naturstoffe, Neuere Entwicklungen in der -, 221; C 140
- Chemie, Physiologische -, Band 2, 2. Teil a, B 293
- Chemie, Schweizerisches Komitee für -, V 291
- Chemiestudierender, Vereinigung Ehemaliger - an der ETH, V 168
- Chemie und Technik der Vitamine, II. Band: Die wasserlöslichen Vitamine, B 145
- Chemie, Ullmanns Enzyklopädie der technischen -, 7. Band: Färberei bis Gastrennung, B 294
- Chemie, Versuche zur physikalischen -, B 293
- Chemie der Zucker und Polysaccharide, B 292
- Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der -, C 115, 167
- Chemiker, Deutsche - in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts, B 271
- Chemiker; Logarithmische Rechentafeln für -, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker, B 201
- chemische Analyse, Einleitung in die -, 4. Band, B 99
- Chemisches Apparatewesen, Band 25 der Dechema-Monographien, B 71
- chemischen Apparatewesens, Neue Wege des -, Band 26 der Dechema-Monographien, B 241
- chemischen Elementar-Analyse, Rechentafeln zur -, B 121
- Chemische Gesellschaft, Schweizerische -, C 64, 91, 238; N 43, 140; V 92, 269, 291
- Chemische Gesellschaft Zürich, C 42, 91, 115, 267, N 239, 268; V 65, 198, 199
- chemische Industrie in der Schweiz, Die - und ihre Nebenprodukte, Band I: Firmenkundlicher Teil, B 170
- Chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für -, C 238; V 291; Wirtschaft 297
- chemischen Laboratorien, Elektronische Geräte in -, M 238
- chemisches Rechnen, Physikalisch- - in Wissenschaft und Technik, B 218
- chemische Technik, Europäisches Treffen für - 1958, N 216
- Chemisches Zentralblatt, N 43
- Chemisorbed Molecules, Infrared Spectra of -, V 217
- Chemisorption an elektronisch leitender Oberfläche, Elektronische Wechselwirkung bei der -, V 217
- Chemistry, The Historical Background of -, B 242
- Chemistry, Laboratory Manual of Physical -, B 295
- Chemistry; Medicina I-, Vol. II und III, B 295
- Chemistry of Phenolic Resins, The -, B 243
- Chemistry and Physics, Handbook of - 1955/1956, B 100
- CHERBULIEZ E. C 91, 267
- Chimia, Redaktionswechsel, 27
- Jahressregister und Zehnjahressregister, N 290
- chimie analytique pure et appliquée, Mises au point de - et d'analyse bromatologique, B 100
- chimie des coenzymes d'oxydoréduction, Vue d'ensemble sur la -, 247
- Chimie, Comité Suisse de la -, C 267
- Chimie Industrielle, XXIX^e Congrès International de -, Paris, C 289; N 140
- Chimie Industrielle, Société de -, C 289
- Chimie Minérale, Nouveau Traité de -, Bände I und X, B 271
- Chimie physique nucléaire appliquée, B 296
- Chinole, Über die Chemie der -, V 198
- Chinonreihe, Neue Äthylenimin-Derivate in der -, 260; V 269
- Chlormethylverbindungen, Die Oxydation von - mit Salpetersäure, V 94
- CHOISY E. C 290
- chromatographischen Charakterisierung organischer Verbindungen, Standardsubstanztechnik zur Gas-, 288
- Chronik, C 26, 42, 64, 90, 115, 140, 167, 196, 215, 238, 267, 289
- Ciba AG, Basel, C 115
- coenzymes d'oxydo-réduction, Vue d'ensemble sur la chimie des -, 247
- Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie, 6. - in Mosbach/Baden: Vergleichend biochemische Fragen, B 200
- Comité Suisse de la Chimie, C 267, V 291
- Congrès Européen de la Corrosion, Paris, N 140
- Congrès International de Chimie Industrielle, XXIX^e -, Paris, C 289; N 140
- Congress, Second World Metallurgical -, Chicago 1957, N 140
- constantes, Tables de - et données numériques, B 293
- Constitution, The Chemical - of Natural Fats, B 200
- Control, Automatic Process - for Chemical Engineers, B 101
- corrosion, Centre de la lutte contre la -, N 43
- corrosion, La - dans l'industrie chimique, 189
- corticostéroïdes urinaires, Le dosage chimique des -, 49, 81
- coulometrischen Analyse, Entwicklung neuer Regel- und Kontroll-Apparate zur -, B 120
- COURNAUD A. C 268
- CRASEMANN E. C 238
- CUNNINGHAM B. B. N 140
- Cyaniden, Radiochemische Untersuchungen an schwerlöslichen komplexen -, V 96
- Cyaninfarbstoffe aus Trithionen und aus Rhodaninindigo, V 169
- Cyaninfarbstoffe, Synthese und Lichtabsorption kettensubstituierter -, V 169
- D
- DAHN H. C 215
- DAVIS C. E. N 216
- DÉBAT F. C 268
- Decarboxylierung von dehydrierten Reduktionen, Über die -, 262; V 270
- Dechema-Jahrestagung 1956, N 91
- Dechema, Kolloquien der -, Band 24 der Dechema-Monographien, B 71
- Dechema-Werkstoff-Tabelle, 5. Lfg. N 91
- dehydrierten Reduktionen, Über die Decarboxylierung von -, 262; V 270
- DEMOLL R. N 268
- Derivate des 1-p-nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiolis, V 94
- DESSAUER F. C 167
- Deutsche Akademie der Naturforscher, C 168
- Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 55. Hauptversammlung der - in Freiburg, V 217
- Deutsche Chemiker in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts, B 271
- Deutscher Chemiker, Gesellschaft -, C 43, 65
- Deutsche Forschungsgemeinschaft, C 42; N 91
- DEVERIN L. C 115
- DIESBACH H. DE, C 26
- Diffusion in Metallen, B 28
- DILWORTH-OCCHIALINI CONSTANCE, C 289
- Dimension, The Third - in Chemistry, B 218
- 2,4-Dioxo-3,3-diäthyl-5-methyl-piperidin, Spontane Spaltung von - in die optischen Antipoden, V 97
- Dispersionsfarbstoffen, Das Färben von Polyesterfasern mit -, V 199
- Dissoziationskonstanten, Vollautomatische Anlage zur Mikrobestimmung von -, 256; V 269
- Distickoxyd, Verpuffung von - mit Wasserstoff, V 93
- Distribution Law, Boltzmann's -, B 70
- Dokumentation der Molekülspektroskopie N 91
- Drogisten, Lehrbuch für -; Band 1, Teil 2: Anorganische Chemie, B 146
- Düngemittel, Situationsbericht der O.E.C.E. 72
- DUNNER R. C 167
- E
- ENERT A. C 238
- Edelmetall-Probierprüfungen, Kommission für die eidgenössischen -, C 290
- effets chimiques qui accompagnent les transformations nucléaires, Les -, V 66
- EGGERT J. C 196; N 26
- Eidgenössische Technische Hochschule, C 26, 115, 215, 289; N 290
- Ehrendoktoren, C 289
- Gesellschaft Ehemaliger Studierender der ETH, V 168
- Photographisches Institut, C 196

- Photographisches Kolloquium, N 26, 268, 290
 Reden zur Feier des hundertjährigen Bestehens, B 147
 Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH, V 168, 201
- EIGEN M. V 217
 Einführung in die bakteriologische Laboratoriumsarbeit, B 170
 Einleitung in die chemische Analyse, 4. Band, B 99
 Eisenpigmente, Verband Schweizerischer -, C 167
 Eisfabriken, Tagung der Kommission für Kühlhäuser und - des Internationalen Kälte-Institutes, V 240
 Eiweiß aus Kohlenwasserstoff, Versuche zur Biosynthese von -, B 243
 Eiweißchemie, Kolloquium über -, C 267
 Elektrochemie, Handbuch der technischen -, 3. Band, B 46; 4. Band, 3. Teil A, B 201
 Elektronenmikroskopie, Tagung über - in Stockholm, N 168
 Elektronik im Dienste des Chemikers, M 238; N 216
 Elektronische Geräte in chemischen Laboratorien, M 238
 Elektronische Wechselwirkung bei der Chemisorption an elektronisch leitender Oberfläche, V 217
 Elektroden in der Industrie der Nichtmetalle; 4. Band, 3. Teil A des Handbuchs der technischen Elektrochemie, B 201
 Elektrophorese, Über Fortschritte mit Papier-, J
 elektrostatische Effekte in der SCHMIDT-Reaktion, Sterische und -, V 96
 Elemente der vierten Nebengruppe und der fünften Gruppe, B 218
 Elementar-Analyse, Rechentafeln zur chemischen -, B 121
 Elementarteilchenforschung, Der gegenwärtige Stand der -, 228
 EMELÉUS H. J. N 140
 Emulsionen, Untersuchung der physikalischen Reifung von Bromsilbergelatine- in einfachen Systemen, 173
 Encyclopädie der technischen Chemie, Ullmanns -, 6. Band, B 46; 7. Band, B 294
 Engineering, Introduction to Chemical -, B 120
 engrais phosphatés, Valeur des -, B 296
 Entwicklungsarbeiten im Apparatebau für Laboratorien, B 296
 Erdölkongreß, V. Welt- 1959 in New York, N 216
 Erfindungen, Patentschutz für die chemischen -: Verfahrens- oder Stoffschutz? 149
 ERNST W. C 115, 167
 Erythralin; Direkte röntgenographische Konstitutionsbestimmung von 7 α -Bromcholesteryl bromid, -chlorid und -methylether, von - und Kristallstrukturbestimmung der Phtalsäure, 254; V 269
- ESCHENMOSEN A. C 91
 Essigsäure, Neues über die Beteiligung der - am Aufbau des β -Carotins, 258, V 269
 esters phosphoriques, Sur les facteurs constitutionnels de la labilité des fonctions -, V 98
 éthers, Action du sodium sur les phénylimino-, V 95
 Etudes sur le gallium en vue de son extraction au cours de la fabrication de l'alumine, B 243
 EUGSTEN C. H. C 267
 Europäische Föderation für Chemie-Ingenieurwesen, N 91, 216
 Europäische Föderation Korrosion, M 118
 Europäische Gemeinschaft Kohle und Stahl, C 167
 Europäisches Treffen für chemische Technik 1958, N 216
 EVENS J. G. V 168
 Exchange Reactions and the Solid State, 217
 EXTERMANN R. C 290
 extraction, Etudes sur le gallium en vue de son - au cours de la fabrication de l'alumine, B 243
 Extraktion, Versuche über multiplikative Verteilung (Gegenstrom-), V 95
- F
- facteurs constitutionnels, Sur les - de la labilité des fonctions esters phosphoriques, V 98
 Färbens, Die Kunst des - vor PERKIN, V 240
 Färben von Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen, Das -, V 199
 Farbchemie in den letzten hundert Jahren, Die Entwicklung der -, V 240
 Farbchemisches Kolloquium Basel, V 66, 169, 199
 farbentheoretische Bedeutung der Vinylhomologen der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, Über die Synthese und -, V 93
 Färberei- und textilchemische Untersuchungen, B 242
 Färbereifachleuten, Schweizerische Vereinigung von -, C 238; V 240
 Farbstoffen, Anwendung neuerer Methoden in der Verfahrenstechnik von Zwischenprodukten und -, 33
 Farbstoffe, Synthese und Lichtabsorption ketensubstituierter Cyanin-, V 169
 Farbstoffen, Toxikologische Daten von - und ihre Zulassung für Lebensmittel in verschiedenen Ländern, N 91
 Farbstoffe, Untersuchungen über neue Pigment-, B 242
 Fasern aus synthetischen Polymeren, B 241
 Fasern; Neue -, neue Farbstoffe, C 167
 Fatipee-Kongreß 1957, N 268
 Fédération Européenne des Associations nationales d'Ingénieurs, C 290
 Fédération Internationale des Cadres de la Chimie et Industries Annexes, C 167
- FEITKNECHT W. C 91; M 118; N 43
 FERMI E. C 42
 FERRERO A. C 167
 Ferriene als maÑanalytische Redoxindikatoren, Die Cerimetric und die Anwendung der -, B 170
 fester Stoffe, Kennzeichnung - mit radioaktiven Indikatoren, V 217
 Festkörperforschung, V 143
 Fibres, The Mechanical Properties of Textile -, B 293
 firmenkundlicher Teil, Band 1 des Werkes: Die chemische Industrie in der Schweiz und ihre Nebenprodukte, B 170
 FISCHER H. C 65
 FISCHER H. O. L. C 43
 Fluorchemie, 164
 Fluorocarbon Radicals, Some Recent Work on Organometallic Compounds Containing -, V 199
 Föderation für Chemie-Ingenieurwesen, Europäische -, N 91, 216
 Föderation Korrosion, Europäische -, M 118
 Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, B 120, 145, 147, 242, 243, 296
 Formamid, Synthesen mit -, V 27
 Formazanfarbstoffe, Neue -, V 169
 Forschung, Der gegenwärtige Stand der Elementarteilchen-, 228
 Forschungsgemeinschaft, Deutsche -, C 42; N 91
 Forschungsmethoden, Physikalische -; Band III der Methoden der organischen Chemie, Teil 1, B 119; Teil 2, B 44
 FORSSMANN W. C 267
 FREUDENBERG K. C 65
 FRIEDHEIM, C 42
 FUNK C. C 42
- G
- Gallensäuren; Über Sterine, - und verwandte Naturstoffe, I. Band, B 70
 gallium, Etudes sur le - en vue de son extraction au cours de la fabrication de l'alumine, B 243
 GANZONI E. N 268
 Gasen, Der Fluß von - durch die Mikroporen der Aktivkohle, V 92
 gas-chromatographischen Charakterisierung organischer Verbindungen, Standardsubstanztechnik zur -, 288
 Gaserzeugung, Katalytisch-thermische Spaltung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen zur Spitzen-, B 147
 GÄUMANN H. C 267
 Gedenkfeier für R. WILLSTÄTTER und H. FISCHER, C 65
 Gefrierpunktniedrigung, Normale und anormale (durch Strukturen bewirkte) -, C 65
 Gegenstromextraktion, Versuche über multiplikative Verteilung (-), V 95
 General Motors Suisse S. A. V 291

- génie chimique, Rôle et formation de l'ingénieur du - , B 100
 Genußmittel und Haushaltartikel; Praktische Warenkunde der Nahrungsmittel, Würzmittel, -, B 295
 Geophysikalisches Jahr, C 239
 Geräte im Laboratorium, Neue einfache -, 40
 Geschichte der Technologie und der Alchemie, Beiträge zur -, B 294
 Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, C 238
 Gesellschaft für Chemische Industrie, Schweizerische -, C 238; V 291; Wirtschaft 297
 Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 43, 65
 Gesellschaft Ehemaliger Studierender der ETH, V 168
 Gewinnung und Verwertung von Methan aus Klärschlamm und Mist, Band 3 der Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, B 218
 GIOVANNINI E. C 26
 Gipsfabrikanten, Verein Schweizerischer Zement-, Kalk- und -, C 238
 Glas-/Kalomelektroden-Meßkette, Notiz über eine - zur Mikrotitration in inerter Atmosphäre, 286
 GRIESSBACH R. N 140
 GRÜN F. C 196
 Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes, B 296
 Grundlagen der organischen Chemie, Theoretische -, 1. Band, B 242
 Grundlagen der Metallkunde in anschaulicher Darstellung, B 71
 Grundriß der anorganischen Chemie, B 69
 Grundriß der physikalischen Chemie, B 295
 Grundriß der technischen Chemie, Teil V, B 45
 Grundriß der technischen organischen Chemie, B 241
 G BEL O. C 238, 290
 GUGELMANN A. C 115
 Gummi und Kunststoffe. Beiträge zur Technologie der Hochpolymeren, B 201
 GÜNTHARD H. C 42, 267
 GUYER A. C 91, 167, 238, 267, 289
 GUYER II. V 291
- H**
 HAFNER E. C 26
 Halbleiter, Photo-, M 238
 Handbook of Chemistry and Physics 1955/56, B 100
 Handbuch der analytischen Chemie, 2. Teil, Bände IV b, V a/b, IX, B 218
 Handbuch der Internationalen Kautschukindustrie, B 28
 Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band II, B 46
 Handbuch der technischen Elektrochemie, 3. Band, B 46; 4. Band, 3. Teil A, B 201
 HARDEGGER E. C 215
 HARROW B. C 42
- HARTLEY HAROLD Sir, V 198
 Harvey Lectures, The -, Series 50, B 200
 HÄSSIG, C 196
 Haushaltartikel; Praktische Warenkunde der Nahrungsmittel, Würzmittel, Genußmittel und -, B 295
 HECHT G. N 91
 Hefe und Alkohol sowie andere Gärungsprodukte, B 45
 Heilmittel, Interkantonale Kontrollstelle für -, C 196
 HELFERICH B. C 43
 Herstellung, über die technische - und die Anwendung von Natriumglutamat, 203
 HERZOG R. II. C 64
 HIEBER W. C 65
 High Polymers, Vol. X, B 244
 High-Temperature Technology, B 244
 HINSHELWOOD C. N. C 267
 Histochemische Methoden, I. f. g. VIII, B 47
 Historical Background of Chemistry, The -, B 242
 Hochpolymeren, Die Physik der -, Band 3, B 68; Band 4, B 243
 F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG, C 167
 HÖGL O. C 196, 238, 267; N 140
 Holzes, Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des -, B 296
 HOPFF H. C 115, 238
 Hormonpräparaten, Darstellung von -, B 100
 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (-), Band III, Teil 1, B 119; Teil 2, B 44
 HUBER P. C 290
 HUGUENIN M. C 290
 HUSCEN R. N 216
 Hydrides, Reduction with Complex Metal -, B 146
 Hydrogen Ions, Vol. 1, B 101
 Hydrometallurgie des Urans, Die -, B 242
 hydroxylierter Carotinoide, Synthese -, V 97
- I**
 Int. N. C 267
 Index Internacional da Literatura Técnica e Cientifica, N 65
 Indikatoren, Kennzeichnung fester Stoffe mit radioaktiven -, V 217
 Industrie, Die chemische - in der Schweiz und ihre Nebenprodukte, Band I: Firmenkundlicher Teil, B 170
 industrie chimique, La corrosion dans l'-, 189
 industrie chimique en Europe, L'-, B 100
 Industrie, Dritte Internationale Ausstellung für Technik und - in Charleroi, N 216
 Industrie, Nachwuchsprobleme in der chemischen -, C 167
 Industrie, Schweizerische chemische -, 29, 71, 121, 171, 219, 272
 Industrie, Schweizerische Gesellschaft für Chemische -, C 238; V 291; Wirtschaft 297
 Industrielle, XXIX^e Congrès International de Chimie , Paris, C 289; N 140
- Industrielle, Société de Chimie -, C 289
 Informationen, N 26, 43, 65, 91, 115, 140, 168, 196, 216, 239, 268, 290
 Infrared Spectra of Chemisorbed Molecules, V 217
 Ingénieurs, Fédération Européenne des Associations nationales d'-, C 290
 ingénieur du génie chimique, Rôle et formation de l'-, B 100
 Ingenieure; Register der -, Architekten und Techniker, V 291
 Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel, C 196
 Internationale Atomenergiebehörde, C 268
 Internationale Ausstellung für Technik und Industrie in Charleroi, Dritte -, N 216
 International Journal of Applied Radiation and Isotopes, The -, C 239
 Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, XIV. -, B 146
 Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, XIV. - in Zürich, V 291; XV. - in Lissabon, N 196
 Internationalen Union für Kristallographie, Bericht über das Symposium der -, Madrid, V 143
 Internationale Union für reine und angewandte Chemie, C 140; N 290; V 291
 Introduction to Chemical Engineering, B 120
 Ions, Hydrogen -, Vol. 1, B 101
 Ionenaustauschgleichgewichte, V 144
 Ion-Exchangers, Synthetie -, B 101
 ISLER O. C 215
 Isoprenregel, Stereochemische Betrachtungen zur biogenetischen -, V 65
 Isosparticin, Die Überführung von Δ^1 -Piperidein in rac. Lupinin und rac. α -, sowie in Nebenalkaloide der *Lobelia inflata*, V 216
 Isotopen, Meßtechnik bei der Anwendung radioaktiver -, M 238
 Isotopes, The International Journal of Applied Radiation and -, C 239
- J**
 JAAG E. C 238
 JAAG O. C 267, 290
 JACCOTTET C. M. C 91
 JAQUET N. V 240
 JEGER O. C 215
 JENNY W. V 240
 JOLIOU-CURIE IRÈNE, 136; C 91
 JORDAN P. C 115
 Journal of Applied Radiation and Isotopes, The International -, C 239
 JOYET G. N 140
 JUCKER E. N 268
- K**
 Kali-Symposium 1955, B 292
 Kalk- und Gipsfabrikanten, Verein Schweizerischer Zement-, -, C 238

- Kalomelektroden-Meßkette, Notiz über eine Glas-/– zur Mikrotitration in inerter Atmosphäre, 286
- Kälte-Institutes, Tagung der Kommission für Kühllhäuser und Eisfabriken des internationalen –, V 240
- KÄPPEL R. C 115, 289
- Kariesprophylaxe auf chemischer Grundlage, 112; V 94
- KARRER P. C 91, 140; V 291
- Katalytisch-thermische Spaltung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen zur Spitzengaserzeugung, B 147
- katalytische Wirkung, Porosität und –, V 217
- Kationen und Anionen, Vorproben und Trennungen der –, B 218
- Kautschukindustrie, Handbuch der Internationalen –, B 28
- KELLER A. C 238
- Kennzeichnung fester Stoffe mit radioaktiven Indikatoren, V 217
- Ketonen, Zur Autoxydation mehrkerniger Systeme (Teil A) und von α,β -ungesättigten –, 263; V 270
- Klärschlamm und Mist, Gewinnung und Verwertung von Methan aus –, Band 3 der Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, B 218
- Kleines Lehrbuch der Stöchiometrie mit Aufgabensammlung, B 100
- KLEMENT, C 26
- KLEMM W. C 65
- klinische Chemie, Schweizerische Vereinigung für –, C 196
- Kohle und Stahl, Europäische Gemeinschaft –, C 167
- Kohlenwasserstoff, Versuche zur Biosynthese von –, B 243
- Kohlenwasserstoffen, Katalytisch-thermische Spaltung von gasförmigen und flüssigen – zur Spitzengaserzeugung, B 147
- Kolloquien der Dechema, Band 24 der Dechema-Monographien, B 71
- Kolorimetrische Analyse, B 271
- Komplexbildung in wässriger Lösung, C 196
- komplexometrischen Titration, Vereinfachung der – von Calcium und Magnesium unter Verwendung einer Bürette mit verschiebbarer Skala, 214
- Kondensationskerne, Symposium über – in Basel und Locarno, C 238
- Konfekt, Schokolade und –, B 71
- Konfiguration der Peptid-Bindung, Zur –, 266
- Kongreß für reine und angewandte Chemie, XIV. Internationaler –, B 146
- Kongreß für reine und angewandte Chemie, XIV. Internationaler – in Zürich, V 291; XV. Internationaler – in Lissabon, N 196
- Konstitutionsbestimmung, Direkte röntgenographische – von 7α -Bromcholesterylbromid, -chlorid und -methylether, von Erythralin und Kristallstrukturbestimmung der Phtalsäure, 254; V 269
- Kontrollstelle für Heilmittel, Interkantonale –, C 196
- Korrosion, Europäische Föderation –, M 118
- Korrosion, Tagungen auf dem Gebiete der –, N 65
- KOSSEL W. C 168
- KOSTANECKI, C 42
- Kraftkonferenz, Welt-- in Wien, V 198
- KRAUER A. V 291
- Kristalle, Struktur und Eigenschaften der –, B 121
- Kristallographie, Bericht über das Symposium der Internationalen Union für –, Madrid, V 143
- Kristallstrukturbestimmung der Phtalsäure, 254; V 269
- Kühllhäuser und Eisfabriken, Tagung der Kommission für – des Internationalen Kälte-Institutes, V 240
- KUHN W. C 65, 168
- Kunststoffe in Europa, B 144
- Kunststoffe, Gummi und –, Beiträge zur Technologie der Hochpolymeren, B 201
- Kunststoffe – Plastics, 2. Jg. Nr. 1, B 47; Nr. 2/3, B 121; 3. Jg. Nr. 1/2, B 297
- Kunststoffproduktion, Petrochemie als Grundlage der –, 105
- Kunststofftechnisches Wörterbuch, Band 1: Englisch-Deutsch, B 145
- Kupferung von o-Oxyazofarbstoffen, Die oxydierende –, V 169
- KUPRIANOFF J. V 240
- Kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse, 4. Band der Einleitung in die chemische Analyse, B 99
- Kurzes Lehr- und Handbuch der Technologie der Brennstoffe, B 70
- Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, B 119
- Kurze Mitteilungen, 237, 254, 256, 258, 260, 261, 262, 263, 265, 266, 286, 288
- KUSS E. C 196
- KUSTER W. C 167
- L**
- labilité des fonctions esters phosphoriques, Sur les facteurs constitutionnels de la –, V 98
- Laboratorien, Elektronische Geräte in chemischen –, M 238
- Laboratorien, Entwicklungsarbeiten im Apparatebau für –, B 296
- Laboratorium, Neue einfache Geräte im –, 40
- Laboratory Manual of Physical Chemistry, B 295
- Laboratory Outlines and Notebook for Organic Chemistry, B 45
- Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische Vereinigung der –, N 268
- Landis & Gyr, Zug, M 238
- LANCMAIR I. C 65
- LARDY G.C. C 167
- LAVOISIER, Œuvres de –, tome VII, B 295
- Lebensmittelfarbstoffe, N 91
- Lehrbuch für Drogisten, Band 1, Teil 2; Anorganische Chemie, B 146
- Lehrbuch der organischen Chemie, B 144, 219
- LEITZ E. C 91, 196
- LEUTHARDT F. C 167; M 141
- Licht, Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten –, B 219
- Lichtabsorption, Synthese und – ketten-substituierter Cyaninfarbstoffe, V 169
- LIEBMAN H. N 91, 268
- LINDER C. C 196
- Linoleum AG, Giubiasco; 50 Jahre –, B 242
- Lithium Aluminium Hydride in Organic Chemistry, B 28
- lobelia inflata*; Die Überführung von Δ^1 -Piperidein in rac. Lupinin und rac. α -Isosparteïn, sowie in Nebenalkaloide der –, V 216
- LOCHER A. C 91
- Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker, B 201
- Luminescent Materials; Abstracts of the Literature on Semiconducting and – and Their Applications, 1955, B 69
- Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht, B 219
- Lupinin, Die Überführung von Δ^1 -Piperidein in rac. – und rac. α -Isosparteïn, sowie in Nebenalkaloide der *Lobelia inflata*, V 216
- LÜSCHER E. C 196; M 238
- LÜTHI MAX, C 167
- M**
- Magnesium, Vereinfachung der komplexometrischen Titration von Calcium und – unter Verwendung einer Bürette mit verschiebbarer Skala, 214
- MAIER F. C 91
- MARTIUS C. C 26
- MAXER A. C 215; N 268
- MASING G. C 239
- maßanalytische Redoxindikatoren, Die Cerimetric und die Anwendung der Ferroïne als –, B 170
- Maßnahmen zur Verhütung von Betriebsunfällen, 235
- Materialprüfung in der Technik, Schweizerischer Verband für –, N 196; V 44
- Mechanical Properties, The – of Textile Fibres, B 293
- Mechanism of Organic Chemical Reactions, B 144
- Medicinal Chemistry, Vol. II und III, B 295
- Mediziner und Physiker; Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, –, B 201
- MEILI F. N 43
- MEITNER LISE, C 196
- MENZI K. V 240
- MERIAN E. N 268

- Meßkette, Notiz über eine Glas-/Kalomel-elektroden- zur Mikrotitration in inerter Atmosphäre, 286
- Meßtechnik bei der Anwendung radioaktiver Isotopen, M 238
- Messung radioaktiver Strahlen in der Mikrochemie, im Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band II, B 46
- Metallen, Diffusion in -, B 28
- Metal Hydrides, Reduction with Complex -, B 146
- Metallen und Metallegierungen, Oxydation von -, B 296
- Metallkomplexbildung, Sterisch behinderte -, 261; V 270
- Metallkunde, Grundlagen der - in unanschaulicher Darstellung, B 71
- Metallurgical Congress, Second World -, Chicago 1957, N 140
- metallurgischen Industrie, Die Anwendung des elektrischen Ofens in der -, 4. Band, 3. Teil A des Handbuchs der technischen Elektrochemie, B 201
- Meteoriten, Quantitative Bestimmung von Rb und Sr in - zur Altersbestimmung, V 95
- Methan aus Klärschlamm und Mist, Gewinnung und Verwertung aus -, Band 3 der Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, B 218
- Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band III, Teil 1, B 119; Teil 2, B 44
- Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 27, 43, 65, 116, 141, 197, 238, 290
- MOHLER H. 27; N 140
- Molecules, Infrared Spectra of Chemisorbed -, V 217
- molekulare Deutung technologischer Eigenschaften, Theorie und - von hochpolymeren Werkstoffen, Band IV der Physik der Hochpolymeren, B 243
- Molekularspektroskopie, C 140
- Molekülphysik, Auswirkungen der - in der Chemie, 125
- Molekülspektroskopie, Dokumentation der -, N 91
- Monosacchariden, Die Bildung von Cellulose und Xylan aus radioaktiven - in Weizenpflanzen, 157
- MÜLLER E. C 289
- MÜLLER P. N 268
- MÜLLER T. V 240
- multiplikative Verteilung, Versuche über - (Gegenstromextraktion), V 95
- Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Band 3, B 218
- MUNALT A. V. C 140
- MURPHEE E. V. N 216
- Mustermesse, Schweizer - 1957, N 168
- mikrochemischen Methoden, Handbuch der -, Band II, B 46
- Mikrotitration in inerter Atmosphäre, Notiz über eine Glas-/Kalomel-elektroden-Meßkette zur -, 286
- Mikrotitration organischer Verbindungen, Zur -, Teil V, 256; V 269
- Mikroorganismen, Über die Biosynthese der Carotinoide bei einigen -, 73
- MINDER W. N 140
- minérale, Analyse quantitative -, B 69
- Minérale, Nouveau Traité de Chimie -, Bände I und X, B 271
- Mineralwasseranalyse und Balneologie, C 238
- Mineralwasseruntersuchung, C 238
- Mist, Gewinnung und Verwertung von Methan aus Klärschlamm und -, Band 3 der Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, B 218
- MITCHELL J. W. N 26
- Mitteilungen, Kurze -, 237, 254, 256, 258, 260, 262, 263, 265, 266, 286, 288
- N
- Nachwuchsproblem in der chemischen Industrie, C 167
- Nachwuchsproblem im Chemikerberuf, M 197
- Nahrungsmittel, Würzmittel, Genussmittel und Haushaltartikel; Praktische Warenkunde der -, B 295
- Natriumglutamat, Über die technische Herstellung und die Anwendung von -, 203
- Naturforscher, Deutsche Akademie der -, C 168
- Naturstoffe, Neuere Entwicklungen in der Chemie organischer -, 221; C 140
- Nebenkaloide der *Jobelia inflata*; Die Überführung von Δ^1 -Piperidin in rac. Lupinin und rac. α -Isosparteine, sowie in -, V 216
- Nerolidol, Squalen aus -, V 97
- Nervous System, Biochemistry of the Developing -, B 100
- Neue Wege des chemischen Apparatewesens, Band 26 der Dechema-Monographien, B 241
- Neutrinos, Entdeckung des -, C 196
- Nichteisenmetalle, Elektroöfen in der Industrie der -; 4. Band, 3. Teil A des Handbuchs der technischen Elektrochemie, B 201
- NITSCHMANN H. C 267
- Nobelpreisträger 1956, C 267
- Nobelpreisträger-Tagung, Lindau, N 116
- Nomenklaturkommission, Anorganische -, N 43
- Nouveau Traité de Chimie Minérale, Bände I und X, B 271
- NOWACKI W. C 90
- nucéaire, Chimie physique - appliqué, B 296
- nucéaires, Les effets chimiques qui accompagnent les transformations -, V 66
- Nuclear and Radiochemistry, B 70
- Nylon- und Terylenctyps; Über Oligomere des Perlon-, -, V 66
- O
- Oberfläche, Elektronische Wechselwirkung bei der Chemisorption an elektronisch leitender -, V 217
- O. E. C. E. 72, 170
- Œuvres de LAVOISIER, tome VII, B 295
- ^{18}O hoher Konzentration, Eine Anlage zur Gewinnung von -, V 92
- Öle, Die ätherischen -, Band IV, Teil B, B 271
- Oligomere des Perlon-, Nylon- und Terylenctyps, Über -, V 66
- Ölrohrleitung Mittelmeer-Rhein, C 215
- ONITSCH-MODL EMMA MARIA, C 115
- Optical Techniques, Vol. I der Physical Techniques in Biological Research, B 69
- Ordnungszustände und Umwandlungerscheinungen in festen hochpolymeren Stoffen, Band 3 der Physik der Hochpolymeren, B 68
- Organic Chemical Reactions, Mechanism of -, B 144
- Organic Chemistry, Laboratory Outlines and Notebook for -, B 45
- Organic Chemistry, Lithium Aluminum Hydride in -, B 28
- Organic Chemistry, Perspectives in -, B 295
- Organic Chemistry, Resonance in -, B 120
- Organic Chemistry, Technique of -, Vol. IX, B 244
- Organic Compounds, The Systematic Identification of -, B 119
- Organic Structures by Physical Methods, Determination of -, B 68
- Organic Syntheses, Vol. 35, B 68
- organischen Chemie, Grundriß der technischen -, B 241
- organischen Chemie, Lehrbuch der -, B 144, 219
- organischen Chemie, Methoden der - (Houben-Weyl), Band III, Teil 1, B 119; Teil 2, B 44
- organischen Chemie, Theoretische Grundlagen der -, I. Band, B 242
- organischer Naturstoffe, Neuere Entwicklungen in der Chemie -, 221; C 140
- organischen qualitativen Analyse, Anleitung zur -, B 68
- organischen Stickstoffchemie, Neue Beiträge zur -, 266; N 216
- organischer Verbindungen, Zur Mikrotitration -, Teil V, 256; V 269
- organischer Verbindungen, Standardsubstanztechnik zur gas-chromatographischen Charakterisierung -, 288
- Organometallic Compounds Containing Fluorocarbon Radicals, Some Recent Work on -, V 199
- Oxazolidine, V 94
- Oxy-Amino-Verbindungen - Abkömmlinge von Serinen, V 142
- o-Oxyazofarbstoffen, Die oxydierende Kupferung von -, V 169
- Oxyazofarbstoffen, Über die Bedeutung der Wasserstoffbrücken in -, V 170
- Oxydation, Biologische -, C 167; M 141, 197
- Oxydation, Der Weg des Wasserstoffs bei der biologischen -, V 142
- Oxydation von Chlormethylverbindungen mit Salpetersäure, Die -, V 94

- Oxydation von Metallen und Metallegierungen, B 296
 oxydierende Kupferung von *o*-Oxyazofarbstoffen, Die -, V 169
 oxydo-réduction, Vue d'ensemble sur la chimie des coenzymes d¹-, 247
- P**
- PAINE C. I., V 168
 Papierelektrophorese, Über Fortschritte mit -, 1
 Particle Size Determination, B 69
 Partielle asymmetrische Synthese von Derivaten des *p*-substituierten Phenylalanins, 260; V 269
 Patente, Neue Schweizer -, 29, 47, 72, 102, 122, 147, 171, 202, 220, 245, 272, 300
 - Bearbeiter der Patent-Rubrik:
 HALTER A. 47, 202
 HEMMELER W. 29, 147, 171, 300
 MARMIER M. 102, 245
 MEYER E. 47, 122, 272
 TSCHUDI W. 72, 220
 Patentgesetz, Schweizerisches -, 47
 Patentschutz für die chemischen Erfindungen: Verfahrens- oder Stoffschutz? 149
 PAULI W. J. C 26
 Peptid-Bindung, Zur Konfiguration der -, 266
 Peptidgebiet, Neuere Synthesen auf dem -, 265; V 270
 Peptide, Synthese zyklischer -, V 97
 Peptidsynthesen, Neuere - mit Hilfe von Alkylmercaptoformylderivaten, V 269
 PERKIN, WILLIAM HENRY -, 281; C 238
 PERKIN-Feier der schweizerischen Färbereifachleute, V 240
 PERKIN-Jahrhundertfeier, V 168
 Perlon-, Nylon- und Terylenetyp, Über Oligomere des -, V 66
 PERRET A. C 289
 Perspectives in Organic Chemistry, B 295
 Petrochemie als Grundlage der Kunststoffproduktion, 105
 Petroleum Refining with Chemicals, B 241
 Pflanzen- und Tierstoffchemie, Technische -; Teil V des Grundrisses der technischen Chemie, B 45
 Pharmacology, Vol. V des Werkes 'The Alkaloids', B 99
 Pharmazeuten; Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, -, Mediziner und Physiker, B 201
 Phenolic Resins, The Chemistry of -, B 243
 Phenylalanins, Partielle asymmetrische Synthese von Derivaten des *p*-substituierten -, 260; V 269
 phénylimino-éthers, Action du sodium sur les -, V 95
 Phosphorsäuren, Bestimmung von -, 58
 Photographie, Tagung für wissenschaftliche - in Köln, N 168
 Photographische Methoden in der Radiochemie, im Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band II, B 46
 Photohalbleiter, M 238
 Photosynthese, Neuere Arbeiten über -, 132
 Phtalsäure, Kristallstrukturbestimmung der -, 254; V 269
 Physical Chemistry, Laboratory Manual of -, B 295
 Physical Methods, Determination of Organic Structures by -, B 68
 Physical Techniques in Biological Research, Vol. I, B 69
 Physics 1955/56, Handbook of Chemistry and -, B 100
 Physik, Auswirkungen der Molekül- in der Chemie, 125
 Physik der Hochpolymeren, Die -, Band 3, B 68; Band 4, B 243
 Physik-Wörterbuch, russisch-englisch, N 216
 physikalischen Chemie, Versuch zur -, B 293
 physikalischen Chemie, Grundriß der -, B 295
 Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik, B 218
 physikalische Chemie, Allgemeine und -, II. Teil, B 101
 physikalische Chemie, 55. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für - in Freiburg, V 217
 physikalischen Chemie, Kurzes Lehrbuch der -, B 119
 Physikalische Forschungsmethoden; Band III der Methoden der organischen Chemie, Teil 1, B 119; Teil 2, B 44
 physikalischen Reifung, Untersuchung der - von Bronsilbergelatineemulsionen in einfachen Systemen, 173
 Physiologische Chemie, Band 2, 2. Teil u, B 293
 Physiologische Chemie, 6. Colloquium der Gesellschaft für - in Mosbach/Baden: Vergleichend biochemische Fragen, B 200
 physique, Chimie - nucléaire appliquée, B 296
 phosphatés, Valeur agricole des engrais -, B 296
 Pigmentfarbstoffe, Untersuchungen über neue -, B 242
 Pilot Plant Practice, Chemical -, B 145
 Piperidin, Die Überführung von *Δ*¹- in rac. Lupinin und rac. α -Isosparteïn, sowie in Nebenalkaloide der *Lobelia inflata*, V 216
 Pipette mit Pipettiervorrichtung, Eine automatische -, 194
 PLANK R. C 91
 Plastics, Kunststoffe - -, 2. Jg. Nr. 1, B 47; Nr. 2/3, B 121; 3. Jg. Nr. 1/2, B 297
 polarographischen Analysemethoden, Untersuchungen zur Ausarbeitung und Verbesserung von -, B 120
 Polyesterfasern, Das Färben von - mit Dispersionsfarbstoffen, V 199
 Polymeren, Fasern aus synthetischen -, B 241
 Polymer Processes, Vol. X der High Polymers, B 244
 Polysaccharide, Chemie der Zucker und -, B 292
 Porosität und katalytische Wirkung, V 217
 POSTERNAK TH. C 91
 Potassium Symposium 1955, B 292
 POTTERAT M. C 65
 Praktikum, Anorganisch-Chemisches -, B 294
 Praktische Warenkunde der Nahrungsmittel, Würzmittel, Genußmittel und Haushaltartikel, B 295
 Preparations, Biochemical -, Vol. 4, B 70
 Processes, Polymer -, Vol. X der High Polymers, B 244
 Progress of Applied Chemistry, Reports on the -, Vol. 39, B 71
 Proteins, Determination of the Structure of -, V 292
 Proteinfasern, Beiträge zur Kenntnis der Chemie der -, V 98
- Q**
- Qualitative Analyse, B 271
 qualitativen Analyse, Anleitung zur organischen -, B 68
 Qualitative Nachweisverfahren, 2. Teil des Handbuchs der analytischen Chemie, B 218
 qualitativen Zinn-Nachweis, Beitrag zum -, 237
 quantitative, Analyse - minérale, B 69
 Quantitative Bestimmung von Rb und Sr in Meteoriten zur Altersbestimmung, V 95
- R**
- Radiation, The International Journal of Applied - and Isotopes, C 239
 radioaktiven Indikatoren, Kennzeichnung fester Stoffe mit -, V 217
 radioaktiver Isotopen, Meßtechnik bei der Anwendung -, M 238
 radioaktiven Monosacchariden, Die Bildung von Cellulose und Xylan aus - in Weizenpflanzen, 157
 Radioaktivität, Internationales Komitee für angewandte -, C 140
 Radioaktivität, Kommission für -, C 290
 Radioaktivität in der Mikrochemie, Verwendung der -; Band II des Handbuchs der mikrochemischen Methoden, B 46
 Radiochemische Methoden der Mikrochemie, im Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band II, B 46
 Radiochemische Untersuchungen an schwerlöslichen komplexen Cyaniden, V 96
 Radiochemistry, Nuclear and -, B 70
 Rassemblements des Arts Chimiques, N 65, 268
 RAUCH H. N 268
 Rb und Sr, Quantitative Bestimmung von - in Meteoriten zur Altersbestimmung, V 95
 Reactions, Exchange - and the Solid State, V 217
 Reactivity of Solids, Third International Meeting on -, Madrid, N 43; V 143
 READ J. N 216; V 168
 Reaktionen, Exotherme - in Festkörpern, 144
 Reaktorbulletin, C 239
 Rechentafeln zur chemischen Elementaranalyse, B 121
 Rechentafeln, Logarithmische - für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker, B 201
 Rechnen in Wissenschaft und Technik, Physikalisch-chemisches -, B 218

- Reden zur Feier des hundertjährigen Bestehens der Eidgenössischen Technischen Hochschule, B 147
- Reduction with Complex Metal Hydrides, B 146
- Reduktionen, Über die Decarboxylierung von dehydrierten -, 262, V 270
- REICHSTEIN T. C 140
- Refining, Petroleum - with Chemicals, B 241
- Register der Chimia, N 290
- Register der Ingenieure, Architekten und der Techniker, V 291
- Reifung, Untersuchung der physikalischen - von Bromsilbergelatineemulsionen in einfachen Systemen, 173
- RENZ J. C 91, N 115
- Reports on the Progress of Applied Chemistry, Vol. 39, B 71
- Research, Advances in Cancer -, Vol. III, B 241
- Resins, The Chemistry of Phenolic -, B 243
- Resonance in Organic Chemistry, B 120
- RIMNER A. C 91
- Ribonuclease, Studies on -, V 292
- RICHARDS D.W. jr. C 267
- RICHARZ W. V 291
- RINGIER H. C 238
- ROHNER K. N 268
- röntgenographische Konstitutionsbestimmung, Direkte - von α -Bromcholesteryl-bromid, -chlorid und -methylether, von Erythralin und Kristallstrukturbestimmung der Phthalsäure, 254; V 269
- ROSSET J. C 290
- Rostverhütung, Grundbedingungen der -, 208
- ROTHLIN E. C 90
- ROTT A. N 26
- Royal Society, London, V 168
- Rubber, Ageing and Weathering of -, B 294
- Russische Zeitschriften, N 65, 216
- RÜST E. C 290
- RUTISHAUSER M. C 167
- RUZICKA L. C 140
- S
- Salon de Chimie, VI^e -, N 65
- Sandoz AG, Basel, C 90
- SANZ M. C 196
- SCHETTY G. N 268
- SCHIFFSCHE Basen, V 94
- SCHINDLER O. C 140
- SCHLÄPFER P. C 167
- Schmelzfluß, Die technische Elektrolyse im -; 3. Band des Handbuchs der technischen Elektrochemie, B 46
- SCHMID F. C 167
- SCHMID H. C 65
- SCHMIDHEINI A. C 289
- SCHOBEL H. C 90
- Schokolade und Konfekt, B 71
- SCHOPFER W.H. C 289
- SCHÜTZE H. V 168, 291
- SCHWAB G.-M. V 217
- SCHWARZENBACH G. C 167, 196; N 140
- SCHWEIZER S. C 115
- Schweißtechnik, Schweizerischer Verein für -, C 167
- Schweizerischer Acetylenverein, C 167
- Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Spektroanalyse, V 291
- Schweizerische Atomzeitschrift, C 239
- Schweizerischer Chemiker-Verband:
Chambre suisse des Chimistes,
Rapport du Président de la -, M 117
- Chemiker-Kammer, Schweizerische -, C 167; M 117, 197
- Chimia, Bericht über die - im Jahre 1955, M 118
- Generalversammlung 1955, M 116; 1956, C 167, M 141; 1957, M 290
- Protokoll der -, M 197
- Geschäftsstelle, Bericht der - über das Jahr 1955, M 118
- Herbsttagung «Elektronik im Dienste des Chemikers» in Zug, M 238; N 216
- Mitglieder, Neue -, M 43, 65, 118, 141, 197, 290
- Mitteilungen, M 27, 43, 65, 116, 141, 197, 238, 290
- Präsidentenbericht 1955, M 116
- Tagung «Biologische Oxydation», C 167; M 141
- Vorstand, Aus dem -, M 197
- Schweizerische Chemische Gesellschaft, C 64, 91, 238; N 43, 140; V 92, 269, 291
- Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, C 238
- Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, C 238; Wirtschaft 297
- Schweizerisches Komitee für Chemie, V 291
- Schweizerischer Verband für Materialprüfung in der Technik, N 196; V 44
- Schweizerischer Verein der Chemiker-Colonisten, C 115, 167
- Schweizerischer Verein für Schweißtechnik, C 167
- Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten, C 238; V 240
- Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie, C 196
- Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, N 268
- Schweizerischer Zement-, Kalk- und Gipsfabrikanten, Verein -, C 238
- Seaboard and Western Airlines, N 196
- Seifen und Waschmittel, B 47; Wirtschaft 170
- SEMENOW N.N. C 267
- Semiconducting and Luminescent Materials and Their Applications; Abstracts of the Literature on -, 1955, B 69
- Serinen, Abkömmlinge von -; Oxy-Amino-Verbindungen - -, V 142
- SHOCKLEY W. C 268
- SIEBER U. C 267
- Sieber, 75 Jahre Cellulosefabrik Attisholz AG vorm. Dr. B. -, 1881 1956, B 243
- SIEGRIST G. C 167
- SIGNER R. C 167
- Small-Angle Scattering of X-Rays, B 45
- Société de Chimie Industrielle, C 259
- SODDY F. C 239
- sodium, Action du - sur les phénylimino-ethers, V 95
- Solids, Third International Meeting on Reactivity of -, Madrid, N 43; V 143
- Solid State, Exchange Reactions and the -, V 217
- Spaltung, Katalytisch-thermische - von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen zur Spitzengaserzeugung, B 147
- Spaltung, Spontane - von 2,4-Dioxo-3,3-diäthyl-5-methyl-piperidin in die optischen Antipoden, V 97
- Spectra, Ultraviolet and Visible Absorption -, B 292
- Spectroscopy, Chemical Applications of -, Vol. IX der Reihe Technique of Organic Chemistry, B 244
- Spectroscopy, Eight Annual Symposium on -, C 239
- SPEISER E. C 167
- Spektroanalyse, Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für -, V 291
- Spektrochemische Betriebsanalyse, Band 43 der Reihe Die chemische Analyse, B 145
- Spektroskopie, Molekular-, C 140
- Squalen aus Nerolidol, V 97
- Sr, Quantitative Bestimmung von Rb und - in Meteoriten zur Altersbestimmung, V 95
- STAEHELIN M. C 115
- Stahl, Europäische Gemeinschaft Kohle und -, C 167
- Standardsubstanztechnik zur gas-chromatographischen Charakterisierung organischer Verbindungen, 288
- STAUDINGER H. C 91
- STAUFFACHER W. C 91
- STEBLER A. M 238
- Stereochemische Betrachtungen zur biogenetischen Isoprenregel, V 65
- Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe; Über -, I. Band, B 70
- Sterische und elektrostatische Effekte in der SCHMIDT-Reaktion, V 96
- Sterisch behinderte Metallkomplexbildung, 261; V 270
- STERN H. C 167
- Stéroïdes, B 293
- Stickstoffchemie, Neue Beiträge zur organischen -, 266; N 216
- Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie, V 291
- Stöchiometrie, Kleines Lehrbuch der - mit Aufgabensammlung, B 100
- Stoffschutz, Verfahrens- oder -?; Patentschutz für die chemischen Verbindungen: -, 149
- Stoffwechsel, Der -; Band 2, 2. Teil a der Physiologischen Chemie, B 293
- STOLL A. C. 65, 90, 140, 238, 267, 289; V 217

- Strahlen, Über Hervorrufung chemischer Reaktionen mit hochenergetischen -, N 140
- Strahlenkonferenz in New York, C 268
- Structures by Physical Methods, Determination of Organic -, B 68
- Structure of Proteins, Determination of the -, V 292
- Struktur und Eigenschaften der Kristalle, B 121
- SÜS O. N 26
- SUTER H. R. C 115
- Synthesen in der Carotinoidreihe, Neue -, V 269
- Synthese hydroxylierter Carotinoide, V 97
- Synthese und farben-theoretische Bedeutung der Vinylhomologen der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, Über die -, V 93
- Synthese und Lichtabsorption ketten-substituierter Cyaninfarbstoffe, V 169
- Syntheses, Organic -, Vol. 35, B 68
- Synthese, Partielle asymmetrische - von Derivaten des *p*-substituierten Phenylalanins, 260; V 269
- Synthesen auf dem Peptidgebiet, Neuere -, 265; V 270
- Synthese zyklischer Peptide, V 97
- Synthetic Ion-Exchangers, B 101
- synthetischen Polymeren, Fasern aus -, B 241
- Systematic Identification of Organic Compounds, The -, B 119
- Systeme, Zur Autoxydation mehrkerniger - (Teil A) und von α,β -ungesättigten Ketonen (Teil B), 263; V 270
- T**
- Tables de constantes et données numériques, B 293
- TaCl₅-Dampf, Das Absorptionsspektrum von - in Abhängigkeit von der Temperatur, 262; V 270
- TAMBOR, C 42
- TAMM CHR. C 140
- TAVEL P. V. C 196
- Technik, Europäisches Treffen für chemische - 1958, N 216
- Technik und Industrie, Dritte Internationale Ausstellung für - in Charleroi, N 216
- Technik, Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und -, B 218
- Technik, Schweizerischer Verband für Materialprüfung in der -, N 196
- Technik der Vitamine, Chemie und -; II. Band: Die wasserlöslichen Vitamine, B 145
- Technik und Wissenschaft, Internationaler Index über Neuerscheinungen auf dem Gebiete von -, N 65
- Technikum Burgdorf, C 26
- Technikums-Chemiker, Tagung der - in Burgdorf, C 167
- Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, B 244
- Techniques, Physical - in Biological Research, Vol. I, B 69
- technischen Chemie, Grundriß der -, Teil V, B 45
- technischen Chemie, Ullmanns Encyclopädie der -, 6. Band, B 46; 7. Band, B 294
- technisch-chemischen Analyse, Kurze Anleitung zur -, 4. Band der Einleitung in die chemische Analyse, B 99
- technischen Elektrochemie, Handbuch der -, 3. Band, B 46; 4. Band, 3. Teil A, B 201
- technische Herstellung, Über die - und die Anwendung von Natriumglutamat, 203
- Technische Hochschule Darmstadt, C 65
- technischen organischen Chemie, Grundriß der -, B 241
- Technische Pflanzen- und Tierstoffchemie, Teil V des Grundrisses der technischen Chemie, B 45
- Technologie und der Alchemie, Beiträge zur Geschichte der -, B 294
- Technologie der Brennstoffe, Kurzes Hand- und Lehrbuch der -, B 70
- technologischer Eigenschaften, Theorie und molekulare Deutung - von hochpolymeren Werkstoffen, Band IV der Physik der Hochpolymeren, B 243
- Technologie der Hochpolymeren, Beiträge zur -; Gummi und Kunststoffe, B 201
- Technologie des Holzes, Grundlagen der Chemie und chemischen -, B 296
- Technology, High-Temperature -, B 244
- Teerfarbenindustrie in der Schweiz, Die Voraussetzungen für die Gründung und die Entwicklung der -, V 240
- Temperatur, Das Absorptionsspektrum von TaCl₅-Dampf in Abhängigkeit von der -, 262; V 270
- Terylenotyps, Über Oligomere des Perlon-, Nylon- und -, V 66
- textilchemische Untersuchungen, Färberei- und -, B 242
- Textile Fibres, The Mechanical Properties of -, B 293
- Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, I. Band, B 242
- Theorie und molekulare Deutung der technologischen Eigenschaften von hochpolymeren Werkstoffen, Band IV der Physik der Hochpolymeren, B 243
- Third Dimension, The - in Chemistry, B 218
- Tierstoffchemie, Technische Pflanzen- und -; Teil V des Grundrisses der technischen Chemie, B 45
- Titration von Calcium und Magnesium, Vereinfachung der komplexometrischen - unter Verwendung einer Bürette mit verschiebbarer Skala, 214
- TODD ALEXANDER Sir, C 238; V 168
- TOMPSON H. W. C 140
- Toxikologische Daten von Farbstoffen und ihre Zulassung für Lebensmittel in verschiedenen Ländern, N 91
- Traité, Nouveau - de Chimie Minérale, Bände I und X, B 271
- transformations nucléaires, Les effets chimiques qui accompagnent les -, V 66
- Transistoren und ihre Anwendung, M 238
- TREADWELL W. D. C 290
- Treffen für chemische Technik 1958, Europäisches -, N 216
- Trennungen, Vorproben und - der Kationen und Anionen, B 218
- 1,2,4-Triaza-cyclooctatetraene, Über die Bildung substituierter -, V 270
- Trithionen, Cyaninfarbstoffe aus - und aus Rhodaninindigo, V 169
- Tropanreihe, Untersuchungen in der -, C 65
- U**
- UBBELOHDE L. C 43
- Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 6. Band, B 46; 7. Band, B 294
- ultravioletten Licht, Lumineszenz-Analyse im filtrierten -, B 219
- Ultraviolet and Visible Absorption Spectra, Index for 1930-1954, B 292
- Umwandlungsercheinungen in festen hochpolymeren Stoffen, Ordnungszustände und -; Band 3 der Physik der Hochpolymeren, B 68
- Umwandlungsvorgänge in festen Lösungen, V 144
- Unfällen, Maßnahmen zur Verhütung von Betriebs-, 235
- Unfallverhütung in USA, B 241
- Union, Internationale - für reine und angewandte Chemie, C 140
- Union für Kristallographie, Bericht über das Symposium der Internationalen -, Madrid, V 143
- Universität Basel, C 43, 65, 196, 238; N 140; V 240
- Universität Bern, C 26, 42, 90, 289; N 140
- Universität Besançon, C 289
- Universität Cambridge (England), C 116
- Universität Fribourg, C 26
- Universität Genf, C 65, 196, 267
- Universität Lausanne, C 115
- Universität München, C 140
- Universität Toulouse, C 289
- Universität Zürich, C 65, 290
- Untersuchungen über die Vorgänge bei der Zersetzung von in Azeton gelöstem Acetylen, B 145
- Untersuchungen über neue Pigmentfarbstoffe, B 242
- Urans, Die Hydrometallurgie des -, B 242
- V**
- Valeur agricole des engrais phosphatés produits selon des procédés économisant l'acide sulfurique, B 296
- VEIT, V 217
- Verband Schweizerischer Eisengießereien, C 167
- Verein Schweizerischer Zement-, Kalk- und Gipsfabrikanten, C 238
- Vereinigung der Berner Ehemaligen Chemiestudierenden, C 167

- Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniker, C 167
- Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH, V 168
- Vereinigung von Färbereifachleuten, Schweizerische -, C 238; V 240
- Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische -, N 268
- Verfahrens- oder Stoffschutz, Patentschutz für die chemischen Erfindungen: -? 149
- Verfahrenstechnik von Zwischenprodukten und Farbstoffen, Anwendung neuerer Methoden in der -, 33
- Verhütung von Betriebsunfällen, Maßnahmen zur -, 235
- Verhütung, Unfall- in USA, B 241
- VERLOT J.B. V 240
- Verpuffung von Distickoxyd mit Wasserstoff, V 93
- Versammlungen, Kongresse, V 27, 44, 65, 92, 142, 168, 198, 216, 239, 269, 291
- Rezensenten der Versammlungsreferate:
BRACK G. 66, 169, 199
BIELER A. 44, 65, 66, 168, 198, 199, 269, 291
BUSER W. 143, 217
EBERT A. 240
GUYER H. 291
NOWACKI W. 143
STAMM O. 27, 98, 142, 216, 239
ZOLLINGER H. 168, 292
- Versuche zur Biosynthese von Eiweiß aus Kohlenwasserstoff, B 243
- Versuche zur physikalischen Chemie, B 293
- Verteilung, Versuche über multiplikative - (Gegenstromextraktion), V 95
- VETTER R.C. C 267
- Vinylhomologen, Über die Synthese und farben-theoretische Bedeutung der - der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, V 93
- Vinylester aromatischer Carbonsäuren, Zur Kenntnis der -, V 94
- VISCONTINI M. C 42, 167; M 141
- Viscosimeter, C 43
- Vitamin, C 42
- Vochema-Fachmesse, Utrecht, N 43
- Volkshochschule des Kantons Zürich, Die -, N 268
- Vollautomatische Anlage zur Mikrobestimmung von Dissoziationskonstanten, 256; V 269
- Vorproben und Trennungen der Kationen und Anionen, B 218
- VUAGNAT, C 115, 196
- VUILLEMIER, C 167
- W
- WAHLI H.R. C 167
- Walser, C 196
- Warenkunde; Praktische - der Nahrungsmittel, Würzmittel, Genussmittel und Haushaltartikel, B 295
- Waschmittel, Seifen und -, B 47, Wirtschaft 170
- Wasser, Vom -, Band XXII, B 201
- Wasseranalyse, Neuere Methoden der analytischen Chemie und -, V 68
- Wasserbeschaffung und -aufbereitung, Fortbildungskurs über - in Zürich, N 91, 115
- Wasserstoff, Verpuffung von Distickoxyd mit -, V 93
- Wasserstoffs, Der Weg des - bei der biologischen Oxydation, V 142
- Wasserstoffbrücken in Oxyazofarbstoffen, Über die Bedeutung von -, V 170
- Water Supply and Waste-Water Disposal, B 46
- WEBER K. C 42
- WEILENMANN H. C 42
- Weizenpflanzen, Die Bildung von Cellulose und Xylan aus radioaktiven Monosacchariden in -, 157
- Welt-Erdölkongress, V. - 1959 in New York, N 216
- Weltkraftkonferenz, Fünfte - in Wien, N 115, V 198
- WENGER P.-E., C 267
- Werkstoffen, Theorie und molekulare Deutung technologischer Eigenschaften von hochpolymeren -, Band IV der Physik der Hochpolymeren, B 243
- Werkstoff-Tabelle, Dechema-, 5. I.fg. N 91
- Werner-Preis, C 91
- WETTSTEIN A. C 91
- WIKÉN TH. O. C 289
- WILHELM A. C 115, 238, 267; V 240; Wirtschaft 297
- WILLSTÄTTER R. C 65, 239
- WINKELMANN W. N 268
- Wirtschaft 29, 71, 121, 170, 219, 272, 297
- Wirtschaftlicher Rück- und Ausblick, C 238; 275
- Wissenschaft und Technik, Physikalisch-chemisches Rechnen in -, B 208
- wissenschaftliche Photographie, Tagung für - in Köln, N 168
- WIZINGER R. C 91, 167; V 169
- WOLF H.P. M 141
- WOLFF P.O. C 26
- WUNDERLY CH. C 196
- Würzmittel, Genussmittel und Haushaltartikel; Praktische Warenkunde der Nahrungsmittel, -, B 295
- WYSARD E. C 167
- Zucker und Polysaccharide, Chemie der -, B 292
- X
- X-Rays, Small-Angle Scattering of -, B 45
- Xylan, Die Bildung von Cellulose und - aus radioaktiven Monosacchariden in Weizenpflanzen, 157
- Z
- ZEELEDER A. VON, C 26
- Zeitschriften, Russische -, N 65, 216
- ZEHNDER, V 240
- Zement-, Kalk- und Gipsfabrikanten, Verein Schweizerischer -, C 238
- Zentralblatt, Chemisches -, B 43
- ZIEGLER E. C 167
- Zinn-Nachweis, Beitrag zum qualitativen -, 237
- Zwischenprodukten und Farbstoffen, Anwendung neuerer Methoden in der Verfahrenstechnik von -, 33
- zyklischer Peptide, Synthese -, V 97

Über Fortschritte mit Papierelektrophorese

Von Dr. CH. WUNDERLY

Medizinische Universitätsklinik Zürich

Seitdem wir in dieser Zeitschrift über Papierelektrophorese¹ (P. E.) berichtet haben, sind über die Methode und ihre vielfältigen Anwendungen mehrere Bücher geschrieben worden. MACHEBEUF, REBEYROTTE, DUBERT und BRUNERIE² machten den Anfang mit praktischen Angaben zur Technik. Wir folgten mit einer Übersicht, welche auch die Ergebnisse miteinbezieht³. In einem Gemeinschaftswerk, in welchem BLOCK und ZWEIG die Papierchromatographie beschreiben, gibt DURRUM⁴ einen interessanten Bericht über die Entwicklung der P. E. aus ihren frühesten Anfängen. McDONALD folgt mit einem Buch⁵, das er mit *Ionography* überschreibt und dem Untertitel: Elektrophorese an festen Träger-substanzen; die Bibliographie umfaßt 865 Arbeiten. Etwa gleichzeitig erschien das Buch von LEDERER⁶ über P. E. und verwandte Gebiete; dasselbe gibt eine klare Anleitung für den Gebrauch der P. E. bei verschiedensten Anwendungen. Schließlich liegt die Neuerscheinung vor von ENSELME und DREYFUS⁷, worin über die P. E. berichtet wird in Ausrichtung auf klinisch-chemische Probleme. Diese rasche Folge von Publikationen zeigt eindrucklich, wie groß das Interesse wurde an den stetig zunehmenden Meßmöglichkeiten und Meßkombinationen moderner Papiermethoden. Für eine umfassende Darstellung wird auf obige Bücher verwiesen, während vorliegende Arbeit einen Fortschrittsbericht darstellt⁸.

I. Methoden

a) Hochspannungs-Papierelektrophorese

Die verschiedenen Apparaturen zur P. E., wie sie in den obengenannten Monographien beschrieben sind, gestatten eine befriedigende Auftrennung hochmolekularer Stoffe. Weniger gut gelingt darin die Trennung von Substanzen von kleinem Molekulargewicht (Größenordnung: Aminosäuren, niedere Peptide, Hexosen, anorganische Ionen). Im niedergespannten elektrischen Feld der gebräuchlichen Apparate ist die Wanderungsgeschwindigkeit nicht genügend groß gegenüber der Diffusion; diese ist bei den genannten Stoffklassen sehr erheblich und hat zur Folge, daß Konzentrationsunterschiede ausgeglichen werden und die Trennzonen sich verwischen. Diesem störenden Effekt kann man begegnen, indem man ein hohes elektrisches Potential anlegt und damit die Wanderungsgeschwindigkeit entsprechend beschleunigt. Allerdings muß gleichzeitig die Stromwärme gut abgeführt werden, da sie mit steigender Spannung quadratisch anwächst. Dazu werden die Papierstreifen zwischen den beiden Elektrolytgefäßen in ein inertes Medium gelegt; MARKHAM und SMITH⁹ verwenden Tetra-chlorkohlenstoff, HEILMEYER und Mitarbeiter¹⁰ Hexan. Überdies wird das Versuchsgefäß von außen zusätzlich mit Wasser gekühlt; der Netzstrom wird in Gleichstrom umgewandelt und gleichzeitig auf 1500 bis 6000 Volt transformiert. Platinelektroden sind Zinkelektroden vorzuziehen, da sie Oxydationseffekten weniger Vorschub leisten. Im übrigen ist die verwendete Apparatur¹⁰ jener von MICHEL¹¹ sowie CANNON *et al.*¹² nachgebildet, wo in der Glaswanne 50 l Toluol enthalten sind. In einer anderen Ausführungsform wird der zwischen dünnen Glas- oder Kunstharzplatten eingelegte Papierstreifen durch beidseitig aufliegende Metallgefäße mit Wasser gekühlt (GROSS¹³). Eine erwünschte Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit bringt die Anordnung von WERNER¹⁴. Hier liegt der elektrolytgetränkte Papier-

¹ CH. WUNDERLY, *Chimia* 7 (1953) 145-60.

² M. MACHEBEUF, P. REBEYROTTE, J. M. DUBERT und M. BRUNERIE; *La Microelectrophorèse*, Editions de l'Expansion Scientifique, Paris 1954.

³ CH. WUNDERLY, *Die Papierelektrophorese*, Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau und Frankfurt am Main 1954; italienische Ausgabe: ed. «Il pensiero scientifico», Roma 1955; französische Ausgabe: Vigot Frères, éditeurs, Paris 1955; spanische Ausgabe: Editorial Científico-Médica, Barcelona 1955.

⁴ R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, Academic Press Inc., New York 1955.

⁵ H. J. McDONALD, *Ionography. Electrophoresis in Stabilized Media*, Year Book Publishers, Chicago 1955.

⁶ M. LEDERER, *An Introduction to Paper Electrophoresis and Related Methods*, Elsevier Publishers Co., Amsterdam und New York 1955.

⁷ J. ENSELME und J. CL. DREYFUS, *Sémiologie électrophorétique des Protéines du Plasma sanguin*, Cnavigli Editeur, Lyon 1955.

⁸ Es werden nur Arbeiten der letzten Jahre angeführt und solche, die damit in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

⁹ R. MARKHAM und J. D. SMITH, *Nature* 168 (1951) 406.

¹⁰ L. HEILMEYER, R. CLOTTEN, J. SANO, A. STURM und A. LAPP, *Klin. Wschr.* 32 (1954) 831.

¹¹ H. MICHEL, *Mh. Chem.* 82 (1951) 489, ferner abgebildet in F. TURBA, *Chromatographische Methoden in der Protein-Chemie*, Berlin 1954, S. 334.

¹² J. R. CANNON und A. GILSON, *Chem. Ind.* 1954, 120.

¹³ D. GROSS, *Nature* 172 (1953) 908, 173 (1954) 487.

¹⁴ G. WERNER, *Trav. Chim. Pays-Bas* 74 [5] (1955) 613.

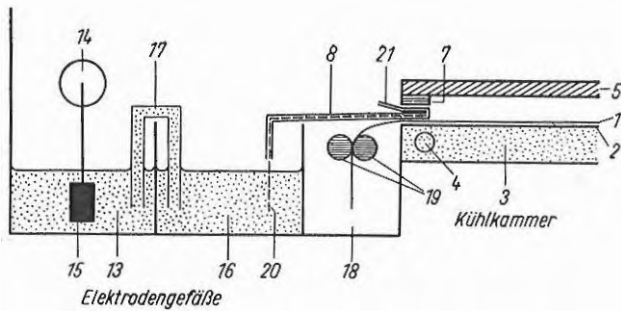


Abb. 1. Schematische Darstellung der Stromzuführung in der Hochspannungsgarapparat (Längsschnitt)¹¹

streifen auf einer Kunststoffplatte, welche von unten durch eine strömende Kühlsole (Glycin/Wasser-Gemisch, s. 3 in Abb. 1) auf einer bestimmten Temperatur gehalten wird. Die Temperaturregelung sorgt dafür, daß der stromdurchflossene Papierstreifen (1 auf Abb. 1) nicht wärmer wird als die Außentemperatur und mithin kein Kondenswasser an die darüber gedeckte Glasplatte (5 auf Abb. 1) abgibt. Die Glasplatte (5) liegt auf Schaumgummibändern (7) und bildet eine gut isolierte, geschlossene «feuchte Kammer».

In äußeren Abteil (13) der Elektrodengefäße mündet die Stromzuführung (14) zur Platinelektrode (15). Als Sicherung gegen die Diffusion von Elektrolysenprodukten ist der Heber (17) vor dem inneren Abteil (16) zwischengeschaltet. Die Zuleitungszunge (8) besteht aus Filterpapier, das in einen Dialysierschlauch (21) eingeschoben ist. Um die Papierstreifen, welche je nach Trennungsabsicht 30, 60 oder 100 cm lang sind, gleichmäßig und reproduzierbar anzufeuchten, wird eine Walzenpresse benutzt; dadurch wird eine gleichmäßige Wanderungsgeschwindigkeit über die ganze Streifenbreite erreicht. Auf die 15 cm breiten Streifen von Schleicher-&Schüll-Papier Nr. 2043a MG1 wird die Testlösung aufgebracht, indem man ein damit getränktes Teststreifen von 1 mm Breite auslegt. Eine Spannvorrichtung sorgt für gleichmäßigen Kontakt des Papierstreifens mit der Kühlfläche und verhindert so das Auftreten von bevorzugt gekühlten «Strömungsstraßen». Während des Stromdurchgangs muß die Temperatur des Streifens so geregelt werden, daß er den kältesten Teil innerhalb der feuchten Kammer darstellt, jedoch auf der Kühlplatte nicht anfriert.

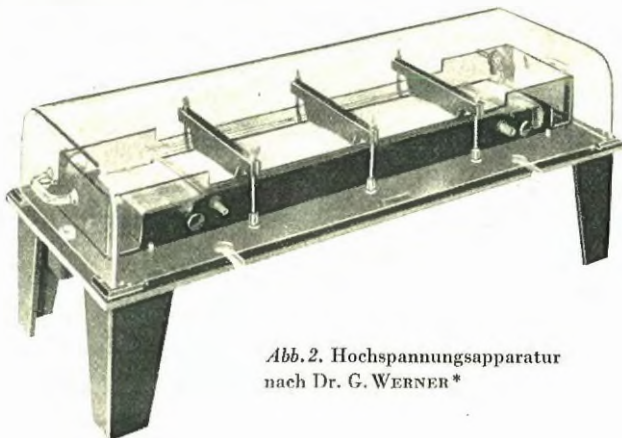


Abb. 2. Hochspannungsgarapparat nach Dr. G. WERNER*

Die abgebildete Apparatur* ermöglicht einen Arbeitsbereich von 1000 bis 10000 Volt sowie eine Kühlung von 0 bis auf -15°C . Über Ergebnisse mit Hochspannung-P. E. siehe Abschnitt Vb 2, b 4. Verschiedentlich wurde auch versucht, in käuflichen Apparaturen zur P. E. höhere Spannungen^{15, 16} anzulegen, um dadurch die Trennzeit herabzusetzen¹⁷. Dieselbe beträgt bei Routine-Untersuchungen mit einer Feldstärke von 3 V/cm etwa 10 Std. BERG¹⁸ und Mitarbeiter konnten die Trennzeit bei einer angelegten Spannung von 400 bis 600 Volt auf 2 Std., bei 700 bis 800 Volt auf 1 1/2 Std. herabsetzen; im benutzten «Elphor V»-Apparat war keine besondere Kühlung vorgesehen. Der MICHAELIS-Puffer hatte eine Ionenstärke von 0,05 bis 0,03. Die Feldstärke von 15 V/cm wurde als optimal gefunden. Bei Apparaturen, die nicht eigens für höhere Spannungen entwickelt wurden, ist auch an die Gefährdung des Laborpersonals durch Kriechströme zu denken.

Um präparative Trennungen¹⁹ zu erhalten, benutzen PFEIL und KANNEGIESSER²⁰ die Pappe Nr. 5703 von Schleicher & Schüll; zwischen dieser und den Elektroden ist ein dicker Wattestreifen eingeschoben, der die Elektrodenprodukte abhält; mit 300 V Klemmspannung sind die Trennungen nach 2 Std. Laufzeit beendet. BURKE und FOSTER²¹ gelingt die Trennung von Adenosinphosphaten mit 900 V und 40 mA; bei pH 10 zeigt Adenosin-5-phosphat eine höhere Wanderungsgeschwindigkeit als Adenosin-2-phosphat und Adenosin-3-phosphat. GROSS²² führt die Trennung von Oligopeptiden und Aminosäuren mit Potentialgradienten bis zu 200 V/cm und 0,7 Watt/cm² durch; basische Aminosäuren können schon innerhalb 30 Min. befriedigend getrennt werden. TURBA, PELZER und SCHUSTER²³ verwenden zur Trennung von Nukleinsäureabkömmlingen neben Ionenaustauschern und Papierchromatographie auch die Hochspannung-Ionophorese in Filterpapier; dazu werden zwei Papiere Nr. 2043b Schleicher & Schüll über Glasstäbe frei aufgehängt und tauchen an ihren unteren Enden in längliche Porzellanschalen, die mit *n*/10-Pyridinacetatpuffer gefüllt sind; an die Kohlelektroden wird ein Gleichstrom von 7000 bis 8000 V und 20 bis 60 mA angelegt; mit einem Potentialgradienten von 65 V/cm gelingt die Fraktionierung von Adenosin-Nukleotiden innerhalb von 2 1/2 Std. Die Apparatur steht in einer 40 l Toluol fassenden Glaswanne, welche noch von außen eisgekühlt wird. Entsprechend ihrem stärker sauren Charak-

* Herstellerfirma: Dr. Virus KG, Bonn (Deutschland).

¹⁵ H. STERZ und W. KLEMENTSCHITZ, *Wiener Klin. Wschr.* 1952, 103.

¹⁶ S. VESSELINOVITSCH und H. FUNNEL, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 32 (1954) 567.

¹⁷ J. C. VERSCHUEREN und I. HOMSMIT, *Nederl. Tijdschr. Geneeskunde* 98 (1954) 3410.

¹⁸ G. BERG, H. GÖTZ und F. SCHEIFFARTH, *Klin. Wschr.* 33 (1955) 447.

¹⁹ A. FISCHER und M. BEHNENS, *Z. physiol. Chem.* 291 (1952) 14.

²⁰ E. PFEIL und W. KANNEGIESSER, *Z. physiol. Chem.* 296 (1954) 79.

²¹ D. C. BURKE und A. B. FOSTER, *Chem. & Ind.* 1955, 94.

²² D. GROSS, *Nature* 173 (1954) 487, 176 (1955) 72.

²³ F. TURBA, H. PELZER und H. SCHUSTER, *Z. physiol. Chem.* 296 (1954) 97.

ter wandert die Inosin-triphosphorsäure weiter anodisch als die Adenosin-triphosphorsäure.

In neuartiger Anwendung eines geschlossenen Systems von Glasschliffen (*bridge unit*) trennt KAWERAU²⁴ Serum- und Uroprotein mit 200 bis 600 V. Da der verwendete Streifen von Whatman-Papier Nr. 100, 120 oder 3 MM 2 cm breit ist, wird während der ersten 3 Std. nur ein Temperaturanstieg von etwa 3°C beobachtet; später bleibt die Temperatur ohne Kühlung konstant. Die besten Trennungen (bis zu acht Fraktionen) werden mit dem extra dicken Whatman-Papier Nr. E17 gefunden; nach 16 bis 18 Std. beträgt die Trennstrecke insgesamt etwa 15 cm. Es wird somit keine Beschleunigung erreicht gegenüber den üblichen Methoden, und zudem kann pro Apparat nur ein Papierstreifen verwendet werden. Für die präparative Auftrennung von 1 cm³ Serum wird pufferhaltiges Agargel als Trägermedium verwendet; mit 400 V benötigt ein Arbeitsgang 10 Std. Schließlich haben auch SCHEFFER und Mitarbeiter²⁵ auf die Abhängigkeit der Laufstrecke von der angelegten Feldstärke hingewiesen; sie erlangen bessere Trenneffekte von künstlichen Huminsäuren mit 50 V/cm nach 3 Min. als mit 10 V/cm nach 45 Min.

b) Kontinuierliche Papierelektrophorese

Das Prinzip der kontinuierlichen P. E. besteht bekanntlich darin, daß auf beiden Seiten eines hochgestellten Papiers Elektroden angebracht sind; von oben her strömt die Pufferlösung langsam durch das Papier, während die Kraftlinien des elektrischen Feldes sich quer dazu bewegen. Nun wird an der oberen Kante die Lösung des zu trennenden Stoffgemisches in feinem Strahl einfließen gelassen; auf ihrem Wege werden die elektrisch geladenen Teilchen aus der Strömungsrichtung des Puffers um den Winkel α abgelenkt und tropfen am unteren Ende des Papiers (s. Abb. 3) aus den entsprechenden Papierzacken. Während bei der ursprünglichen Anordnung von DURRUM²⁶ die Feldlinien das quadratische Papier halbmondförmig überquerten, haben die längsseitigen Elektroden bei GRASSMANN und HANNIC²⁷ wie bei STRAIN und SULLIVAN²⁸ ein gleichmäßig ausgerichtetes Feld zur Folge. Immerhin werden auch hier die Trennzonen gestört durch das Hineindiffundieren von Elektrodenprodukten. Wird als Elektrolyt 0,1 mol. Ammoniumnitrat verwendet, so entsteht längs der Kathode eine basische Region und längs der Anode eine saure Region²⁹, während die neutrale Reaktion nur in einem relativ schmalen mittleren Abschnitt gewährleistet ist. Um ein homogenes elektrisches Feld mit konstantem pH über den ganzen Trennbereich zu erzeugen, haben DICASTRO und SAN MARCO²⁹ dem Papier

die untenstehende Form gegeben (s. Abb. 3). Die beidseitigen Zungen tauchen je in einen puffergefüllten Behälter aus Perspex-Kunstglas; in jeden der sechs Behälter fließt pro Stunde etwa 40 bis 50 cm³ frische Pufferlösung und verdrängt die bereits verbrauchte Pufferlösung durch ein Überlaufsystem. Während 40 bis 48 Std. tritt keine Verschiebung der ablaufenden Fraktionen ein.

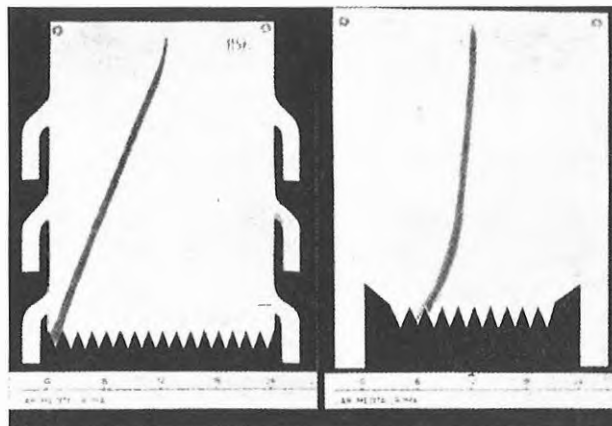


Abb. 3. Beispiel für die verbesserte kontinuierliche P. E.²⁹ Wegspur von Bromphenolblau

Abgebildet ist die Ablenkung von Bromphenolblau in Phosphatpuffer vom pH 5,3 und $\mu = 0,4$ in der neuen Anordnung (links) und in jener von DURRUM (rechts); der Fortschritt liegt darin, daß die Ablenkung stärker ist und linear verläuft. Zur Trennung gelangten Gemische von Aminosäuren in 0,04-molarer Lösung sowie 300 mg Serumweiß innert 12 Std. mit 450 Volt (vgl. HOLDSWORTH³⁰, POULIK³¹ sowie LARSON und FEINBERG³¹). Die Erfahrung hat gezeigt, daß mit Papier als Trägermedium nur kleinpräparative Trennungen durchgeführt werden können; so konnten im «Elphor V» nach GRASSMANN und HANNIC mit 170 Volt 3 cm³ Blutserum innerhalb 73 Std. aufgetrennt werden; dieselben haben eine nach gleichem Prinzip arbeitende Apparatur für großpräparative Trennungen entwickelt. Als poröses Medium dient hier Seesand, Glaspulver oder Edelmetallkorund; durch Variation der Spannung (500 bis 1200 Volt) und der Durchlaufzeit der Trennstrecke (3 Min. bis 6 Std.) lassen sich für Trennschärfe und Umsatzmenge optimale Bedingungen einstellen (vgl.³²). Für Versuche dieser Größenordnung ist die Naßfestigkeit von Papier als Trägermedium nicht mehr ausreichend. Neuerdings hat HOLDSWORTH³⁴ eine Apparatur entwickelt, wo das Papier auf wassergekühlten Plasticstützen aufliegt und die störenden Elektrodenprodukte durch Beriesung mit frischer Pufferlösung weggewaschen werden. Elektroden und Papier sind durch eine

²⁴ E. KAWERAU, *Analyst* 79 (1954) 681.

²⁵ F. SCHEFFER, W. ZIEHMANN, H. BECKER und H. SCHLÜTER, *Naturwiss.* 42 (1955) 71.

²⁶ E. L. DURRUM, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 4877.

²⁷ W. GRASSMANN und K. HANNIC, *Naturwiss.* 37 (1950) 397.

²⁸ H. H. STRAIN und J. C. SULLIVAN, *Anal. Chem.* 23 (1951) 816.

²⁹ G. DICASTRO und M. SAN MARCO, *J. Chem. Soc.* 1954, 4157.

³⁰ E. S. HOLDSWORTH, *Biochem. J.* 55 (1953) XIV.

³¹ D. L. LARSON und R. FEINBERG, *Science* 120 (1954) 426.

³² E. GRANZER, *Orion* 9 (1954) 594.

³³ D. POULIK, *Canad. J. Med. Sci.* 31 (1953) 485.

³⁴ E. S. HOLDSWORTH, *Biochem. J.* 59 (1955) 340.

Cellophan-Membran getrennt; an Papier mit dichter Textur können innerhalb von 24 Std. 4 cm³ einer 5-prozentigen Proteinlösung getrennt werden.

c) Säulen-Elektrophorese

In präparativer Hinsicht sind die neueren chromatographischen Methoden mit Säulen der P. E. mit beweglichen Fronten überlegen. Der Vorteil liegt in der größeren Trennschärfe sowie der Möglichkeit der Verarbeitung von größeren Mengen. Um dies auch für hochmolekulare Stoffgruppen ausnützen zu können, war es notwendig, ein kapillares System mit geringer Adsorption für die zu trennenden Stoffe zu schaffen; als solches kommt Cellulosepulver oder Stärke in Anwendung. Für die Säulenverteilungschromatographie haben sich die Whatman-Cellulosepulver «ashless» und «B», beide von einheitlicher Faserlänge (150 Maschen), gut bewährt; ihre Kapazität ist höher als jene von Stärke, und es gelingt Säulen herzustellen mit einem Wassergehalt von bis 30%.

Für niedermolekulare Substanzen kann mit Vorteil ein kapillares System mit selektiv adsorbierenden Eigenschaften (Ionenaustauscher) verwendet werden. Durch die Kombination der Effekte entsteht so die Elektro-

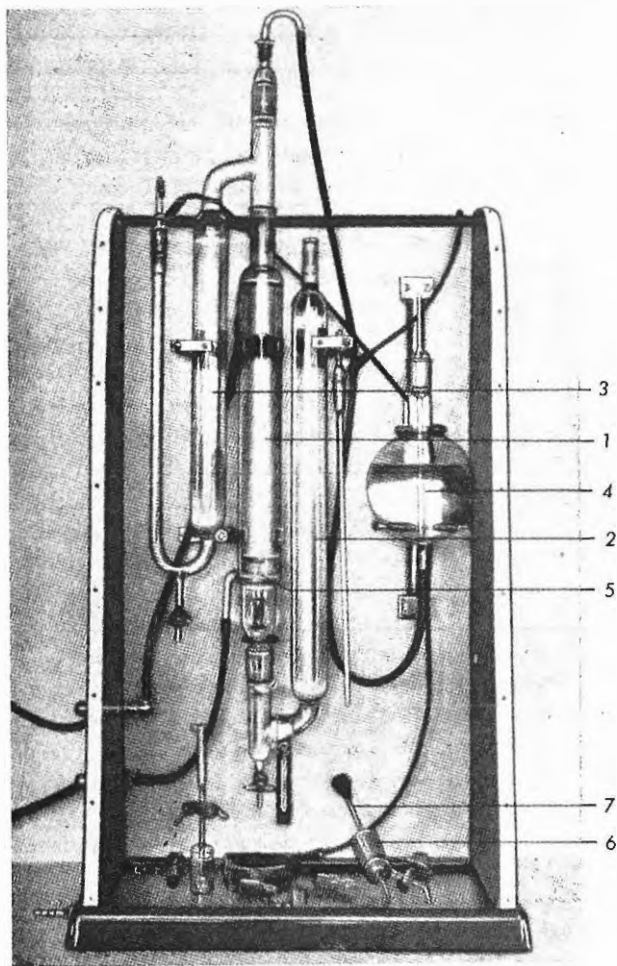


Abb. 4. Apparatur für Säulen-Elektrophorese³⁵

chromatographie. Als Beispiel einer Säulenapparatur beschreiben wir jene, wie sie PORATH und FLODIN³⁵ entwickelt haben (s. Abb. 4). An einem Holzrahmen sind befestigt: die wassergekühlte Säule (1), die Anode (2) und Kathode (3) sowie das Mariottesche Gefäß (4) zum Regulieren der Geschwindigkeit der durchströmenden Pufferflüssigkeit. Das eigentliche Gefäß der Säule (1) ist von einem Mantel in der Art eines Liebigkühlers umgeben; es enthält das poröse Material, welches nach der Technik der Säulenchromatographie in homogener Weise eingefüllt wird; eine eingeschmolzene Glasfritte (5) bildet den unteren Abschluß der Säule.

Von der Elektroden, die aus Platindraht geformt sind, befindet sich die Anode unten an der Säule, die Kathode oben. Die zu trennende Lösung gelangt mit der Pufferflüssigkeit an das obere Ende der Säulenpackung und lagert sich dort als gleichmäßige Schicht ab. Nun wird der Gleichstrom eingeschaltet und gleichzeitig das Kühlwasser. Nach vollendeter Trennung werden die Elektroden abgeschaltet und die Elution mittels Pufferflüssigkeit begonnen. Dabei wird durch das Mariottgefäß ein konstanter hydrostatischer Druck gewährleistet. Das Eluat fließt durch den kapillar gebildeten Teil (7) des Gefäßes (6) aus; dasselbe ist so gestaltet, daß es mit einem Fraktionensammler in Verbindung gebracht werden kann. SILIPRANDI *et al.*³⁶ haben die Cellulosesäule dazu benutzt, um Thiaminester der Phosphorigensäure zu trennen; in einem Acetatpuffer vom pH 5,44 und $\mu = 0,05$ konnten 35 mg der Estermischung mit 30 mA innert 15 Std. getrennt werden. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 25 cm³ pro Std. und eine einzelne Fraktion 3 cm³.

Eine mit Laboratoriumsmitteln gestaltete Säule wurde von DUMAZERT und Mitarbeitern³⁷ entwickelt. Die Säule ist 15 cm lang bei 2,6 cm Durchmesser. Um eine homogene Fällung zu erhalten, wird das Cellulosepulver langsam mit Veronalpuffer eingeschwemmt und sedimentieren gelassen. Es wird mit Gleichstrom von 400 V und 5 mA gearbeitet, wobei die Stromdichte abgestuft wird. Die Anode befindet sich am oberen Ende der Säule und in Verbindung mit einer Kapillarvorrichtung³⁸ zur kontinuierlichen Elution. Die ersten getrennten Proteinanteile erscheinen erst 12 bis 15 Std. nach Stromdurchgang, was auf eine langsame Strömung in der Säule schließen läßt.

d) Die Kombination von Papierelektrophorese und Chromatographie

Auch mit dieser Meßkombination sind wertvolle Erfahrungen gesammelt worden, seitdem DURRUM³⁹ (1951) mit der *strip transfer method* den Vorteil zweidimensio-

³⁵ P. FLODIN und J. PORATH, *Biochem. Biophys. Acta* 13 (1954) 175.

³⁶ D. SILIPRANDI und N. SILIPRANDI, *Biochim. Biophys. Acta* 14 (1954) 52.

³⁷ C. DUMAZERT, C. GIUGLIONE und M. BOZZI, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 37 (1955) 123.

³⁸ C. DUMAZERT und M. BOZZI, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 37 (1955) 169.

³⁹ E. I. DURRUM, *J. Colloid Sci.* 6 (1951) 274.

nalere Ionophorese bei variiertem pH-Wert bewiesen hat. So hat URBIN⁴⁰ den Versuch gemacht, die angelegte Potentialdifferenz kreuzweise wirken zu lassen, indem er an den vier Seiten eines quadratischen, waagrecht liegenden Papiers (Eaton & Dikeman Nr. 613) Elektroden anlegte; es wurden die Dinitrophenylderivate von Alanin, Serin, Leucin, Methionin und Phenylalanin aufgetragen, deren Bewegung dank ihrer Färbung gut beobachtet werden kann; als Puffer diente Veronal/Veronal-Na mit dem pH und $\mu = 0,025$. Mit einer Spannung von 200 V ergaben sich nach 2 Std. (Temp. 25°C) gute Trennungen, wobei die zurückgelegte Wegstrecke in einfacher Relation zum Molekulargewicht steht. Nach dem Vorschlag von BURMA⁴¹ kann die Stromzuführung an das Papier erleichtert werden, wenn man auf beiden Seiten 2 cm breite Streifen von kolloidalem Graphit aufmalt und diese mit den Elektroden verbindet.

Um in rascher Folge zwei Ionophoresen bei verschiedenem pH-Wert vornehmen zu können, hat MEAD⁴² eine umfangreiche Apparatur entwickelt. In einer Richtung wird 0,02-mol. Phtalsäurepuffer vom pH 2,5 verwendet und eine Spannung angelegt, welche an zwei Fronten des quadratischen Papiers (46 × 46 cm, Whatman Nr. 20) 740 V beträgt. Eine Wasserkühlung hält die Temperatur des Apparates 0,5°C unter Raumtemperatur. Nach etwa 150 Min. wird das feuchte Papier Ammoniakdämpfen ausgesetzt, indem Ammoniaklösung zum Phtalsäurepuffer zugesetzt wird, bis sich ein pH von 10,6 einstellt. Darauf wird ein Gleichstrom von 600 V und 50 mA während weiteren 150 Min. wirken gelassen; dabei sind die Elektroden um 90° gegenüber dem ersten Lauf gedreht. Es werden die durchschnittlichen Wegstrecken von 17 Aminosäuren mitgeteilt, bei pH 2,5 und pH 10,6; Leucin und Isoleucin lassen sich nicht trennen, dagegen dauert die gesamte Trennung und Färbung 9 Std.

Öfter gebraucht als die zweidimensionale P.E. wird ihre Kombination mit Chromatographie; dabei ist die Reihenfolge dem Untersuchungsgut angepaßt. VERHELLE und MERLEVEDE⁴³ nehmen erst mit 21 Aminosäuren eindimensionale Papierchromatographie vor und schneiden anschließend diejenigen Bezirke aus dem Papier, wo Aminosäuren sich ungenügend getrennt haben; diese letzteren werden der P.E. unterworfen. Auf diese Weise läßt sich Lysin von Serin bei pH 4,6 und 350 V innert 2 Std. trennen, ebenso Arginin und Threonin. Die P.E. wird hier lediglich auswählend gebraucht zur Verbesserung des Trenneffektes. LOCKHART und ABRAHAM⁴⁴ haben erst die Aminosäurebausteine von Bacitracin A (Molekulargewicht des freien Peptids 1310) mit Butanol/Eisessig papierchromatographisch getrennt und an-

schließend das Papier gesamthaft der P.E. bei pH 7 unterworfen. Dabei bleiben Aminosäuren, wie Histidin, welche bei pH 7 keine Nettoladung besitzen, an Ort stehen.

Wird die P.E. mit flüchtigen Puffersystemen vorgenommen, wie etwa Essigsäure oder die Kombination von Essigsäure und Pyridin, so kann der getrocknete Streifen auf ein entsprechend großes Papier aufgeheftet werden und ist auf diese Weise für Papierchromatographie vorbereitet. Diesen Weg benutzten MARINI-BETTOLO⁴⁵ und Mitarbeiter für die Trennung der Alkaloide in *Strychnos tomentosa* (Curare). Die P.E. wurde in 25prozentiger Essigsäure vorgenommen und anschließend die Chromatographie auf dem 90° gedrehten Papier mit Methyläthylketon, dem 1prozentiges Methanol beigemischt war. Für manche Problemstellung ergänzen sich so P.E. und Papierchromatographie in vorteilhafter Weise.

II. Verbesserungen der Technik

a) Apparatur, Papiersorte u. a.

Ohne Zweifel hat die oft gerühmte Einfachheit der P.E.-Methode zur Folge gehabt, daß man mancherorts bei der Ausführung nicht jene Exaktheit walten ließ, wie sie etwa bei der TISELIUS-Elektrophorese absolute Voraussetzung war. Denn wo die P.E. immer noch eine Auftrennung liefert, wenn auch mit krummen oder ausgefranzten Fronten, ergeben sich bei der freien Elektrophorese, insofern auch nur eine der zahlreichen Fehlermöglichkeiten unberücksichtigt bleibt, überhaupt keine Gradienten! Dies ist der Grund, warum die Ausführung der freien Elektrophorese nur in Ausnahmefällen medizinischem Hilfspersonal überlassen wurde. Wie notwendig es aber ist, auch den kleinen, technischen Einzelheiten der P.E. volle Aufmerksamkeit zu widmen, haben VALMET und SVENSSON⁴⁶ aus ihrer großen Erfahrung heraus trefflich hervorgehoben. Solchem Gedankengang entsprechend werden nachfolgend Verbesserungen erwähnt, welche geeignet sind, die Technik im Sinne einer zweckmäßigen Vereinfachung zu standardisieren.

In dieser Hinsicht bringt die von WILLIAMS, PICKELS und DURRUM⁴⁷ entwickelte Apparatur einen wesentlichen Fortschritt der Methode mit frei hängenden Papierstreifen. Auf dem ausklappbaren Gestell G (s. Abb. 5) werden acht Papierstreifen H ausgespannt, indem man sie auf die Dorne I von Plastic-Material preßt. In Wanne A sind Schikanen C eingebaut, um eine Diffusion der Elektrolyseprodukte hintanzuhalten. Die äußerste der Schikanen trägt die Halter D für Streifen von dickem Schleicher-&Schüll-Papier Nr. 470; wird das Gestell G für die Elektrophorese in entsprechendem Winkel an-

⁴⁰ M.C. URBIN, Diss. Loyola University, Chicago 1954; vgl. Mc DONALD, l. c.⁵.

⁴¹ D.P. BURMA, *Anal. Chim. Acta* 9 (1953) 518.

⁴² T.H. MEAD, *Biochem. J.* 59 (1955) 534-43.

⁴³ O. VERHELLE und E. MERLEVEDE, *II^e Coll. Lab. Hôp. St-Jean, Bruges, 1954*, 181.

⁴⁴ I.M. LOCKHART und E. ABRAHAM, *Biochem. J.* 58 (1954) 633.

⁴⁵ G.B. MARINI-BETTOLO, M. LEDEBER, M. JORIO und A. PIMENTON, *Gazz. Chim. Ital.* 84 (1954) 1155.

⁴⁶ E. VALMET und H. SVENSSON, *Sci. Tools* (Stockholm) 1954 (April) 1.

⁴⁷ F. WILLIAMS, E. PICKELS und E. DURRUM, *Science* 121 (1955) 829.

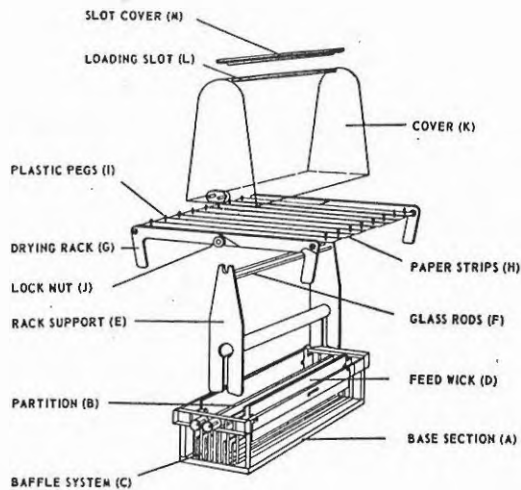


Abb. 5. Einrichtung für frei hängende Papierstreifen und abnehmbares Gestell zum Trocknen derselben⁴⁷

A aufgesetzt, so berühren die aufgespannten acht Papierstreifen die beiden erwähnten dicken Streifen D; diese gehen, wenn der Trog A mit Pufferlösung gefüllt ist, als Folge einer Dochtwirkung (deshalb die Bezeichnung: *feed wick*) die letztere gleichmäßig ab an die herabhängenden acht Papierstreifen. Im Deckel K befindet sich ein Schlitz L, längs welchem die zu prüfende Flüssigkeit auf die Papiere gebracht wird.

Ist die P. E. beendet, so wird erst K abgehoben, dann das Gestell G wieder waagrecht aufgeklappt und zum Trocknen der Streifen für 10 Min. in den Ofen bei 120°C gestellt. Dank den Streifen D sind die unteren Enden der acht Papierstreifen nicht so mit Pufferflüssigkeit voll-

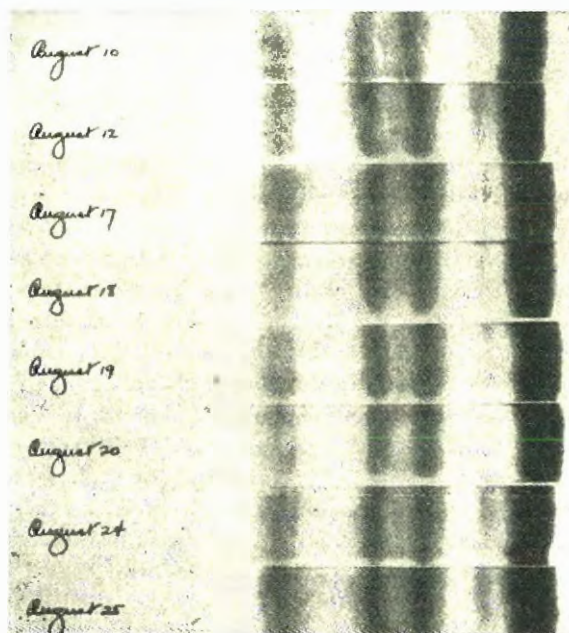


Abb. 6. Eine gute Auftrennung mit geraden Fronten gewährleistet die wünschbare Reproduktionsfähigkeit. Acht P. E. auf Whatman Nr. 3MM mit 0,01 cm³ Serum und Veronalpuffer von pH 8,6 und $\mu = 0,075$ nach 16 Std. mit 8 mA⁴⁷

gesogen, daß nun durch Flüssigkeitsbewegung eine Verzerrung der Fronten verursacht werden kann. Ebenso wichtig ist ein rasches Trocknen in genau horizontaler Lage.

Abb. 6 zeigt den Erfolg der Anordnung in acht Auftrennungen auf Whatman Nr. 3 MM von je 0,01 cm³ Serum mit Veronalpuffer von pH 8,6 und $\mu = 0,075$ nach 16 Std. bei 8 mA. Um stabile Bedingungen im Papierstreifen und darüber zu erhalten, haben ebenfalls FRANGLÉN, MARTIN und TREHERNE⁴⁸ einen Apparat gebaut. An Stelle mehrerer Streifen ist hier ein Papier von 20 cm Breite von einer nachstellbaren Spannvorrichtung in horizontaler Lage gehalten; als Elektroden stehen Rollen von Silberdraht von 0,1 cm \varnothing in Verbindung mit AgCl/KCl. Auch wenn über Nacht eine Feldstärke von 10 V/cm angelegt wird, erhöht sich die Temperatur nur um 0,3°C; mit kleinem Abstand befindet sich über und unter dem *working strip* je ein weiteres Papier, das für den Ausgleich der Feuchtigkeit sorgt und allfällige Tropfen auffängt. Ebenfalls stabile Verhältnisse sind in der Anordnung von CHRESTFIELD und ALLEN⁴⁹ verwirklicht; zum Nachweis dient die Kontrolle der Flüssigkeitsbewegung in Papierstreifen mittels Coffein; dasselbe wird erst aus gesättigter Lösung in Chloroform an bezeichneten Stellen aufgetropft und nach P. E. vor der Ultraviolettanalysenlampe festgestellt. Untenstehend sind die Beweglichkeiten von Pikrat-Ion bei variiertem Puffersystem und pH' mit und ohne Bezug auf Elektrosmose wiedergegeben.

Tab. 1

| pH | Puffer-Ion | Pikrat-Ion ^a | Coffein ^b | Pikrat-Ion ^c |
|-----|----------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| 3,6 | Formiat . . . | 10,2 | 1,0 | 11,2 |
| 4,6 | Acetat . . . | 10,1 | 1,7 | 11,8 |
| 6,8 | Phosphat . . . | 8,3 | 2,6 | 10,9 |
| 9,2 | Borat . . . | 7,5 | 4,2 | 11,7 |
| 9,9 | Carbonat . . . | 8,9 | 3,4 | 12,3 |

a = Messungen des zurückgelegten Weges von der Auftragsstelle
 b = Flüssigkeitsbewegung zufolge der Elektrosmose
 c = Wegstrecke unter Berücksichtigung der Elektrosmose

Auf diese Weise wurde im pH-Bereich von 3,6 bis 9,9 die mittlere Beweglichkeit von Pikrat-Ion mit $11,6 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{Sek.}} \cdot 10^{-5}$ gemessen; der Koeffizient der Variation beträgt 4,3%.

Ein Mehrzweckapparat ist mit dem «Reco E-800-2»^{*} verwirklicht. Er ist mit Wasserkühlung ausgestattet, so daß bis zu 750 Volt angeschaltet werden können, was etwa einer Feldstärke von 20 V/cm entspricht, die Papierstreifen können liegend oder frei hängend angeordnet

* Research Equipment Corporation, Oakland 20 (Cal., USA).

⁴⁸ G. T. FRANGLÉN, N. MARTIN und J. TREHERNE, *J. Clin. Pathol.* 8 (1955) 144.

⁴⁹ A. CHRESTFIELD und F. W. ALLEN, *Anal. Chem.* 27 (1955) 422.

Tab. 2²⁴

| Nr. | Gewicht mg/cm ² | Oberfläche, Naßfestigkeit | Trennvermögen |
|------|-------------------------------|---------------------------------------|--|
| E 17 | 47,8 | geringe Naßfestigkeit | ausgezeichnet, insbesondere γ -Globulin-Region |
| E 13 | 43,5 | ähnlich wie E 17, etwas fester | sehr gut |
| E 12 | 20,5 | weiche Oberfläche | sehr gut, jedoch E 13 unterlegen |
| 120 | 29,0 | glatte Oberfläche, gute Naßfestigkeit | gut |
| 3 MM | 17,5 | gute Naßfestigkeit | gut |
| 100 | 19,0 | gute Naßfestigkeit | gut |
| 20 | 9,4 | gute Naßfestigkeit | ordentlich; für 0,02 cm ³ Serum schon zu dünn |
| 5 | 10,1 | ausgezeichnete Naßfestigkeit | ordentlich; für 0,02 cm ³ Serum schon zu dünn |
| 40 | 9,3 | ausgezeichnete Naßfestigkeit | ordentlich; für 0,02 cm ³ Serum schon zu dünn |

werden, ferner ist die Verwendung von Stärkegel oder Silikagel vorgesehen. Als gut geeignete Papiersorten werden vorgeschlagen: Whatman 3 MM, Schleicher & Schüll 598 sowie Eaton-Dikeman Nr. 301, 320 und 613.

Um auch den Einfluß des Molekulargewichtes (30 bis 15000) sowie der chemischen Zusammensetzung zu prüfen, haben WOOD und STRAIN⁵⁰ mit folgenden ungeladenen und nichtadsorbierten Testsubstanzen die *Elektroosmose* bestimmt; Formaldehyd, H₂O₂, Thioacetamid, Allylthioharnstoff und Hydrochinon wurden hinterher kenntlich gemacht durch die Reduktion von Silberionen; ferner wurden radioaktiver Rohrzucker und Dextran verwendet. Die Erscheinung der Elektroosmose wird von DARMOIS⁵¹ als eine Folge der verschiedenen Hydratation der Ionen erklärt, indem die positiv geladenen Ionen im allgemeinen stärker hydratisiert sind als die negativ geladenen; damit würde die Flüssigkeitsbewegung in Richtung der Kathode⁵² verständlich, sowie die Rolle der Pufferionen. Ein weiterer Faktor ist die *Feuchtigkeit des Papierstreifens*, wobei die Verdunstung von der Temperatur abhängig ist⁵³. Um die Verdunstung zu erniedrigen und die Viskosität zu erhöhen, hat DURRUM⁴ (1951) einen Zusatz von Glycerin oder Propylglykol zum Puffer empfohlen; mit der Mischung von 5 bis 15% bleibt die Feldstärke während der Dauer der P.E. konstant⁵⁴, und die Trennstrecke kann entsprechend verlängert werden. Die Verwendung von Boratpuffer ist hier ausgeschlossen wegen der Komplexbildung mit Glycerin. Wenn die genannten Faktoren berücksichtigt und während der P.E. konstant gehalten werden, dann ist die *Messung der Wanderungsgeschwindigkeit* mit größerer Genauigkeit möglich, als dies früher der Fall war.

Wie allseitig hervorgehoben wird, spielt die *Papiersorte* eine besonders wichtige Rolle für die Flüssigkeitsbewegung. Um eine Papiersorte zu charakterisieren, kann nebst dem *Gewicht die Saugleistung⁵⁵ pro Zeit-*

einheit, der Elutionseffekt⁵⁶ sowie die >C=O-Gruppen⁵⁶ bestimmt werden. Obenstehende Tabelle vereinigt die Erfahrungen von KAWERAU²⁴ (1954) mit verschiedenen Whatman-Papieren.

Das von Schleicher & Schüll herausgebrachte Papier Nr. 2043a ist nunmehr dem Whatman-Papier Nr. 1 etwa ebenbürtig geworden. Für Trennungen mit präparativen Absichten bringen Schleicher & Schüll neuerdings Nr. 2230 sowie Macherey & Nagel (Düren, Rheinland) Nr. 866 in den Handel.

Bei dem zumeist gebrauchten pH von 8,6 sind sowohl Cellulose wie Proteine gegenüber der Pufferlösung negativ aufgeladen; davon wird die stets vorhandene Adsorption einer geringen Menge von Protein am Papier beeinflusst. Die Größe⁵⁷ dieser Adsorption (etwa 7 γ Albumin/cm² Whatman Nr. 1) kann kenntlich gemacht werden, indem man umpolt und dadurch eine Umkehr der Wanderungsrichtung bewirkt; zurückbleibendes Protein zeigt die Adsorption an⁵⁸. Da die letztere bei präparativen Arbeiten ungünstig ist, hat man das Papier mit Perjodsäure behandelt. Daraufhin wurden die Dialdehyd-Gruppen mit Hydrazinderivaten gekuppelt und auf diese Weise die Paperoberfläche zu einer überwiegend positiven Ladung gebracht. Denselben Zweck verfolgt die Behandlung der Paperoberfläche mit *Gentiana Violett⁵⁹*, *Cetyl-trimethyl-Ammoniumbromid⁶⁰* sowie 0,1- bis 0,2prozentige Lösungen von Gelatine, Serumalbumin und Serunglobulin⁶¹, jedoch haben diese Vorschläge keine breitere Anwendung erfahren.

Die *Wanderungsgeschwindigkeit* der zu trennenden Substanzen ist stark abhängig von der Ionenstärke des Puffersystems; mit geringerer Ionenstärke nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit mehr zu als linear. Für die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit wird deshalb eine Ionenstärke von 0,005 oder darunter empfohlen.

⁵⁰ S. F. WOOD und H. STRAIN, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1869.

⁵¹ E. DARMOIS, *C. R. Acad. Sci.* 227 (1948) 339.

⁵² J. I. ENGELKE, H. STRAIN und S. WOOD, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1864.

⁵³ Z. PUCAR, *Arh. Kem.* 26 (1954) 29, 41.

⁵⁴ H. J. McDONALD, *Science* 121 (1955) 403.

⁵⁵ CH. WUNDERLY, *Plasma* 2 (1954) 143.

⁵⁶ A. ULTEE und J. HARTEL, *Anal. Chem.* 27 (1955) 557.

⁵⁷ F. P. MERKLEN und R. MASSEYEFF, *C. R. Soc. Biol.* 146 (1952) 1905.

⁵⁸ H. KUNKEL, in *Methods of Biochemical Analysis*, herausgegeben von D. GLICK, 1. Band, New York 1954.

⁵⁹ E. A. HAUSER und J. LYNN, *Experiments in Colloid Chemistry*, New York 1950, S. 42.

⁶⁰ J. RUTTER, *Nature* 166 (1950) 273.

⁶¹ E. KATLER, *Z. Naturforsch.* 7b (1952) 661.

Um die Leitfähigkeit nicht unnötig zu erhöhen, soll das Puffersystem keine starken Elektrolyte enthalten. Auf der Suche nach Puffersystemen, welche das Trennvermögen verbessern, ist wiederum 0,2-mol. Boratpuffer in Vorschlag gebracht worden^{62, 63}; er setzt sich zusammen aus 3,5 Vol. 0,2-mol. Borsäure und 1 Vol. 0,2-n NaOH. Es soll damit gelingen, das β -Globulin⁶² und öfter auch das α_2 -Globulin⁵⁰ in je zwei Unterfraktionen aufzutrennen. Dem steht jedoch der Nachteil gegenüber, daß sich das α_1 -Globulin nicht richtig vom Albumin abtrennt. DURRUM⁴ hat dies in einer Abbildung gezeigt, und es entspricht auch unseren eigenen Erfahrungen. Für eine saubere Auftrennung von Proteingemischen ist der von MICHAELIS angegebene *Veronal/Acetat-Puffer* noch unübertroffen; wir geben deshalb seine Zusammensetzung: 29,43 g Veronal-Natrium und 11,71 g wasserfreies Natriumacetat werden in frisch destilliertem Wasser gelöst; nach Zufügen von 180 cm³ 0,1-n Salzsäure wird auf 3 l aufgefüllt. In den gebräuchlichen Apparaten zur P. E. kann man diesen Puffer für fünf Elektrophoresen benutzen, wenn man jedesmal umpolt. Etwa gleichwertig ist die Mischung von 45,32 g Veronal-Natrium und 8,08 g Veronal gelöst in 4 l destilliertem Wasser. Die besondere Eignung dieser Puffersysteme liegt nicht in einer höheren Pufferkapazität, vielmehr muß sie chemisch bedingt sein.

b) Praktische Angaben zur Technik

Mitfolgend sollen praktische Einzelheiten zur Sprache kommen, so wie sie sich aus eigener Erfahrung im täglichen Gebrauch ergeben haben. Für das Auftragen benutzen wir Mikropipetten, welche an der Ausflußstelle nicht spitzig, sondern stumpf sind; damit wird vermieden, daß die Papierfaser angeraut wird. Soll über eine Strecke aufgetragen werden, die länger ist als 3 cm, so ist es zweckmäßig, die Pipette längs einem Lineal zu führen. Beim Auftragen soll man dem Papierrand nie näher kommen als 10 mm, da sonst Randverzerrungen fast unvermeidlich sind. Nachdem auf die vorbezeichnete Stelle auf das trockene Papier aufgetragen wurde, läßt man einige Minuten antrocknen, dann wird der Streifen an beiden Enden erfaßt und erst vom einen Ende her so mit Pufferflüssigkeit benetzt, daß die Flüssigkeitsfront bis auf wenige Millimeter an die Auftragsstelle heranreicht. Dieselbe wird nun durch Diffusion rasch mit Pufferflüssigkeit durchtränkt. Die feuchte Hälfte des Streifens wird mit sauberem Flißpapier leicht abgetupft, worauf mit der anderen Seite gleich verfahren wird. Man verhindert damit eine *unerwünschte Diffusion* der aufgetragenen Lösung und schafft eine bessere Ausgangslage für die Auftrennung. Will man das Pipettieren vermeiden, so kann man ein kleines Whatman-1-Papierstreifenchen sich erst mit Serum vollsaugen lassen und

⁶² R. CONSDEN und M. N. POWELL, *J. Clin. Pathol.* 8 (1955) 150.

⁶³ E. WAHAB, G. ADJUTANTIS und D. LAWRENCE, *Biochem. J.* 60 (1955) xiii.

dieses dann auf die Auftragsstelle legen^{4, 64}. Will man das Streifenchen nicht liegen lassen, so kann man es zwischen zwei Objektträgergläsern einklemmen; läßt man die eine Längsfront des Streifchens etwas vorstehen, so kann damit die Auftragsstelle betupft werden. Um das *Vorrücken der Albuminfront* jederzeit kontrollieren zu können, legt man auf die Auftragsstelle einen Baumwollfaden⁶⁴, den man vorgängig in Bromphenolblaulösung getränkt hat; die Färbung mit Amidoschwarz wird davon nicht beeinflusst.

Nach beendeter P. E. werden erst die Papierenden, welche unmittelbar mit der Pufferlösung in Kontakt standen, mit der Schere abgetrennt; dann die Streifen sogleich in waagrecht Lage für 30 Min. im Ofen von 110°C gehalten. Diese Ratschläge verfolgen in erster Linie *das Ziel, eine Auftrennung mit geraden Fronten* zu erreichen, denn dies ist die Vorbedingung jeder quantitativen Auswertung.

Für die Färbung beläßt DURRUM⁴ die Streifen während 16 Std. in einer Lösung, welche im Liter 0,1 g Bromphenolblau, 50 g Zinksulfat und 50 cm³ Eisessig enthält. Um aus den gezeichneten Kurven rasch die zugehörige Proteinkonzentration auffinden zu können, hat LATNER⁶⁴ ein einfaches Hilfsmittel vorgeschlagen; es besteht aus einem rechtwinkligen Dreieck aus Perspex; dasselbe wird hochgestellt und soweit an die größte Ordinate eines Proteingradienten herangeschoben, bis diese die Hypotenuse schneidet. Vom Schnittpunkt wird eine Senkrechte gezogen auf den unteren Schenkel und dort die Proteinkonzentration abgelesen.

III. Quantitative Betrachtungen

a) Färbung und Auswertung

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Färbung und anschließende Auswertung den schwierigsten Abschnitt der P. E.-Technik darstellen. Farbstoffe, die der Einheitlichkeit entbehren, Proteine, welche sich verschieden stark anfärben, und Auswertverfahren, deren Ergebnisse sich nicht decken, bringen Schwierigkeiten, welche durch FRANGLER und MARTIN⁶⁵ eingehend erörtert wurden. Der für Proteinfärbung am meisten gebrauchte Farbstoff ist Amidoschwarz 10 B, dem mit Abstand Bromphenolblau⁶⁶ und Azokarmin folgen. Nach GRASSMANN und HANNIG⁶⁷ ist die Anfärbbarkeit⁶⁸ der verschiedenen Serumproteine mit Amidoschwarz (englisch: Naphthalene Black 12 B 200) besser verwirklicht als mit den übrigen Farbstoffen⁶⁹. Es geht dies aus den unten wiedergegebenen Extinktionskurven hervor, wo die Färbungen von Albumin, α -Globulin und γ -Globulin mit

⁶⁴ A. L. LATNER, *J. Lab. Clin. Med.* 45 (1955) 147.

⁶⁵ G. FRANGLER und N. MARTIN, *Biochem. J.* 57 (1954) 626; *J. Clin. Pathol.* 7 (1954) 87.

⁶⁶ R. GOULLEN und C. HERMANN, *Z. Naturforsch.* 10b (1955) 206; *Naturwiss.* 42 (1955) 72.

⁶⁷ W. GRASSMANN und K. HANNIG, *Klin. Wschr.* 32 (1954) 838.

⁶⁸ S. H. BLONDHEIM, *J. Lab. Clin. Med.* 45 (1955) 740.

⁶⁹ R. A. NEELY und F. NEILL, *Nature* 176 (1955) 33.

den genannten drei Farbstoffen spektrophotometrisch wiedergegeben sind.

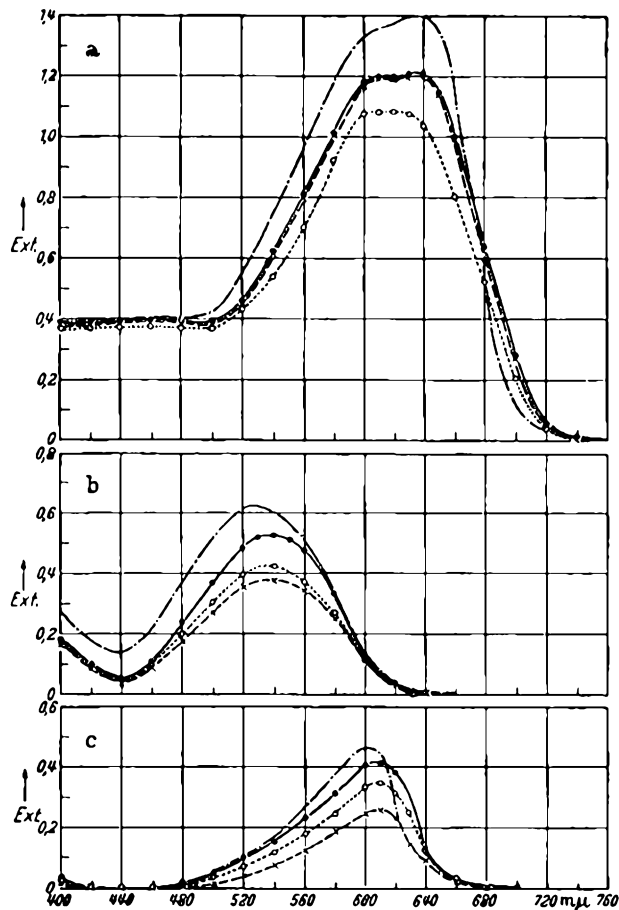


Abb. 7. Extinktionskurven, ermittelt auf dem mit gleichen Eiweißmengen beladenen und angefärbten Streifen für verschiedene Farbstoffe⁶⁷. a Anfärbung mit Amidoschwarz 10B: ●—●—● Albumin; ×—×—× α-Globulin; ○—○—○ γ-Globulin; — — — Kurve des reinen Farbstoffs auf Papier. b Anfärbung mit Azokarmin: ●—●—● Albumin; ×—×—× α-Globulin; ○—○—○ γ-Globulin; — — — Kurve des reinen Farbstoffs auf Papier. c Anfärbung mit Bromphenolblau: ●—●—● Albumin; ×—×—× α-Globulin; ○—○—○ γ-Globulin; — — — Kurve des reinen Farbstoffs auf Papier

Wie die Kurvenhöhe zeigt, ist bei Amidoschwarz auch die absolute Höhe der Extinktion den anderen Farbstoffen überlegen. Beide Faktoren bilden für die quantitative Auswertung eine wichtige Voraussetzung. Demgegenüber besteht der Nachteil bei Amidoschwarz, daß es sich mit Methylalkohol + 10prozentigem Eisessig nur langsam vom Papier auswaschen läßt; nach 4 Std. Auswaschzeit verhalten sich die Extinktionswerte eines Blindstreifens mit Bromphenolblau, Azokarmin und Amidoschwarz wie 0,005 zu 0,02 zu 0,07. Zusätze zur Auswaschflüssigkeit, wie etwa Phenol, können nicht empfohlen werden, da darin auch Lipoproteine löslich werden; um die Pufferflüssigkeit auszuwaschen, kann der Papierstreifen vor der Färbung erst 5 Min. in eine 5prozentige Sublimatlösung zwecks Proteinfixation eingelegt und anschließend ausgiebig gewässert werden⁷⁰.

⁷⁰ R. WOLFF und P. MAGNIN, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 36 (1954) 92.5.

*Neucocin*⁷¹ (Acylanscharlach) verhält sich ähnlich wie Azokarmin; ebenso die Färbung mit 0,5 % Lichtgrün S. R.⁷² (Farbindex Nr. 669), das in 25 % Äthanol und 5 % Eisessig gelöst ist; nach einer Färbzeit von 10 Min. wird in Wasser, das mit 2 % Eisessig angesäuert ist, ausgewaschen. Für die Auftrennung von Fibrinogen⁷³ dient ein Phosphatpuffer vom pH 9,2; für jene von Aminosäuren ein Phthalatpuffer vom pH 5,9, wozu 5,1 g saures Kaliumphthalat und 0,86 g Natriumhydroxyd zu einem Liter Wasser gelöst werden. Unabhängig von der Wahl des Farbstoffs gilt stets die Notwendigkeit, *Trocknung, Färbung und Entfärbung genau zeitgerecht nach Vorschrift auszuführen*. Versuche, die darauf abzielten, die Färbung zu umgehen und die Ultraviolettabsorption⁷⁴ der Proteine auszuwerten, haben bisher nicht zum Ziele geführt, da die Proteinabsorption klein ist gegenüber jener des Papierstreifens.

Die gefärbten und getrockneten Papierstreifen müssen für die Auswertung mittels Direktkolorimetrie noch durchsichtig gemacht werden. Dafür ist Glycerin vorgeschlagen worden⁷⁵, welches die Leerauswertung des Papiers auf einen Zehntel erniedrigt; ferner reiner Benzylalkohol²⁴ mit dem Brechungsindex n_D 1,5396 sowie Methylsilyl⁷⁷ mit n_D 1,535 bis 1,538. Gegenüber paraffinhaltigen Flüssigkeiten hat Anisol (n_D 1,518) die Vorteile⁷⁸, daß sich beim Einlegen der Papierstreifen Luftblasen viel leichter vermeiden lassen und daß es leicht abdunstet, so daß die Papiere sauber aufbewahrt werden können. In Fällen, wo die Serumproteinfraktionen sich nicht sauber aufgetrennt haben, besteht oft die Schwierigkeit, wo man vorgängig der Elution die Papierstreifen durchschneiden will; eine Direktkolorimetrie des trockenen Streifens gibt zumeist Anhaltspunkte für die sachgerechte Einteilung. Die Elutionsmethode wird weiterhin mit gutem Erfolg angewendet, wo für wissenschaftliche Bearbeitung nur eine beschränkte Zahl von P.E. benötigt werden. Die Auslage für ein lichtelektrisches Auswertgerät erscheint erst gerechtfertigt, wenn die P.E. routinemäßig ausgeführt wird⁷⁶. Die neueren Modelle der «Densitometer»⁷⁹ erlauben monochromatisches Arbeiten mit Filterwahl. Die Wichtigkeit derselben hat DURRUM⁴ nachgewiesen; er erhält in relativen Prozenten für die Fraktionen Alb, α_1 , α_2 , β und γ eines normalen Serums (Bromphenolblaufärbung) auf Wellenlänge 575 m μ 61,7, 5,9, 10,5 und 21,9 gegen 54,0, 7,3, 13,1 und 25,7 auf 660 m μ . Das Maximum der Absorption einer wässrigen, auf pH 8,6 gepufferten Bromphenolblaulösung liegt bei 591 m μ gegenüber 604 m μ , wenn

• W. M. Welch Scientific Co., Chicago (USA).

⁷¹ H. MICH, *Mh. Chem.* 83 (1952) 210.

⁷² W. DANGERFIELD und E. SMITH, *J. Clin. Pathol.* 8 (1955) 132.

⁷³ I. BERKES und V. KARAS, *Biochem. Z.* 324 (1953) 499.

⁷⁴ C. L. HANDERS, *Chem. Weekblad* 49 (1953) 246.

⁷⁵ K. H. KIMBEL, *Naturwiss.* 40 (1953) 200.

⁷⁶ L. PINTERIC und M. D. POULIC, *Canad. J. Publ. Health* 1954, 163.

⁷⁷ A. LATNER, *Biochem. J.* 52 (1952) xxxii.

⁷⁸ I. PIEFER und V. KARAS, *Biochem. Z.* 324 (1953) 499.

⁷⁹ Photovolt Corp., New York (USA).

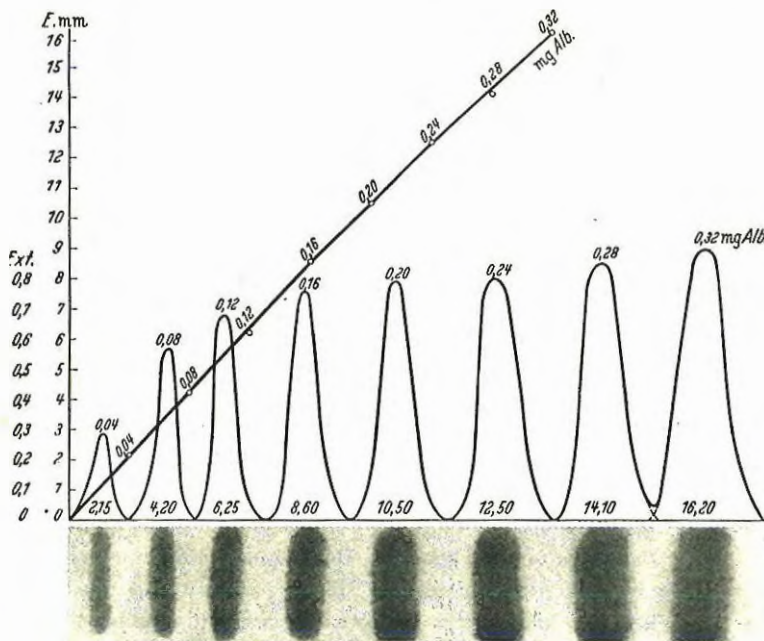


Abb. 8. Beispiel zur Ermittlung von Eichkurven⁶⁷. Unten: Mit steigenden Mengen Albumin beschickter und mit Amidoschwarz 10 B angeführter Streifen; darüber photometrische Auswertung des Streifens. (Zahlen innerhalb der GAUSS-Kurven: Die durch Planimetrierung erhaltenen Flächenintegrale $E \cdot \text{mm}$.) \circ - \circ - \circ aus den Flächenwerten ermittelte Eichkurve (Auswertgerät nach EDELMANN/EBERLE)

eine Bindung an Protein vorliegt⁴. Eigene Erfahrung hat uns gezeigt, daß eine elektronische Verstärkung⁷⁰ die Empfindlichkeit wesentlich steigert; es kann damit eine ordentliche Übereinstimmung erzielt werden mit der Auswertung von transparent gemachten Streifen. In dem für Papiermethoden entwickelten Zusatzgerät zum Photometer «Eppendorf»* wird das Licht einer Quecksilberspektrallampe so ausgefiltert, daß die Linie 578 $m\mu$ zur Verwendung gelangt (Amidoschwarz, Bromphenolblau) oder 546 $m\mu$ (Azokarmin, Ninhydrin). Auch im automatischen Auswertgerät nach EDELMANN und EBERLE** wird das Licht der Quecksilberspektrallampe praktisch monochromatisch gefiltert; dasselbe gilt für die als Lichtquelle dienende Wolframlampe des «Extinktionsschreibers» der Firma C. Zeiß. Die Ausschläge von solchen automatisierten Zeigergeräten sind der durchgehenden Lichtintensität proportional; nun steht aber der gemessene Photostrom zur Extinktion nicht in einer linearen, sondern in einer logarithmischen Beziehung (LAMBERT-BEERSches Gesetz). Wenn somit nicht Absorptionskurven***, sondern Extinktionskurven verlangt werden, so ist eine entsprechende logarithmische Umformung notwendig. Die technische Gestaltung derselben erschwert und verteuert die Konstruktion der «Extinktionsschreiber».

Um die Anfärbbarkeit festzustellen, d. h. die Menge Farbstoff zu bestimmen, welche von der bestimmten

* Nethler & Hinz GmbH, Hamburg-Eppendorf.

** Bender & Hobein, München (Deutschland).

*** Firma Jouan, Paris: Enregistreur automatique de la densité optique.

Menge einer rein isolierten Proteinfraction gebunden wird, ermittelt man die Eichkurven. Dazu bringen GRASSMANN und HANNIG⁶⁷ abgestufte Mengen von 1prozentigen Lösungen reiner Fraktionen als Querstrich auf feuchte Filterpapierstreifen und lassen diese für 24 Stunden, jedoch stromlos, in der feuchten Kammer des Elektrophorescapparates. Zufolge von Diffusion findet in den feuchten Streifen eine der GAUSS-Kurve entsprechende Konzentrationsverteilung statt. Das Eiweiß wird in üblicher Weise mit Amidoschwarz angefärbt und die mit Auswertgerät erhaltenen GAUSS-Kurven (s. Abb. 8) planimetriert.

Beim Vergleich von vier Auswertgeräten verschiedener Konstruktion wurde, insbesondere bei den monochromatisch arbeitenden, eine gute Linearität des Kurvenverlaufes gefunden. Die Eichkurven für Albumin, α - und γ -Globulin, wie sie z. B. im «Elphor-H»-Auswertgerät ermittelt wurden, liegen für 0,2 mg Eiweiß und Amidoschwarzfärbung um 1 Skalenteil auseinander, mit Bromphenolblau um etwa 0,7 und mit Azokarmin um etwa 1,5 Skalenteile, wobei freilich die Extinktion von Amidoschwarz um ein Mehrfaches größer ist. Bei einer Prüfung der

färberischen Genauigkeit finden DRABBE und REINHOLD⁶⁰ die Aufnahme von Amidoschwarz durch Albumin 1,28 mal größer als jene von γ -Globulin; um den Einfluß der absoluten, aufgetragenen Proteinmenge kennenzulernen, tragen sie in Doppelversuchen die folgenden abgestuften Mengen auf (Amidoschwarzfärbung, «Elphor-H»-Gerät):

Tab. 3⁶⁰

| Lösung von Serumprotein cm ³ | Protein γ | Albumin rel. % | Globuline | | | |
|--|---------------------|-------------------|----------------------|----------------------|-------------------|--------------------|
| | | | α_1 rel. % | α_2 rel. % | β rel. % | γ rel. % |
| 0,008 | 624 | 55,2 | 5,1 | 9,2 | 11,2 | 19,6 |
| 0,005 | 390 | 55,9 | 4,7 | 10,0 | 9,5 | 19,9 |
| 0,003 | 234 | 56,3 | 4,7 | 7,6 | 12,1 | 19,5 |
| 0,001 | 78 | etwa 53 | nicht bestimmbar | | | |

Sollen noch kleinere Eiweißmengen aufgetrennt werden, so muß man sich der *Fadenelektrophorese* bedienen. NÖLLER⁶¹ hat auf einem Kunstseidenfaden von 0,1 bis 0,2 mm Stärke in feuchter Kammer mit 10 V/cm innert 8 bis 20 Std. etwa 50 γ eiweißhaltiger Lösung elektrophoretisch getrennt. Die darin enthaltenen 1 bis 0,1 γ Proteine waren mit Erythrosin (Tetrajodfluorescein) angefärbt, welches seinerseits mit J¹³¹ markiert war; durch punktweises Vorbeiführen am Bleischlitz des abgedeckten GEIGER-Zählrohres konnten die Impulse gezählt werden.

⁶⁰ F. DRABBE und J. REINHOLD, *Anal. Chem.* 27 (1955) 1090.

⁶¹ N. C. NÖLLER, *Klin. Wschr.* 32 (1954) 988.

Zu der *planimetrischen Auswertung* hat WALLNER⁸² ausführlich Stellung genommen. Liegen die Fraktionen als gut getrennte Gipfel vor, so kann man die Flächeninhalte der einzelnen Diagrammabschnitte bestimmen, indem man von dem tiefsten Punkt zwischen zwei Gipfeln eine Senkrechte zur Abszissenachse zieht und die so gewonnenen Flächen planimetriert. Für größeren Genauigkeitsanspruch wird ein Verfahren angegeben, wo erst das Diagramm so vergrößert dargestellt wird, daß die größte Spitze mindestens 300 mm hoch ist⁸³; darauf kann man aus den Spitzenanteilen der Einzelkurven, welche noch der Häufigkeitsverteilung entsprechen, Rückschlüsse auf die Flächeninhalte der vollständigen Kurven ziehen. Überdies wird die rechnerische Extrapolation und Ermittlung der *Flächenwerte Gaußscher Kurven* dargelegt. Für eine einfache Berechnung von Fraktionen, welche im Diagramm nicht mit einem selbständigen Gipfel erscheinen, wird der folgende Vorschlag gemacht. Man verlängert die beiden Nachbar-kurven bis zur Abszissenachse durch Extrapolation der GAUSSSchen Kurvenform (s. Abb. 9).

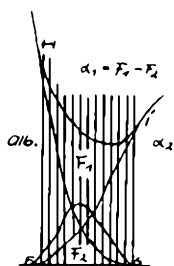


Abb. 9. Zur rechnerisch-graphischen Ermittlung einer Unterfraktion, welche im Pherogramm nicht als gesonderter Gipfel erscheint⁸²

Es entstehen so die einem Dreieck ähnlichen Flächen F_1 und F_2 ; die Differenz dieser Flächen ist diejenige der gesuchten Komponente α_1 . Für die genaue Aufzeichnung des Kurvenzuges der α_1 -Komponente ist eine Vergrößerung des Diagrammes unumgänglich; die Bemessung des Kurvenzuges ist in der Originalliteratur einzusehen.

b) Reproduktionsfähigkeit der Auswertung

Nachdem die P.E. für klinische Belange routinemäßig eine so breite Anwendung erlangt hat, ist es wichtig, die *Streuung der Methode*⁸⁴ zu kennen, wie sie durch Ablesen, Zeichnen und Ausmessen an verschiedenen Instituten bedingt ist. Dazu wurde an sechs Ablesegeräten ein Elektrophoresestreifen (Methode GRASSMANN und HANNIG⁸⁵) je zehnmal in einem anderen Institut ausgemessen. Tab. 4 vereinigt die statistisch ermittelte Streuung⁸⁶.

Tab. 4. Streuung bei zehnfacher Ablesung eines Streifens an sechs verschiedenen Geräten⁸⁶

| Bearbeiter | Albu- min % | Globuline | | | |
|---|-------------------|-----------------|-----------------|--------------|---------------|
| | | α_1 % | α_2 % | β % | γ % |
| Medizinische Klinik . Pathologisches Institut | 0,81 0,40 | 0,62 0,22 | 0,46 0,33 | 0,44 0,30 | 0,41 0,39 |
| Physiologisch- chemisches Institut | 0,44 | 0,47 | 0,22 | 0,22 | 0,42 |
| Frauenklinik | 0,39 | 0,51 | 0,22 | 0,54 | 0,17 |
| Hygiene-Institut . . | 0,36 | 0,48 | 0,26 | 0,24 | 0,42 |
| Pharmakologisches Institut | 0,28 | 0,28 | 0,14 | 0,37 | 0,59 |
| Mittelwert | 0,45 | 0,43 | 0,27 | 0,35 | 0,40 |
| Nach GRASSMANN und HANNIG ⁸⁵ . . . | 0,40 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,40 |

Wenn es auch vorteilhaft gewesen wäre, die Ausführung der P.E. mit in den Kreis der Betrachtung zu ziehen, so läßt die gefundene Streuung dennoch erkennen, daß die Auswertung der P.E. in der gegenwärtigen Form für serienmäßige Untersuchungsreihen durchaus geeignet ist⁸⁷; dies insbesondere mit Hinsicht auf die erhebliche physiologische Schwankungsbreite biologischer Flüssigkeiten. Wie die von BELK und SUNDERMAN⁸⁸ geleitete Prüfung der gleichzeitigen Untersuchungen klinischen Materials in 59 Laboratorien ergab, übertreffen 50 bis 70 % der Bestimmungen den mittleren experimentellen Fehler. Ähnliche Zahlen ergab auch die Prüfung von 21 englischen Kliniklaboratorien durch WOOTTON und KING⁸⁹.

IV. Vergleich der Ergebnisse von Papierelektrophorese mit freier Elektrophorese und Aussalzungskurven

a) Vergleich mit freier Elektrophorese

Die früheren Vergleiche (1951–1952) der Ergebnisse von freier Elektrophorese und P.E. waren schwierig auszudeuten, weil damals die P.E.-Technik noch ungenügend standardisiert war; so konnte es nicht ausbleiben, daß die Meinung über die Zuverlässigkeit der P.E. geteilt war. Heute, wo die freie Elektrophorese in ihrer jetzigen Ausführungsform seit neunzehn Jahren und die P.E. seit sechs Jahren in Gebrauch sind, zeigen die Werte, wie sie an normalen, menschlichen Sera gewonnen wurden, eine erfreulich gute Übereinstimmung⁹⁰.

⁸² A. WALLNER, *Ärztl. Forsch.* 9 (1955) 332.

⁸³ A. WALLNER und R. ULKE, *Z. physiol. Chem.* 290 (1952) 81.

⁸⁴ M. J. SCHULTE, *Pharmaceut. Weekblad* 89 (1954) 849.

⁸⁵ W. GRASSMANN und K. HANNIG, *Z. physiol. Chem.* 290 (1954) 1.

⁸⁶ J. PIEFER und H. MOLINSKI, *Klin. Wschr.* 32 (1954) 985.

⁸⁷ B. DREVON und R. DONIKIAN, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 37 (1955) 605.

⁸⁸ W. P. BELK und F. SUNDERMAN, *Amer. J. Clin. Pathol.* 17 (1947) 853.

⁸⁹ I. WOOTTON und E. KING, *Lancet* I (1953) 470.

⁹⁰ W. SCHWARTZKOPFF, H. REMMER und E. HÜBNER, *Ärztl. Wschr.* 9 (1954) 1229.

Von den Bearbeitern haben RIVA und MARTINI⁹¹ nach GRASSMANN und HANNIG im «Elphor»-Apparat gearbeitet, während MIETTINEN und MOSIO⁹² teilweise eine eigene Konstruktion benutzten; auch die verwendeten Puffer hatten eine verschiedene Zusammensetzung.

Tab. 5^{91,92}

| | RIVA und MARTINI ⁹¹ | | | MIETTINEN und MOSIO ⁹² | | |
|-----------------------------|--------------------------------|--------------|-------|-----------------------------------|--------------|-------|
| | Freie E. rel. % | P. E. rel. % | F./P. | Freie E. rel. % | P. E. rel. % | F./P. |
| Albumin . . . | 63,5 | 65,2 | 0,90 | 59,1 | 57,5 | 1,03 |
| Globulin: α_1 . | 2,0 | 4,1 | 0,50 | 3,9 | 3,5 | 1,11 |
| α_2 . | 7,3 | 6,7 | 1,09 | 8,3 | 8,9 | 0,93 |
| β . | 11,3 | 9,8 | 1,15 | 14,3 | 12,1 | 1,18 |
| γ . | 15,9 | 14,1 | 1,13 | 14,4 | 18,0 | 0,80 |
| Albumin-Globulin-Quotient | 1,74 | 1,92 | 0,91 | 1,44 | 1,35 | 1,07 |
| Anzahl der geprüften Sera . | 30 | 12 | | 10 | 10 | |

Wenn ein solcher Vergleich bei Sera, die krankheits- halber in ihrer Zusammensetzung stark verändert sind, weniger günstig ausfällt, so ist es bei der Verschiedenheit des Meßvorganges beinahe zu erwarten; denn während das TISELIUS-Verfahren auf die Refraktion der einzelnen Gradienten abstellt, ist die P. E. abhängig von der Affinität der Proteinfractionen zu Amidoschwarz bzw. weiteren Farbstoffen; so ist es gegeben, daß ein erhöhter Gehalt an Lipoprotein für die beiden Messungen

Beta-Anomalie⁹⁴ in Erscheinung treten. Diese Fragestellungen haben eine eingehende Bearbeitung erfahren durch DRABBE und REINHOLD⁹⁰, wobei in der Schlußfolgerung festgestellt wird, daß die Präzision der P. E. der freien Elektrophorese mindestens ebenbürtig, wenn nicht überlegen ist.

b) Vergleich mit Fällungsmethoden

An 60 Sera hat OOSTERHUIS⁹⁶ die von GLEISS und HINSBERG⁹⁷ ausgearbeitete Aussalzung mit Neutralsalzen neben P. E. verwendet. Für die Ausführung der letzteren benutzt er eine Eigenkonstruktion, in welcher nach 5 Std. mittels 240 V eine Auftrennung der Serumproteine über 9 bis 10 cm erreicht wird; die mit Amidoschwarz gefärbten Streifen werden erst mit Direktkolorimetrie ausgemessen und auf die vergrößerten Diagramme (GAUSSsche Kurven) projiziert⁹⁸, darauf wird nach Fraktionen aufgeschnitten und eluiert.

Die drei herausgegriffenen Beispiele (s. Tab. 6) zeigen, wie mit der Ausfällung eine Unterteilung der α -Globuline nicht gelingt; die mittlere Streuung der Salzfällung ist 5,2%, gegenüber P. E. / W. 4,1 % und P. E. / El. 2,7 %. Besonders beachtenswert erscheint die Tatsache, daß die Summe der Fehlerbreite bei der Untersuchung pathologisch veränderter Sera nicht ansteigt. Die Schlußfolgerung der Arbeit erwähnt die Überlegenheit der P. E. auf Grund besserer Differenzierung⁹⁹.

Gestützt auf die guten Erfahrungen von ARDRY¹⁰⁰ haben BLANQUET, CUVELIER und BERGER¹⁰¹ die Serumproteine mit abgestuften Lösungen von Natriumsulfid

Tab. 6. Resultate in relativen Prozenten⁹⁶

| Serum | Alb. Δ | α_1 Δ | α_2 Δ | β Δ | γ Δ | Σ Δ | Methode |
|---------|----------------|---------------------|---------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------|
| Normal | 55,5 \pm 1,0 | | 11,8 \pm 1,3 | 14,7 \pm 1,6 | 18,0 \pm 0,5 | 4,4 | Ch. |
| | 49,1 \pm 1,0 | 4,5 \pm 0,1 | 11,1 \pm 0,8 | 17,7 \pm 1,4 | 17,6 \pm 1,6 | 4,9 | P. E. / W. |
| | 59,4 \pm 0,7 | 3,5 \pm 0,1 | 6,7 \pm 0,2 | 11,7 \pm 0,3 | 18,7 \pm 0,1 | 1,4 | P. E. / El. |
| Pathol. | 41,4 \pm 0,6 | | 21,4 \pm 1,1 | 9,1 \pm 1,2 | 28,1 \pm 0,6 | 3,5 | Ch. |
| | 40,2 \pm 0,3 | 5,5 \pm 1,0 | 16,9 \pm 0,6 | 19,5 \pm 0,1 | 17,9 \pm 1,5 | 4,2 | P. E. / W. |
| | 49,7 \pm 0,3 | 5,2 \pm 0,4 | 16,0 \pm 0,8 | 9,7 \pm 0,1 | 19,4 \pm 0,8 | 2,4 | P. E. / El. |
| Pathol. | 35,3 \pm 0,7 | | 12,3 \pm 1,2 | 12,2 \pm 1,3 | 40,2 \pm 0,4 | 3,6 | Ch. |
| | 39,2 \pm 1,0 | 3,4 \pm 0,4 | 9,3 \pm 0,3 | 15,1 \pm 0,2 | 33,0 \pm 1,1 | 3,0 | P. E. / W. |
| | 41,9 \pm 0,5 | 1,5 \pm 0,2 | 6,7 \pm 0,1 | 9,1 \pm 0,6 | 40,8 \pm 0,1 | 1,5 | P. E. / El. |

Ch. = Chemische Aussalzung

P. E. / W. = Papierelektrophorese, nach WIEDEMANN ausgewertet

P. E. / El. = Papierelektrophorese, mit Elution und Kolorimetrie ausgewertet

eine recht verschiedene Ausgangslage schafft; dadurch kann bei der P. E. die Anfärbung⁹³ modifiziert werden, und bei der freien Elektrophorese kann die sogenannte

⁹¹ G. RIVA und V. MARTINI, *Schweiz. med. Wschr.* 83 (1953) 73.

⁹² J. K. MIETTINEN und T. MOSIO, *Acta Chem. Scand.* 7 (1953) 1225.

⁹³ E. KÖIV, G. WALLENUS und A. GRÖNWALL, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.* 4 (1952) 47.

⁹⁴ R. TRAUTMAN, *Arch. Biochem. Biophys.* 53 (1954) 85.

⁹⁵ TH. A. LANGAN, E. L. DURRUM und W. P. JENCKS, *J. Clin. Invest.* 34 (1955) 1427, 1437 (s. Abschnitt V b 7).

⁹⁶ H. K. OOSTERHUIS, *J. Lab. Clin. Med.* 44 (1954) 280.

⁹⁷ J. GLEISS und K. HINSBERG, *Z. exp. Med.* 116 (1951) 599; K. HINSBERG, *Ärzt. Forsch.* 6 (1952) 145.

⁹⁸ E. WIEDEMANN, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 892.

⁹⁹ Vgl. P. POLIMENI und P. TURITO, *Riv. Ist. Sierotecap. Ital.* 29 (1954) 225; W. SCHWARTZKOPFF, H. REMMEN und E. HÜBNER, *l.c.*⁹⁰.

¹⁰⁰ R. ARDRY, *Amer. Biol. Clin.* 7 (1949) 407; *Bull. Soc. Chim. Biol.* 32 (1950) 237.

¹⁰¹ L. BLANQUET, R. CUVELIER und J. BERGER, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 36 (1954) 641.

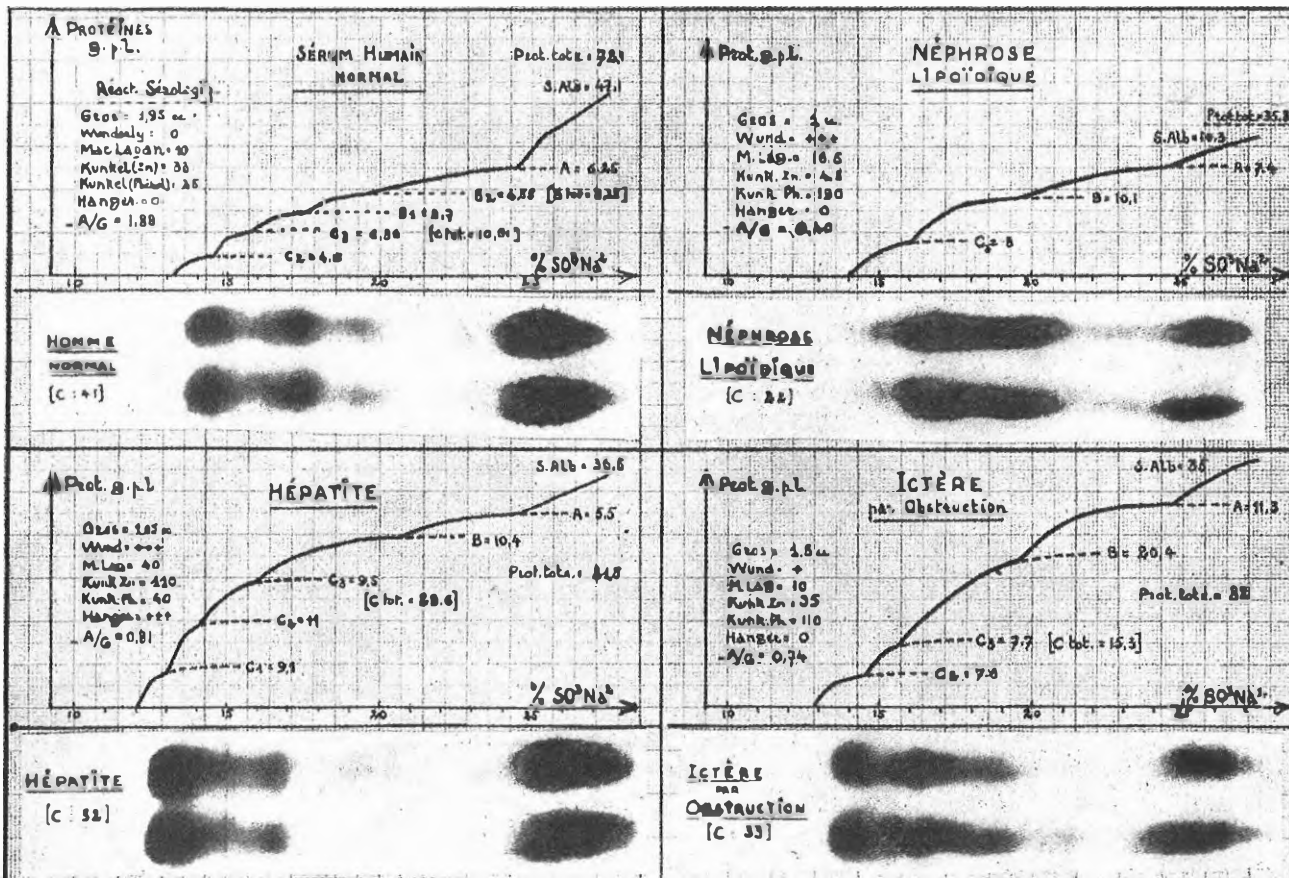


Abb. 10. P.E.-Streifen und darüber die entsprechenden Aussatzkurven mit Na₂SO₃.
 Normale Serumzusammensetzung sowie jene bei Nephrose, Hepatitis und Okklusionsicterus¹⁰⁰

ausgefällt und in der überstehenden Lösung das noch gelöste Protein mit Biuret-Reaktion bestimmt. Auf Abb. 10 sind die Proteine von links nach rechts gewandert; über dem Albuminleck befindet sich der Bereich hoher Na₂SO₃-Konzentrationen, wie es zur Ausfällung des hydrophilen Serumalbumins notwendig ist.

Beim Normalserum (oben links) gibt das starke Ansteigen des rechten Abschnittes der Ausfällungskurve den hohen Albumingehalt von 63,6 rel. % zu erkennen, während bei Nephrose (rechts oben) dieser Kurvenast nur flach verläuft (Albumingehalt 40,1 rel. %). Die gelungenene Superposition veranschaulicht den Zusammenhang von Salz-fällung und P.E.

Tab. 7¹⁰²

| | Albumin | | (α + β)-Globulin | | γ-Globulin | |
|-----------------|-------------|-------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
| | P.E. rel. % | T.F. rel. % | P.E. rel. % | T.F. rel. % | P.E. rel. % | T.F. rel. % |
| Mittelwert. . . | 66,6 | 69,8 | 18,7 | 16,6 | 14,6 | 13,7 |
| σ | 5,5 | 6,9 | 3,6 | 4,7 | 3,1 | 4,4 |

P. E. = Papierelektrophorese, T. F. = Natriumthiosulfatfällung

¹⁰² J. GRAS und M. SALAZAR, *Plasma* 2 (1954) 1.

Mit gleicher Absicht wurde von GRAS und SALAZAR¹⁰² die fraktionierte Fällung der Serumproteine durch Na₂S₂O₃ verfolgt. Dazu wurden die ausgefällten Fraktionen in wenig Wasser aufgenommen und nach Dialyse der P.E. unterworfen; auf diese Weise konnten die Fraktionen Albumin, (α + β)-Globulin und γ-Globulin erhalten werden; die P.E. brachte somit eine Prüfung der Einheitlichkeit dieser Fällungen. In Tab. 7 sind die Mittelwerte von 26 untersuchten Normalsera vereinigt.

Eine ähnliche Kontrolle der Säurefällung der Serumproteine hat SIMON¹⁰³ beschrieben; hier werden die Proteine, so wie sie von einer HCl-Verdünnungsreihe ausgefällt werden, nach ihrer Lyophilisierung mittels P.E. auf ihre Zusammensetzung geprüft.

V. Ergebnisse mit Papierelektrophorese

a) Anorganische Verbindungen

Für die Trennung verschiedener Elemente der seltenen Erden verwendet LEDERER¹⁰⁴ einen Citratpuffer und legt für 45 Min. einen Gleichstrom von 300 V an;

¹⁰³ K. SIMON, *Experientia* 10 (1954) 506.

¹⁰⁴ M. LEDERER, *C. R. Acad. Sci.* 236 (1953) 200; *Anal. Chim. Acta* 11 (1954) 145.

die Wegstrecke, welche in dieser Zeitspanne zur Kathode zurückgelegt wird, beträgt für Scandium 5 mm, Samarium 26, Neodym 30, Yttrium 30, Cerium^{III} 37, Lantan 46 und Actinium 60. Nach der P. E. werden die Substanzen kenntlich gemacht durch Bestäuben mit ammoniakalischer Lösung von 8-Hydroxychinolin in Äthanol. Mit 0,5-n HCl als Elektrolyt gelingt (mit 150 V) innerhalb von 2 Std. die Trennung von Selenit (Kation) und Tellurit, ebenso jene von Ferrocyamid und Ferricyamid¹⁰⁵. Für die Auftrennung von Li, Na, Rb und Mg in NH₄OH als Elektrolyt werden Spannungen von 225 bis 500 V angelegt¹⁰⁶. Die seltenen Erden konnten auch in 0,1-mol. milchsaurer Lösung mit 400 V und 200 mA getrennt werden (s. Abb. 11); dabei findet eine selektive Sorption durch das Papier statt, welche mit abnehmender Säurekonzentration zunimmt. SATO, NORRIS und STRAIN¹⁰⁷ gelang die Trennung von Cupri-Ion von alkalischen Erden, indem durch die Bildung von Komplexionen die Wanderungsrichtung umgekehrt und die völlige Abtrennung gewisser Kationen erreicht wird; die Möglichkeit der Trennung von Silber-, Nickel- und Kupfer-Ionen wurde in den verschiedensten Elektrolyten untersucht und die Sorption der Ionen am Papier mittels Chromatographie bestimmt.

Bei der Prüfung der Beweglichkeit von Phosphationen^{109, 110} zeigten sich H₂PO₄⁻ und HPO₄⁻ nahezu gleich beweglich, dagegen PO₄³⁻ etwa viermal rascher. Da man weder voraussehen kann, welche Ionengruppierungen gute Trenneffekte ermöglichen, noch die dazu notwendigen physikalisch-chemischen Gegebenheiten kennt, zeitigt dieses Anwendungsgebiet der P. E. nur allmähliche Fortschritte.

b) Organische Verbindungen

1. Organische Säuren

Organische Säuren mit der Kettenlänge C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆ und C₁₈ lassen sich nach BARNETT und SMITH¹¹¹ in 3-n-Ammoniaklösung und 6 V/cm auf Papier trennen; die Wegstrecken pro Std. sind 4,5, 1,5, 0,33, 0,07 und 0,0017 cm. Die gewanderten Säureflecken werden durch Bestäuben mit einem Gemisch von Methylrot und Bromthymolblau sichtbar gemacht. Die Trennung ungesättigter und gesättigter Säuren von derselben Kettenlänge mißlang; dagegen ist die Trennung der Laurinsäure und Myristinsäure von Ölsäure möglich.

TAUBER¹¹² zeigte einen Weg, um Brenztraubensäure und α -Ketoglutarensäure zu trennen und quantitativ zu

¹⁰⁵ M. LEDERER, *Chem. & Ind.* 1954, 1481.

¹⁰⁶ S. HIRASAWA und T. SAKAMOTO, *J. Chem. Soc. Jap.* 74 (1953) 862.

¹⁰⁷ T. R. SATO, W. NORRIS und H. H. STRAIN, *Anal. Chem.* 26 (1954) 267.

¹⁰⁸ Vgl. H. H. STRAIN, *Anal. Chem.* 24 (1952) 356; H. H. STRAIN und G. MURPHY, *Anal. Chem.* 24 (1952) 50.

¹⁰⁹ J. L. ENGELKE und H. H. STRAIN, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1872.

¹¹⁰ Vgl. Acetalphosphatide: F. LEUPOLD, H. FRANK und H. BÜTTNER, *Z. physiol. Chem.* 296 (1954) 55.

¹¹¹ A. BARNETT und D. K. SMITH, *Nature* 174 (1954) 659.

¹¹² H. TAUBER, *Anal. Chem.* 27 (1955) 287.

bestimmen. Dazu werden die genannten Ketosäuren erst in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone übergeführt und davon etwa je 4 γ auf Whatman-1-Streifen gebracht.

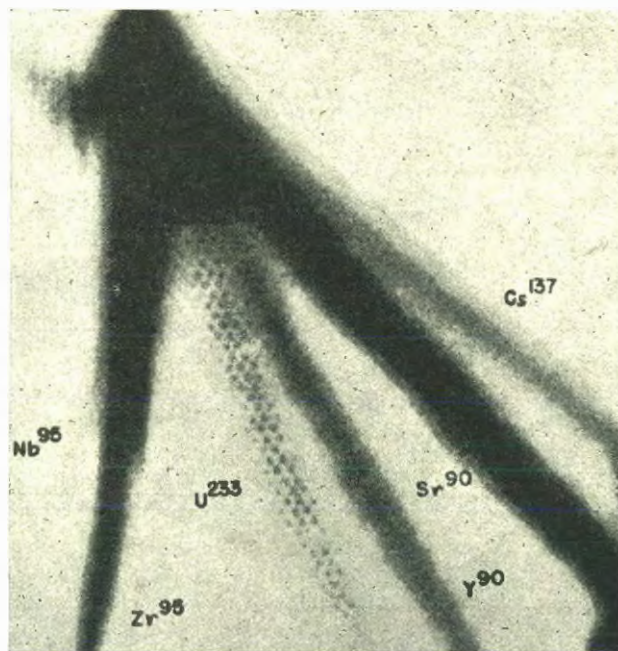


Abb. 11. Beispiel für kontinuierliche Elektrochromatographie. Die getrennten Wegspuren von Cäsium, Strontium, Yttrium, Uranium, Zirkonium und Niob¹⁰⁸

Im Veronalpuffer vom pH 8,45 dauert die Trennung bei 150 V und 11 mA 3 Std. Als Blutgehalte (γ in 10 cm³ Blut) werden gefunden: beim Menschen 78,8 Brenztraubensäure und 19,5 α -Ketoglutarensäure, beim Kaninchen lauten die Werte 234,0 und 44,3, beim Meeresschweinchen 93,7 und 9,2.

2. Aminosäuren

Die neueren Arbeiten über die P. E. von Aminosäuregemischen befassen sich in erster Linie mit der Trennung von Eiweißhydrolysaten; hier wurde die P. E. entweder vor oder nach Papierchromatographie durchgeführt, mit der Absicht, Aminosäuren mit ähnlichen R_f-Werten noch besser aufzutrennen. BLASS, MACHEBŒUF und REBEYROTTE¹¹³ führten erst auf Papier Arches 301, mit der Feldstärke von 10 V/cm und in Veronalpuffer vom pH 8,6 innerhalb von 3 Std. 30 Min. die Trennung durch von [Äthanolamin, Lysin, Arginin, Glucosamin, Serin], Methionin, Cystin und [Asparaginsäure]⁺. In einer späteren Arbeit führten BLASS, LECOMTE und POLONOVSKI¹¹⁴ erst mit essigsäurem Butanol Papierchromatographie durch und anschließend P. E. nach Drehen des Papieres um 90°. Auf diese Weise wurde das Hydrolysat von *Cholera-Vibrionen*, von *Brucella Abortus* sowie die

¹¹³ J. BLASS, M. MACHEBŒUF und P. REBEYROTTE, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 35 (1953) 953.

¹¹⁴ J. BLASS, O. LECOMTE und J. POLONOVSKI, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 36 (1954) 627.

freien Aminosäuren des Blutserums getrennt. GRASSMANN, HANNIG und PLÖCKL¹¹⁵ stellen die P.E. voran und trennen bei pH 3,9 in der kontinuierlichen Anordnung in die vier Hauptgruppen: basische Aminosäuren¹¹⁰, neutrale Aminosäuren, Glutaminsäure und Asparaginsäure; Auftrennung und quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten erfolgt dann unter besonders angepaßten Bedingungen. Die P.E. leistet hier eine Vortrennung. Bearbeitet wurden die Hydrolysate von Casein, Kollagen, Prokollagen und Insulin mit einem mittleren Fehler von etwa 3%. Ferner haben BISENTE und OSTEUX¹¹⁷ auf besonders langen Papierstreifen in mol/30-Phosphatpuffer vom pH 7,0 mit 400 V während 22 bis 24 Std. DNP-Aminosäuren getrennt; so DNP-Asparaginsäure von Glutaminsäure, DNP-monoamino-monocarboxylsäuren; ε-di-DNP-lysin von di-DNP-histidin und ε-DNP-lysin von α-DNP-arginin. WILLIAMSON und PASSMANN¹¹⁸ trennten DNP-amino-Alkohole von den Reaktionsprodukten des reduzierten und hydrolysierten Pepsins; es gelang eine Gruppentrennung von Dinitrophenol, Dinitroanilin und DNP-Aminosäuren.

LISSITSKY, GARCIA und ROCHE¹¹⁹ trennten Guanidinverbindungen in Veronalpuffer vom pH 8,6 mit 300 V auf Papier Arches 302 innert 2 Std. Sie stellten folgende Wegstrecken fest:

| | |
|--|-----------------------------|
| Citrullin 3,20 cm | Arkain 10,70 cm |
| Glycocyamin . . . 3,85 cm | Dimethylguanidin 12,85 cm |
| Kreatin 4,00 cm | Agmatin 13,00 cm |
| γ-Guanido-butter-säure 4,00 cm | Methylguanidin . 13,90 cm |
| Arginin 8,05 cm | Guanidin 14,90 cm |

Die Anwendung erhöhter Feldstärke erlaubt die Trennzeit abzukürzen; die Erfahrung zeigte, daß dadurch die einzelnen Flecken (Ninhydrin usw.) besser beisammenbleiben und die Bildung von Schwänzen zu meist ausbleibt.

Sodann brachte die Hochspannungs-P.E. (siehe Ia, HEILMEYER und Mitarbeiter¹⁰) eine beträchtliche Erweiterung unserer Kenntnisse von den ninhydrinpositiven Fraktionen des Serumreststickstoffs. Während die Schwachstromelektrophorese nur die drei Hauptgruppen unterscheiden läßt: basische, neutrale und saure Bestandteile, gelingt mit einem Spannungsgefälle bis 120 V/cm die Trennung einer größeren Zahl von Aminosäuren, Peptiden, die Vitamine B₁, B₆ und Pantothen-säure, ferner Harnstoff, Isoamylamin u. a., somit von Substanzen der verschiedensten Stoffklassen (s. Abb. 12).

¹¹⁵ W. GRASSMANN, K. HANNIG und M. PLÖCKL, *Z. physiol. Chem.* 299 (1955) 258.

¹¹⁶ H. HARRIS und F. WARREN, *Biochem. J.* 57 (1954) xxxii.

¹¹⁷ G. BISENTE und R. OSTEUX, *C. R. Acad. Sci.* 230 (1950) 1404.

¹¹⁸ M. B. WILLIAMSON und J. M. PASSMANN, *Biochim. Biophys. Acta* 15 (1954) 246.

¹¹⁹ S. LISSITSKY, I. GARCIA und J. ROCHE, *Experientia* 10 (1954) 379; ferner: S. LISSITSKY, *C. R. Acad. Sci.* 230 (1954) 1167.

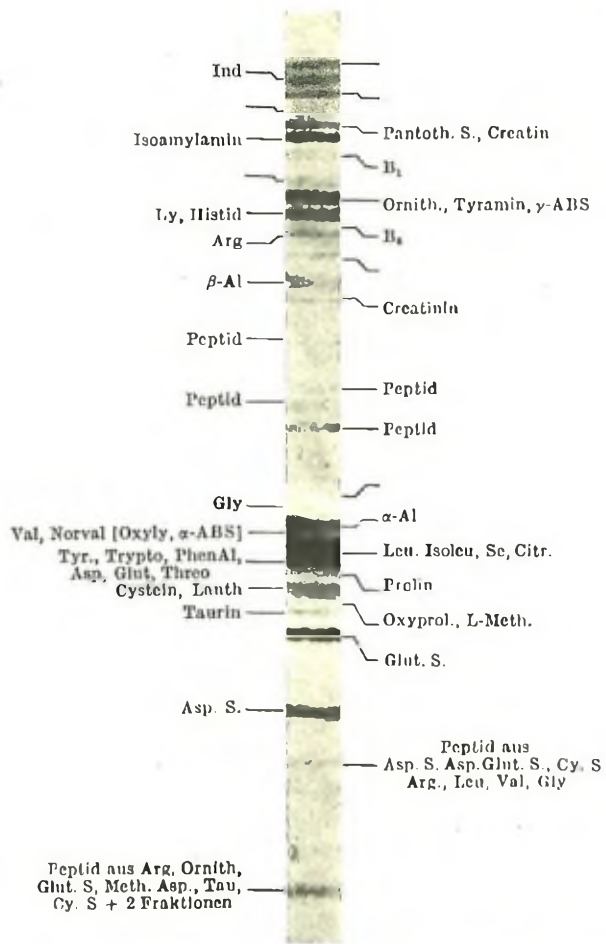


Abb. 12. Durch Hochspannungs-P. E. getrennte Substanzen des Serumreststickstoffs. 60 V/cm während 45 Min. Ninhydrinfärbung¹⁰

Diese neue Meßmöglichkeit schafft erhebliche Weiterungen für Physiologie und Medizin.

3. Amine

Auf einem horizontalen Papierstreifen von 150 cm Länge bestimmte WEBER¹²⁰ die relative Wanderungsgeschwindigkeit von Aminen im Verhältnis zu jener von K⁺ und NH₄⁺; mit 1300 V und Citratpuffer vom pH 3,8 erhält er folgende Verhältniszahlen:

Tab. 8¹²⁰

| | |
|-------------------------|--|
| Harnstoff 0 | Kreatin 0,37 |
| Glycin 0,04 | Phenyläthylamin . 0,41 |
| Mezcalin 0,24 | Histamin 0,58 |
| Arginin 0,25 | Propylamin 0,61 |
| Histidin 0,26 | Cadaverin 0,64 |
| Lysin 0,26 | Putrescin 0,67 |
| Gramin 0,27 | Äthylamin 0,72 |
| Ornithin 0,28 | Dimethylamin . . . 0,81 |
| Tyramin 0,29 | Methylamin 0,92 |
| Ephedrin 0,32 | NH ₄ ⁺ , K ⁺ 1,00 |

¹²⁰ R. WEBER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 2031.

4. Kohlenwasserstoffe

Um den Mono- und Disacchariden im elektrischen Feld eine Beweglichkeit zu erteilen, bildet man entsprechende Zucker-Borat-Komplexe¹²¹. Für ein pH von 8,6 benützt man den Puffer aus 0,05-mol. Na-tetraborat, 0,2-mol. Borsäure und 0,05-mol. NaCl; jedoch sind auch weitere Substanzen mit zwei benachbarten OH-Gruppen, wie Polyphenole und ihre Polymerisationsprodukte, zur Komplexbildung befähigt. FOSTER¹²² verwendet «Whatman Nr. 3 MM» Papier mit 0,2-mol. Borat/0,1-mol. NaOH-Puffer vom pH 10 sowie 900 V.

Tab. 9¹²²

| Substanz | W _G | Substanz | W _G |
|---------------------------|----------------|--------------|----------------|
| D-Glukose | 1,00 | Melibiose . | 0,80 |
| 3-Methyl-D-Glukose . . . | 0,82 | Gentiobiose | 0,75 |
| 3,5,6-Trimethyl-D-Glukose | 0,71 | Isomaltose. | 0,69 |
| 3,4-Dimethyl-L-Rhamnose | 0,36 | Lactose . . | 0,38 |
| 4-Methyl-D-Galaktose . . | 0,27 | Maltose . . | 0,32 |
| 2,3-Dimethyl-D-Glukose . | 0,12 | Cellobiose . | 0,23 |

Die zurückgelegte Wegstrecke W_G ist relativ mit Bezug auf jene von Glukose, sowie korrigiert für den Einfluß von Elektroosmose durch die Beobachtung der Bewegung von 2,3,4,6-Tetramethylglukose, welche mit Boration keine Komplexe bildet.

Die Zucker werden nach der P. E. kenntlich gemacht, indem das Papier mit Anilin-phtalat-Lösung besprüht wird, dem einige Tropfen Eisessig zugefügt worden. Nach kurzem Erhitzen bei 100 bis 110°C zeigen die Stellen mit Zucker eine intensive Fluoreszenz. In ähnlicher Weise wurden Glycopyranoside¹²³ auf ihre Beweglichkeit untersucht. Für saure Mucopolysaccharide verwendet RIENITS¹²⁴ Whatman Nr. 3 MM und trennt Modellmischungen von Hyaluronsäure, Chondroitinsulfat und Heparin in 0,1-mol. Na-Phosphat-Puffer bei pH 6,7 mit der Feldstärke von 5 V/cm innert 4 Std. Auch neutrale Polysaccharide¹²⁵ wurden aufgetrennt sowie Oligosaccharide¹²⁶, wie sie von Hefeinvertase aus Rohrzucker synthetisiert werden. Für die Trennung von Galaktogen und Glykogen wurde als Trägersubstanz enggewobene Seide¹²⁷ vorgeschlagen.

Die unmittelbare Färbung der Glykoproteidkomponenten des Serumproteins auf dem Papierstreifen nach P. E. ist mit wechselndem Erfolge versucht worden. Die auf Vorschlag von KÖIV und GRÖNWALL¹²⁸ verwendete

¹²¹ Übersicht bei C. A. ZITTELE, *Advances in Enzymologia* 12 (1951) 493.

¹²² A. B. FOSTER, *J. Chem. Soc.* 1953, 982, A. B. FOSTER und M. STACEY, *J. Appl. Chem.* 3 (1953) 19.

¹²³ A. B. FOSTER, E. F. MARLEW und M. STACEY, *Chem. & Ind.* 1953, 825.

¹²⁴ K. C. RIENITS, *Biochem. J.* 53 (1953) 79.

¹²⁵ D. H. NORTHCOPE, *Biochem. J.* 58 (1954) 353.

¹²⁶ D. GROSS, *Nature* 173 (1954) 487.

¹²⁷ M. GELDMACHER und H. WEINLAND, *Z. physiol. Chem.* 292 (1953) 65.

¹²⁸ E. KÖIV und A. GRÖNWALL, *Scand. J. Lab. Inv.* 4 (1952) 244.

Färbung nach HOTCHKISS¹²⁹ besitzt den Nachteil, die Cellulose des Papierstreifens ebenfalls stark anzufärben, und ist oft noch nach dem Auswaschen einer unkontrollierbaren Rekoloration unterworfen.

Die Erfahrung zeigte, daß es günstig ist, die Streifen nach kräftigem Auswaschen in salzsaurer Kaliummetabisulfatlösung¹³⁰ durch absoluten Alkohol zu ziehen und nach raschem Trocknen bei 110°C gleich in elektronisch verstärkten Densitometer die Lichtschwächung abzulesen; auf diese Weise kann die relative Verteilung der Glukoproteide auf das Eiweißspektrum des Serums gewonnen werden. Tab. 10 vereinigt die Ergebnisse von BISERTE und GUERRIN¹³¹ durch Färbung mittels basischem Fuchsin, von BJÖRNESJÖ¹³² die Mittelwerte von 30 ebensolchen Untersuchungen und schließlich die mikrochemischen Bestimmungen von SEIBERT und Mitarbeitern¹³³ mittels Perchlorsäure (Tryptophan-Reaktion).

Tab. 10^{131, 132, 133}

| Serumprotein-fraktion | BISERTE und GUERRIN ¹³¹ mg % | BJÖRNESJÖ ¹³² mg % | SEIBERT et al. ¹³³ mg % |
|--------------------------|---|-------------------------------|------------------------------------|
| Albumin | 4,3 | 14,4 | 5,04 |
| Globuline α ₁ | 20,5 | 14,7 | 9,51 |
| α ₂ | 33,8 | 27,9 | 44,30 |
| β | 25,8 | 22,3 | 26,80 |
| γ | 16,0 | 20,6 | 16,3 |

Für die ungenügende Übereinstimmung mag teilweise die verschiedene Abtrennung des α₁-Globulins vom Albumin verantwortlich sein. Vergleichbare Arbeiten mit teilweise modifizierter Färbetechnik wurden ausgeführt durch POLLAK¹³⁴, ROMANI¹³⁵, RAYNAUD¹³⁶, ANDREANI et al.¹³⁷ und BENHAMOU¹³⁸. BAUDOIN und Mitarbeiter¹³⁹ führten Bestimmungen der Glykoproteine nach P. E. des Liquors aus.

Für eine quantitative Bestimmung der proteingebundenen Kohlehydrate des Serumweißes ist es vorläufig zuverlässiger, die Fraktionen nach der P. E. zu eluieren und im Eluat die Hexosen und das Glucosamin getrennt zu bestimmen. Dieser Weg wurde von KNEDEL¹⁴⁰, BOAS und FOLEY¹⁴¹ u. a. beschritten; ersterer fand den Gehalt an Galakto-Mannosid im Albumin 0,45 % pro g Eiweiß und an Glucosamin 0,35 % pro g Eiweiß, im α₁-Globulin

¹²⁹ R. HOTCHKISS, *Arch. Biochem.* 16 (1948) 131.

¹³⁰ G. GOMORI, *Amer. J. Clin. Pathol.* 22 (1952) 277.

¹³¹ G. BISERTE und F. GUERRIN, *II^e Coll. Lab. Hôp. St-Jean, Bruges*, 1954, 185.

¹³² K. B. BJÖRNESJÖ, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.* 7 (1955) 153.

¹³³ F. S. SEIBERT, M. PFAFF und M. V. SEIBERT, *Arch. Biochem.* 18 (1948) 279.

¹³⁴ L. R. POLLAK, *Delaware Med. J.* 26 (1954) 299.

¹³⁵ J. D. ROMANI, *Presse Méd.* 62 (1954) 1578; *C. R. Soc. Biol.* 148 (1954) 1069.

¹³⁶ D. ANDREANI und B. GRASSI, *Rass. Fisiopat. Clin.* 26 (1954) 767.

¹³⁷ R. RAYNAUD, *Ann. Biol. Clin.* 11 (1953) 377.

¹³⁸ E. BENHAMOU und G. PUGLIESE, *Presse Méd.* 62 (1954) 651.

¹³⁹ A. BAUDOIN, J. LEVIN und P. MILLION, *C. R. Soc. Biol.* 148 (1954) 1033.

¹⁴⁰ M. KNEDEL, *Verh. dtsh. Ges. inn. Med.* 61 (1955) 277.

1,88 % und 1,59 g %; im α_2 -Globulin 2,55 % und 2,77 %; im β -Globulin 3,21 % und 1,88 % und im γ -Globulin 1,31 % und 1,12 %. Hierfür wurden 20 normale Sera präparativ durch P.E. getrennt. In einem kritischen Vergleich der Farbreaktionen zwecks Bestimmung der Hexosen haben SÜDHOF, KELLNER und SCHULTE¹⁴¹ den Wert der Orcinmethode hervorgehoben. Für die Bestimmung von Hexosen im Eluat wird viel die Anthron-Methode¹⁴² benutzt oder eine Modifikation¹⁴³ derselben, für Glucosamin zumeist eine von ELSON und MORGAN abgeleitete Methode^{144, 145}. Ein biologisch interessantes Mucoprotein wurde von JAYLE und BOUSSIER¹⁴⁶ aus dem Blutserum und Urin von Patienten isoliert; es wandert in der P.E. mit dem α_2 -Globulin und enthält neben 11,3 % Galacto-Mannosid 5,7 % Glucosamin. Die Proteinbindung dieses *Haptoglobin*¹⁴⁶ genannten Mucoproteins wurde von WIEME¹⁴⁷ mit jener von Hämoglobin an α_2 -Globulin verglichen. Auch das thyroxinbindende Protein¹⁴⁸ hat einen isoelektrischen Punkt bei pH 4,0 und wandert im Bereich des α -Globulins (Serum, Mensch).

PUTNAM und BOWLES¹⁴⁹ bestimmten in Borat/Phosphat- und Borat/Carbonat-Puffern die Wanderungsgeschwindigkeit von *Gambier*-, *Mangrove*- und *Quebracho-Tannin*; in den Extrakten dieser Gerbmittel waren fluoreszierende Verunreinigungen von kleinerer Beweglichkeit enthalten.

5. Farbstoffe

Für die Prüfung der Einheitlichkeit von Farbstoffen hat sich die P. E. vielfach bewährt. Bei der Untersuchung von Acridinfarbstoffen fand LEDERER¹⁵⁰ in 0,1-n HCl als Elektrolyt und 8 V/cm nach 1 1/2 Std. folgende Reihe abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit: Atebrin, 5-Amino-Acridin, Acriflavin und Proflavin. MORI und KIMURA¹⁵¹ untersuchten Farben, wie sie in der Nahrungsmittelindustrie verwendet werden, PATTI¹⁵² die Beweglichkeit von Eosinabkömmlingen. FRANGLIN¹⁵³ hat die Beweglichkeit $\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{Sek.}} \cdot 10^{-5}$ von je 5 γ Sulfophtalcin-farbstoffen auf Whatman Nr. 4 bei pH 8,6 und 8 V/cm

nach 3 Std. gemessen; er findet für Phenolrot 13,8 (3 Komponenten), Chlorphenolrot 14,4 (3), Kresolrot 12,2 (3), Bromphenolrot 13,8, Thymolblau 9,0, Meta-kresolpurpur 12,2, Bromthymolblau 11,9, Bromkresolgrün 13,5 und Bromphenolblau 12,8.

6. Alkaloide, Fermente, Hormone und Toxine

Für den Nachweis von Alkaloiden im Papierstreifen nach P.E. wird zumeist die starke Fluoreszenz dieser Stoffklasse benutzt. KARIYONE und Mitarbeiter¹⁵⁴ haben in 5-n Essigsäure mit 750 V und 0,5 mA/cm eine große Anzahl wandern lassen; nach 2 Std. ergaben sich die folgenden Wegstrecken: Atebrin 50, Aneurin 72, Atropin 45, Benadryl 46, Berberin 41, Brucin 40, Coffein 5, Emetin 46, L-Ephedrin 52, Lobelin 46, Nicotin 99, Procain 47, Chinin 74 und Strychnin 48. Manche der wichtigsten Alkaloide zeigen ähnliche Wanderungsgeschwindigkeiten, die sich auch bei Variation des pH-Wertes wenig verändern.

BAKER und PELLEGRINO¹⁵⁵ haben mittels P.E. eine Anzahl Enzyme im Blutserum getrennt und lokalisiert; alkalische Phosphatase wird an der Stelle von α_2 -Globulin gefunden, *ali-Esterase* und *pseudo-Cholinesterase* zwischen α_2 - und β -Globulin; dagegen *Amylase* am Ort von γ -Globulin. Bei der Fermentation durch *Aspergillus Niger* wurden mittels P.E. *Carbohydrasen*¹⁵⁶ nachgewiesen; dazu wurden 50 γ Rohmaterial in Phosphatpuffer vom pH 6,9 und $\mu = 0,1$ auf Whatman 3 MM getrennt. Ebenso gelang die Trennung von zwei *Desoxyribonukleasen*¹⁵⁷, die im Urin enthalten sind, sowie die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von kristallisiertem *di-Isopropyl-phosphoryl-Trypsin*¹⁵⁸. Aus Schweineniere wurde nach vielfacher Fraktionierung eine 1600fache Reinigung von *Leucin-Aminopeptidase*¹⁵⁹ erzielt; das Enzym wurde schließlich durch P.E. auf Whatman 3 MM mit 150 V bei 0,23 mA/cm nach 16 Std. im Eluat isoliert. Ähnlich wurde *Hexokinase*¹⁶⁰ mittels P.E. in Veronalpuffer von pH 8,6 isoliert und durch Leukofuchsinfärbung nachgewiesen; das Enzym ist ein Glykoprotein, das zu 52 % aus Mannosebausteinen besteht. Auch das *S-Alanyl-Coenzym A*, wie es in den Mitochondrien und Mikrosomen der Leber vorkommt, konnte mittels Hochspannungselektrophorese bei 50 V/cm aufgetrennt und gereinigt werden¹⁶¹, der neutrale Puffer von Pyridin/Essigsäure/Wasser (= 10 : 1 : 89) wurde hinterher durch Gefriertrocknung entfernt.

¹⁴¹ H. SÜDHOF, H. KELLNER und N. SCHULTE, *Z. physiol. Chem.* 300 (1955) 68, 82.

¹⁴² K. B. BJÖRNESJÖ, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.* 7 (1955) 147; M. GRAFF, M. GREENSPAN, I. LEHMAN und J. HOLECHEK, *J. Lab. Clin. Med.* 37 (1951) 736.

¹⁴³ V. KAPUSCINSKI und B. ZAK, *Amer. J. Clin. Path.* 23 (1953) 784.

¹⁴⁴ N. F. BOAS und J. FOLEY, *Endocrinology* 56 (1955) 474.

¹⁴⁵ N. F. BOAS, *J. Biol. Chem.* 204 (1953) 553.

¹⁴⁶ M. F. JAYLE und G. BOUSSIER, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 36 (1954) 959; M. F. JAYLE, G. BOUSSIER und J. BADIN, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 34 (1953) 1063.

¹⁴⁷ R. J. WIEME, *Rev. Belge Pathol. Méd. Exp.* 23 (1954) 321.

¹⁴⁸ J. ROBBINS, M. PETERMANN und J. E. RALL, *J. Biol. Chem.* 212 (1955) 403.

¹⁴⁹ R. PUTNAM und A. BOWLES, *J. Amer. Leather Chem. Ass.* 48 (1953) 343.

¹⁵⁰ M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta* 6 (1952) 267.

¹⁵¹ I. MORI und M. KIMURA, *J. Pharm. Soc. Jap.* 74 (1954) 179.

¹⁵² F. PATTI, *J. Chim. Physique* 52 (1955) 77.

¹⁵³ G. T. FRANGLIN, *Nature* 175 (1955) 134.

¹⁵⁴ T. KARIYONE, Y. HASHIMOTO, I. MORI und M. KIMURA, *J. Pharm. Soc. Jap.* 73 (1953) 805.

¹⁵⁵ R. W. BAKER und C. PELLEGRINO, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.* 6 (1954) 94.

¹⁵⁶ L. WETTER und J. CORRIGAL, *Nature* 174 (1954) 695.

¹⁵⁷ T. KOSZALKA, K. SCHREIER und K. I. ALTMAN, *Biochem. Biophys. Acta* 15 (1954) 194.

¹⁵⁸ L. W. CUNNINGHAM, *J. Biol. Chem.* 211 (1954) 13.

¹⁵⁹ D. SPACKMAN, E. SMITH und D. BROWN, *J. Biol. Chem.* 212 (1955) 255.

¹⁶⁰ H. BOSER, *Z. physiol. Chem.* 300 (1955) 1.

¹⁶¹ CH. STEWART und TH. WIELAND, *Nature* 176 (1955) 316.

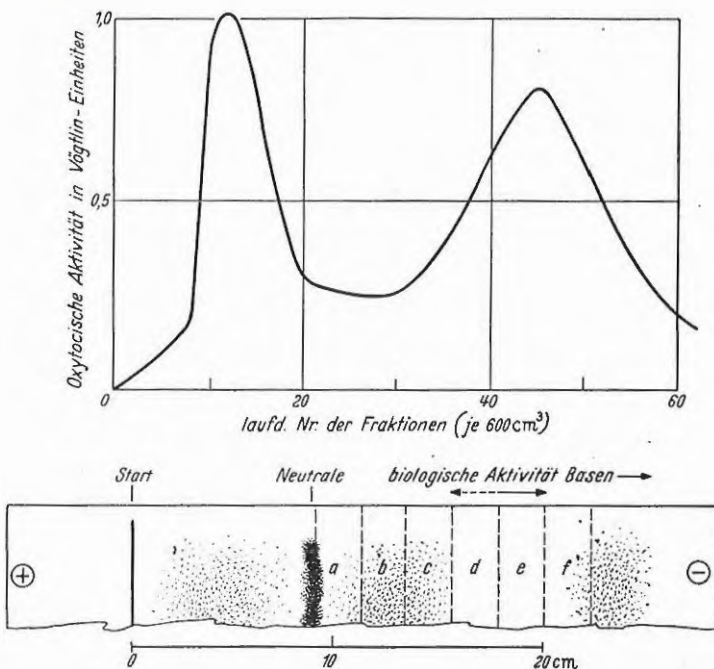


Abb. 13. a) Oben: Verteilung der oxytoxischen Aktivität auf die einzelnen Fraktionen des Eluates nach Chromatographie an der Papiersäule. – Unten: P. E.-Streifen mit den Substanzen des Maximums links (s. obenstehende Kurve). Ninhydrinführung¹⁰⁵

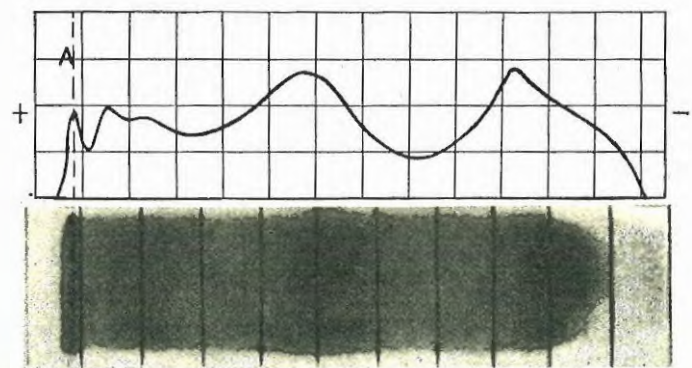
Eine Studie zeigte das verschiedene elektrophoretische Verhalten von kristallisiertem *Insulin*¹⁰² sowie amorphen Präparaten von verschiedenem Zinkgehalt; die P. E. wurde in Veronalpuffer von pH 8,6 auf Whatman I mit 145 bis 310 V und 2 bis 10 mA vorgenommen. Aus dem menschlichen Urin wurden mittels P. E. *Gonadotropine*¹⁰³ isoliert; ebenso an der Stelle von β -Globulin (Serumprotein) das *thyreotrope Hormon*¹⁰⁴ lokalisiert. Durch Fraktionierung mit Äthanol und Pyridin, Verteilungschromatographie an Papiersäulen, Hochspannungs-Ionophorese und Papierchromatographie wurde von TURBA und HETZEL aus 100 l Blutserum (etwa 7000 g Protein) 0,8 mg eines *Peptids* mit *oxytoxischen Eigenschaften* gewonnen¹⁰⁵; die Lösung der Substanzen wurde auf einen Bogen von Schleier- & Schüll-Papier 2043b, 30 × 60 cm, aufgetragen; als Puffer diente ein Gemisch von Pyridin/Eisessig/Wasser wie 90 : 5 : 905 (Vol.) mit dem pH 6,4; bei einer angelegten Gleichspannung von 6000 V (50 V/cm) im eisgekühlten Bad

Abb. 13. b) P. E. von Bienentoxin. Unter dem Phogramm die Ergebnisse der Aktivitätsbestimmung in den Eluaten der einzelnen Fraktionen¹⁰⁶

| | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|---|---|----|----|----|-----|---|---|---|----|---|
| Direkte Hämolyse | + | | | | | | | | | | |
| Lecithinase-A-Aktivität | | | | + | ++ | +++ | | | + | ++ | + |
| Hemmung der Eidottergerinnung | 2 | 8 | 10 | 60 | 30 | 5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

von 40 l Toluol dauerte die Trennung 2 ½ bis 3 ½ Std. Abb. 13a zeigt unten ein Ionophogramm vom Eluat des ersten Maximums der darüber abgebildeten Aktivitätskurve nach Säulenchromatographie; die Unterabschnitte a bis f wurden nach Hydrolyse der zweidimensionalen Papierchromatographie unterworfen. Im Streifen e war schließlich die Substanz mit der höchsten oxytoxischen Aktivität enthalten und verhielt sich bei Papierchromatographie aus verschiedenen Lösungsmittelsystemen einheitlich.

Anlässlich der Untersuchung von *Colubriden-* und *Viperidengiftstoffen* lokalisierten GRASSMANN und HANNIG¹⁰⁶ im Papierstreifen nach P. E. auch die Aktivität von Bienengift (siehe Abb. 13b); im Veronal-Natriumacetat-Puffer von pH 8,6 und $\mu = 0,1$, 110 V und 1,0 mA wandern die Proteinkomponenten des *Bienengiftes* innert 14 Std. heinahe ausschließlich zur Kathode. Sie sind somit stark basisch, während die *Viperidentoxine* immer auch anodisch wandernde Eiweißfraktionen enthalten. In den Eluaten der Unterabschnitte wurde die direkte Hämolyse bestimmt an einer Erythrocyten-Aufschwemmung, ferner die Lecithinase-A-Aktivität¹⁰⁷ durch Einwirkung auf Eidotterlecithin und anschließende Hämolyse an Erythrocyten. Wie aus Abb. 13b ersichtlich ist, liegen die Aktivitäten in den größeren Komponenten getrennt vor (Abb. 13b). Die abgebildeten Untersuchungsergebnisse sind Beispiele für die erfolgreiche Kombination moderner Papiermethoden sowie der Lokalisierung biologischer Aktivitäten mit den verschiedenen Testmethoden. GRASSET und SCHWARTZ¹⁰⁸ haben mit P. E.



¹⁰² J. SUNDMAN und K. LINDBERG, *Pharmac. Notisbl. Finn.* 5 (1953) 91.

¹⁰³ H. STRAN und G. JONES, *Bull. John's Hopkins Hosp.* 95 (1954) 162.

¹⁰⁴ L. LAMFYED, A. KASSENAR und A. QUERIDO, *Nature* 175 (1955) 685.

¹⁰⁵ F. TURBA und H. HETZEL, *Biochem. Z.* 325 (1954) 524; vgl. F. TURBA, H. FELZER und H. SCHUSTER, *Z. physiol. Chem.* 296 (1954) 97.

¹⁰⁶ W. GRASSMANN und K. HANNIG, *Z. physiol. Chem.* 296 (1954) 30.

¹⁰⁷ Vgl. W. NEUMANN, E. HAERMANN und A. HAUSEN, *Naumy Schmieberg's Arch. exp. Path.* 217 (1953) 130.

¹⁰⁸ J. GRASSET und D. SCHWARTZ, *Ann. Inst. Pasteur* 88 (1955) 271.

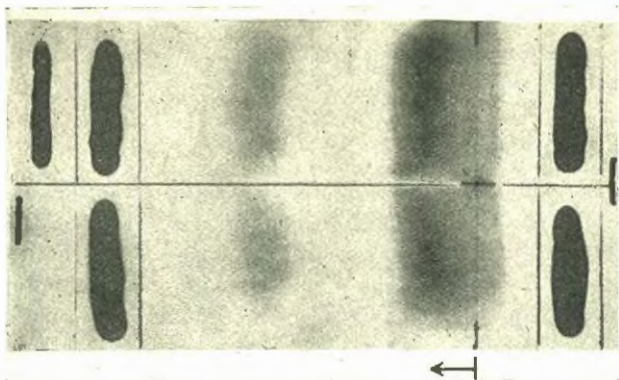


Abb. 14. Kontrolle der Lipoidfärbung mit Triglycerid-Standard¹⁷⁰

bei pH 9,3 das Toxin der *Vipera russellii* in acht Fraktionen aufgetrennt, wobei das Protein sich etwa gleichmäßig anodisch und kathodisch bewegte; in einer anodisch wandernden Unterfraktion befindet sich das Protein, welches Fibrinogen nach Zugabe von Ca⁺⁺ koagulierte und proteolytische Aktivität besitzt. WIELAND und DOSE¹⁰⁰ beobachteten im Ablauf der Latenzzeit die Änderung der Serumproteine von Maus und Ratte nach Vergiftung mit kristallisiertem Phalloidin und α -Amanitin aus dem Grünen Knollenblätterpilz (*Amanita phalloides*). Für die Isolierung des Vitamin B₁₂ bindenden Proteins der Magen-Mucosa des Schweines verwendet CRESSER¹⁷⁰ die kontinuierliche P. E. mit Phosphatpuffer von pH 6,4 und $\mu = 0,03$; auf Papier von Macherey & Nagel Nr. 214 wird bei 580 bis 600 V und 11 bis 12 mA die Trennung innert 48 Std. erreicht.

7. Lipide

Von der Möglichkeit, im Papierstreifen nach P. E. die Lipoproteide durch Fettfärbung sichtbar zu machen, ist insbesondere für klinisch-chemische Fragestellungen¹⁷¹ viel Gebrauch gemacht worden. Beinahe allgemein wird nach der Vorschrift von SWAIN¹⁷² mit Sudanschwarz gefärbt; die Öltröfärbung^{105, 173} bringt eine etwas verschiedene Farbnuance zwischen den Lipoproteiden im α -Globulin-Bereich und jenen im β -Globulin. Fettrat 7 B (Ciba)¹⁷⁴ und Osmiumsäure¹⁷⁵ färben ebenfalls gut, während das früher verwendete Blau-BZL (Ciba) nicht mehr hergestellt wird. Um eine Kontrolle zu besitzen, auf welche man das Ergebnis von Färbung und Entfärbung mittels Sudanschwarz beziehen kann, haben WUNDERLY und WIEME¹⁷⁶ den Triglycerid-Standard eingeführt; dieser stützt sich auf die Tatsache, daß Triolein, Lecithin und Corn Oil von Sudanschwarz gleich stark angefärbt werden wie die Lipoproteide des Serums. Man bereitet sich

eine Lösung von 300 mg % Triolein (Merck) und von 100 mg % Tristearat (British Drug Houses) in Chloroform; von dieser Lösung bringt man auf den trockenen Papierstreifen (nach P. E.) links und rechts (vgl. Abb. 14) je 0,01 cm³ in dünnem Strich auf. Als färberische Kontrolle der Gesamtlipide kann man noch 0,01 cm³ des Serums auftragen (s. Abb. 14, links oben).

Nach Sudanschwarzfärbung und Elution der einzelnen Abschnitte mit Äthanol und 20% Eisessig können die kolorimetrischen Werte der Lipoproteide verglichen werden mit jenen des Triglyceridstandards; die quantitative Bewertung erhält dadurch einen standardisierten Bezugswert. Derselbe ist erwünscht, weil bereits die physiologischen Schwankungen des Blutlipoidgehaltes wesentlich stärker sind als jene der Serumproteine.

BOYD¹⁷⁷ und ebenso COMFORT¹⁷⁸ bestimmen die Lipoproteinverteilung im Papierstreifen, indem sie denselben in 12 bis 20 Segmente einteilen und in jedem Segmenteluat das Cholesterin nach einer Modifikation¹⁷⁰ von LIEBERMANN-BURCHARDT bestimmen. Das Verfahren ist arbeitsreich und hat zur Voraussetzung, daß die Relation von Cholesterin zu den übrigen Lipoidbestandteilen konstant ist. Ferner ist mit Erfolg der Stärkeblock¹⁸⁰ (Kartoffelstärke) als Trägermedium angewendet worden, für die Elektrophorese von Serumlipoproteiden; Stärke besitzt keine Adsorption für Fette, ist jedoch schwieriger zu handhaben als Papier. Neben zahlreichen Prüfungen der Lipoproteinverhältnisse im Serum des gesunden Organismus¹⁸¹⁻¹⁸⁰ betrafen andere Arbeiten spezielle Krankheitsgebiete, wie Arteriosclerose¹⁸⁷⁻¹⁹², Hypothyreosen¹⁹³, Rheumatismus¹⁹⁴, Nephrose¹⁹⁵, Myelom¹⁹⁶, Hepatopathie¹⁹⁷⁻¹⁹⁹ u. a. Wei-

¹⁷⁷ G. S. BOYD, *Biochem. J.* 58 (1954) 680.

¹⁷⁸ A. COMFORT, *Biochem. J.* 59 (1955) x.

¹⁷⁹ I. ABELI, B. LEVY, B. BRODIE und F. KENDALL, *J. Biol. Chem.* 195 (1952) 357.

¹⁸⁰ P. ACKERMANN, G. TORO und W. B. KOUNTZ, *J. Lab. Clin. Med.* 44 (1954) 517.

¹⁸¹ N. ROSENBERG, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 80 (1952) 751.

¹⁸² R. RAYNAUD, J. D'ESTONCUES und P. PASQUET, *Sém. Hôp. Paris* 30 (1954) 4051.

¹⁸³ H. BANSI, R. GRONOW und H. REDEZKY, *Klin. Wschr.* 33 (1955) 101.

¹⁸⁴ A. SCANU und S. SCHIANO, *Riv. Ist. Sieroterap. Ital.* 29 (1954) 276.

¹⁸⁵ E. BENJAMON und J. POLONOVSKY, *Amer. Biol. Clin.* 1953, 181.

¹⁸⁶ N. ROSENBERG, S. YOUNG und S. PROGER, *Amer. J. Med.* 16 (1954) 818.

¹⁸⁷ E. RUBB, H. EDER und D. BARR, *J. Clin. Inv.* 33 (1954) 16662.

¹⁸⁸ J. P. SOULIER, D. ALACILLE und M. BURSTEIN, *Sém. Hôp. Paris* 29 (1953) 3171.

¹⁸⁹ A. SCANU und S. SCHIANO, *Riv. Ist. Sieroterap. Ital.* 29 (1954) 457.

¹⁹⁰ CH. KROETZ und F. FISCHER, *Dtsch. med. Wschr.* 1954, 653.

¹⁹¹ S. GOTTFRIED, R. POPE, N. FRIEDMAN und S. MAURO, *J. Lab. Clin. Med.* 44 (1954) 651.

¹⁹² R. ANTONINI, C. PIVA, I. SALVINIO und A. SORDI, *Giorn. Geront.* 1953, 1-95 (Suppl. 1).

¹⁹³ H. BANSI und F. FRETWURST, *Klin. Wschr.* 1954, 887.

¹⁹⁴ F. JACQUELINE, J. GRONLADE und B. DRUBOVKA, *Rev. Rhumat.* 21 (1954) 556.

¹⁹⁵ E. KLEIN und H. BRÜGEL, *Z. klin. Med.* 153 (1955) 126.

¹⁹⁶ B. SACHS, P. CADY und G. ROSS, *Amer. J. Med.* 1954, 153.

¹⁹⁷ A. NYS, *Hô Coll. hab. Hôp. St-Jean, Bruges*, 1954, 153.

¹⁹⁸ F. H. FRANKEN und E. KLEIN, *Dtsch. med. Wschr.* 80 (1955) 1074.

¹⁹⁹ E. ROBOZ, W. HESS, F. FORSTER und D. TEMPLE, *Arch. Neurol.* 72 (1954) 154.

¹⁰⁰ TH. WIELAND und K. DOSE, *Biochem. Z.* 325 (1954) 439.

¹⁷⁰ A. CRESSER, *Experientia* 11 (1955) 111.

¹⁷¹ F. HERBST, *Hautarzt* 5 (1954) 168.

¹⁷² B. SWAIN, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.* (Suppl. 9) 5 (1953) 1.

¹⁷³ E. DURRUM, M. PAUL und E. SMITH, *Science* 116 (1952) 116.

¹⁷⁴ H. OTT und W. ROTII, *Klin. Wschr.* 32 (1954) 1099.

¹⁷⁵ W. MAW, *Science* 118 (1953) 86.

¹⁷⁶ CH. WUNDERLY und R. J. WIEME, *Arch. Int. Physiol. Biochim.* 63 (1955) 318.

ter wurde bearbeitet der Einfluß von Heparinabgaben auf die Verteilung und Konzentration der Lipoproteide des Serums²⁰⁰⁻²⁰⁶.

8. Pharmaka

Im allgemeinen werden Chemotherapeutika, welche ohne wesentliche Eiweißbindung in der Blutbahn kreisen, leichter in die Gewebe diffundieren, d. h. den Kreislauf verlassen, als solche, die von der einen oder anderen Fraktion des Serumweißes gebunden werden; Verweildauer, Inaktivierung, Ausscheidung und ähnliche Fragestellungen können sehr wohl mit P.E. bearbeitet werden. KUTZIM²⁰⁷ stellte fest, daß die elektrophoretische Wanderung von Sulfonamiden durch die Gegenwart von Serum nicht beeinflußt wird; er findet die relative Beweglichkeit bei pH 8,6 und 110 V von *Badional* gleich 1, von *Albucid* 1,0, von *Gantrisin* 0,83, von *Cibazol* 0,82, von *Globucid* 0,80 bis 0,81, von *Elkosin* 0,64, von *Eubasin* 0,37, von *Prontosil* 0,39, von *p-Aminobenzoesäure* 1,13 und von *Urea* 0,00.

Mit P.E. wurde ferner untersucht das Verhalten von *PAS* und *Isonicotinsäurehydrazid* bei Anwesenheit von Serumprotein²⁰⁸; ebenso das Verhalten der Bluteiweißkörper bei der Behandlung kindlicher Tbc mit hohen *Isoniazid*-Dosen²⁰⁹, sowie der Einfluß einer langdauernden Behandlung von Kaninchen mit *Dihydrostreptomycin* und *Neomycin*²¹⁰. Auch die Wirkung von 25 mg *Phenylbutazone*²¹¹ pro kg Körpergewicht (Kaninchen) wurde während 20 Tagen so verfolgt. Die *Penicillinbindung* an die Serumproteine konnte neben dem biologischen Nachweis in den Fraktioneneluatens auch durch Autoradiographie²¹² lokalisiert werden; die Verwendung von N-Äthyl-Piperidinsalz des S³⁵-*Penicillin-G* ergab dessen ausschließliche Bindung durch das Serumalbumin. Demgegenüber ließ sich eine Bindung von *Isoniazid*²¹³, dessen Carboxylgruppe mit C¹⁴ markiert war, nicht nachweisen. *Germanin* (Bayer 215) hat die Eigenschaft, in der P.E. als scharf abgegrenzte Bande zu wandern; mit basischem Methylenblau bildet es eine unlösliche, blaue Additionsverbindung, welche den Nachweis erleichtert²¹¹. Beim pH des Blutes werden pro Albuminmolekül etwa 1 bis 2 Moleküle *Germanin* gebun-

den, und es entsteht die Frage, ob in dieser Bindung *Germanin* intrazellulär aufgenommen wird und eiweißgebunden abgelagert.

9. Protein

Eiweiß-Eisen-Stoffwechselbeziehungen. Untersuchungen über die Wechselbeziehungen zwischen Eiweiß- und Eisen-Stoffwechsel haben sich mit Erfolg der P.E. bedient. Es konnte eine Unterteilung herausgearbeitet werden in *Funktionsproteide* (Hämoglobin, Myoglobin, Cytochrome, Katalasen), *Depotproteide* (Ferritin und Siderin) sowie *Transportproteide* (Transferrin, Siderophilin), welche letztere dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit aufweisen wie das β_1 -Globulin des Blutserums (vgl. WUHRMANN und JASINSKY²¹⁵). Nach P. E. von Serum, welchem radioaktives *Ferrisaccharat* (Fe⁶⁵ und Fe⁵⁹) zugesetzt war, ergab die Autoradiographie, daß keine Proteinbindung eintritt²¹⁶ (vgl. Abb. 15).

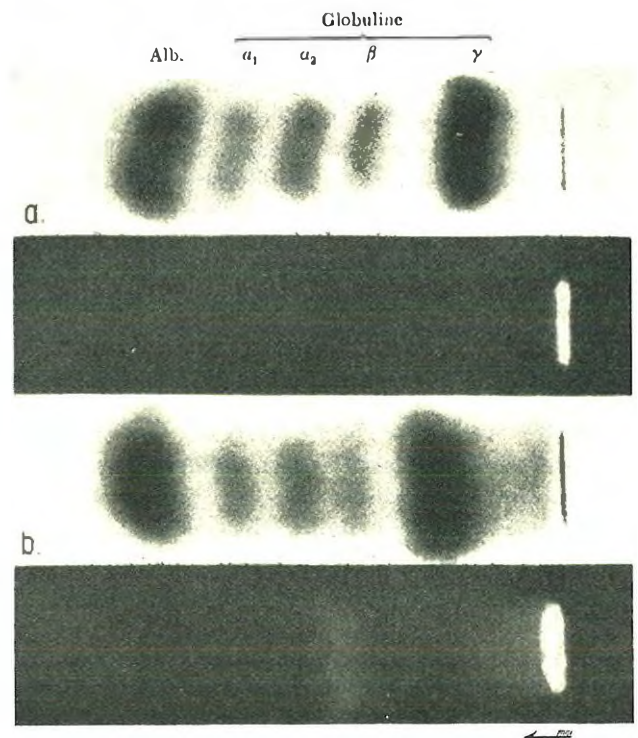


Abb. 15. P.E. und Autoradiogramm des mit radioaktivem Ferrisaccharat allein (a) oder mit einem Gemisch von Ferrisaccharat und Ferrichlorid (b) beladenen Serums eines γ -Myelom-Patienten. Das Ferrisaccharat bleibt an der Aufsatzstelle liegen, die freien Eisenionen wandern, gebunden an das Transferrin mit dem β -Globulin²¹⁶

Das Markieren des Serums mit Radioeisen zeigte bei Dysproteinämien oft eine Abnahme der Eisenbindungskapazität. Von den vielfältigen Eisenumsetzungen des Organismus ist insbesondere die Physiologie und Pathologie des *Speichereisens* (Ferritin) umfassend bearbeitet

- ²⁰⁰ A. SCANU und I. CAUSA, *Minerva Med.* 1955, 66.
²⁰¹ A. SCANU und S. SCHIANO, *Minerva Med.* 1955, 66.
²⁰² S. LAURELL, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.* 7 (1955) 28.
²⁰³ F. HERBST und N. HURLEY, *J. Clin. Inv.* 33 (1954) 907, 34 (1955) 581.
²⁰⁴ E. NIKKILÄ und R. GRÄSBECK, *Acta Med. Scand.* 1954, 39.
²⁰⁵ H. L. DOBSON und S. STRIBLING, *J. Lab. Clin. Med.* 44 (1954) 788.
²⁰⁶ E. KLEIN und F. FRANKEN, *Dtsch. med. Wschr.* 80 (1955) 44.
²⁰⁷ H. KUTZIM, *Naturwiss.* 39 (1952) 135.
²⁰⁸ G. EISEL und H. SEEFELDT, *Naturwiss.* 41 (1954) 305.
²⁰⁹ R. HUMBERT, *Mtschr. Kinderheilkde.* 102 (1954) 431.
²¹⁰ R. SANTARATO, *Arch. Int. Pharm. Dyn.* 98 (1954) 394.
²¹¹ C. TRIPODO und A. CAPALDO, *Atti Accad. Pugliese* 1953, 11.
²¹² K. OFFE, S. RUST, E. SCHWARZ und H. WEISE, *Klin. Wschr.* 33 (1955) 419.
²¹³ A. LASS, H. J. TEPE und K. WUNDERLICH, *Klin. Wschr.* 33 (1955) 515.
²¹⁴ H. OTT und C. SEEGER, *Z. ges. exp. Med.* 125 (1955) 455.

²¹⁵ F. WUHRMANN und B. JASINSKY, *Klin. Wschr.* 33 (1955) 97.

²¹⁶ G. STIEFEL und B. JASINSKY, *Schweiz. med. Wschr.* 84 (1954) 946, 947.

worden (WÖHLER²¹⁷ und Mitarbeiter²¹⁸). Dazu wurden P. E. auf Whatman Nr. 1 ausgeführt in Veronal-Natrium-Puffer vom pH 8,6 und 14 Std. Dauer. *Ferritin* kann mit Amidoschwarz angefärbt und mit 10prozentiger Cadmiumsulfatlösung zur Kristallisation gebracht werden. *Ferritin*, *Hämoglobin*, *Hämosiderin* und *Cytochrom C* Verfahren nach Besprühen mit 2 prozentiger Kaliumferrocyanidlösung eine Blaufärbung (Berlinerblau); auf Grund einer Eichkurve kann der Ferritineisengehalt quantitativ ermittelt werden.

Unerwartet wichtig wurde die P. E. für das Erkennen *abnormen Hämoglobins*. Die Erfahrung zeigte, daß alle Arten von Hämoglobin (Hb) anodisch wandern in Veronalpuffer von pH 8,6 und $\mu = 0,05$, jedoch mit abweichender Geschwindigkeit. Die relativ größte Wanderungsgeschwindigkeit besitzt das Hämoglobin des normalen Erwachsenen (s. Abb. 16), während für weitere Arten die Reihenfolge gilt: $A > F > S$, $D > C$ (MOTULSKY, PAUL und DURRUM²¹⁹). Die P. E. macht es möglich, in Gemischen bis zu minimal 10 % von einer Art Hämoglobin zu erkennen; im allgemeinen ist dies genügend, da Mischungen *in vivo* mit kleineren Gehalten nur ausnahmsweise gefunden werden²²⁰. Abb. 16^a²¹⁰ bringt eine Zusammenstellung verschiedener Hämoglobinarten nach P. E. und Färbung der Globin-komponente mit Bromphenolblau.

Auf Abb. 16b²¹⁹ sind Modellmischungen²¹⁹ von Hb C und Hb A gewandert, daraus konnten Ausbeute und Genauigkeit ermittelt werden. Da die P. E. für die Reihenuntersuchung²²¹ von Familien oder ganzen Sippen vorzüglich geeignet ist, hat sie sich im klinisch-hämatologischen Laboratorium rasch einen Platz erobert²²². Ferner wurde mit P. E. untersucht: das *Stroma*²²³ menschlicher Erythrocyten, das Hb von Säugetieren²²⁴ (Ziege, Schaf), *Hämolyse* von Erythrocyten mit *Sichelzellen*^{225, 226} und Hb relativ hoher elektrophoretischer Beweglichkeit²²⁷.

Die P. E. wurde ferner verwendet zur Auftrennung der löslichen Anteile von *Muskelleiweiß*²²⁸ (Kaninchen); der

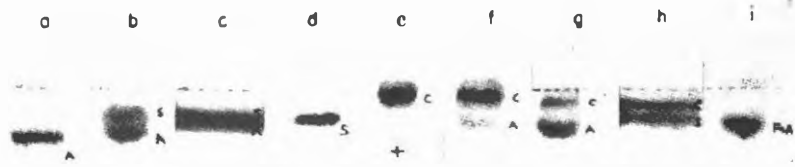


Abb. 16 (oben). Hämoglobinarten nach P. E.²¹⁹ a) Hämoglobin des normalen Erwachsenen (100% A). b) Sichelzellen (35% S und 65% A). c) Sichelzell-Thalassemie (82% S und 18% A). d) Sichelzell-Anämie (100% S) usw.

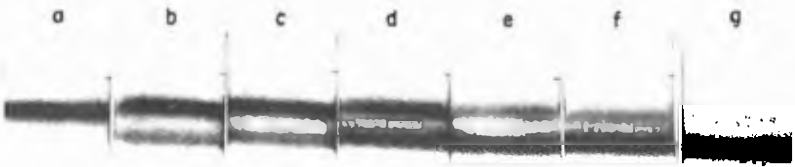


Abb. 16 (unten). Modellmischungen verschiedener Arten von Hämoglobin²¹⁹. a) 90% Hb C und 10% Hb A. b) 75% Hb C und 25% Hb A. c) 67% Hb C und 33% Hb A usw.

normalen und pathologischen *Magenschleimhaut*²²⁹; der Proteinveränderungen während der Bebrütung des Hühnerreis²³⁰; des *Maul-und-Klauenseuche-Virus*²³¹; der Proteinkomponenten des *Tuberculin*²³²; des Verhaltens der Serumweißkörper beim Kaninchen unter experimenteller *chronischer Allylformiatvergiftung*²³³ sowie experimentell erzeugter *toxischer Nephrose*²³⁴. Um die Bindung des Kupfers an die Serumweißkörper zu untersuchen²³⁵, wurde das Kupferisotop Cu^{64} (Halbwertszeit 12,8 Std.) als Chlorid einem Menschen, 3 Hunden, 3 Kaninchen und 3 Meerschweinchen intravenös injiziert. Für die P. E. wurde jeweils 0,3 cm³ Serum auf Streifen von Whatman Nr. 1 aufgetragen und im Veronalnatrium (Natriumacetatpuffer von pH 7,4 und $\mu = 0,05$ mit 280 V innert 4 bis 5 Std. aufgetrennt²³⁵. Nach 12 bis 24 Std. ist beinahe die gesamte Aktivität im α -Globulin (Kaninchen, Meerschweinchen) bzw. im β -Globulin (Hund) lokalisiert.

Den Einfluß der *Pasteurisation* und *Sterilisation* auf die *Molkenproteine* der Milch haben VANDEGAER und MIETTINEN²³⁶ untersucht; die HTST-Pasteurisation von 15 Sek. bei 72°C verändert die Proteinzusammensetzung nur unwesentlich (s. Abb. 17a), dagegen erscheint nach der Sterilisation eine gültige Auftrennung nicht mehr möglich, was auf irreversible Strukturveränderungen hindeutet.

Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei der *Pasteurisation* von *Plasmaproteinlösung*, wo die Wärmebehandlung

²¹⁷ F. WÖHLER, *Dtsch. med. Wschr.* 80 (1955) 30.

²¹⁸ W. KÄIDERLING und F. WÖHLER, *Arch. exp. path. Pharm.* 221 (1954) 375, 418.

²¹⁹ A. MOTULSKY, M. PAUL und E. L. DURRUM, *Blood* 9 (1954) 897.

²²⁰ K. SINGER und B. FISHER, *Blood* 8 (1953) 270.

²²¹ K. SINGER und Mitarbeiter, *Blood* 9 (1954) 1023, 1032, 10 (1955) 405.

²²² W. BERGREN, PH. STURGEON und H. ITANO, *Acta Haemat.* 12 (1954) 160.

²²³ T. A. PRANKERD, K. ALTMAN und J. ANDERSON, *Nature* 174 (1954) 1146.

²²⁴ H. HARRIS und F. L. WARREN, *Biochem. J.* 60 (1955) xxix.

²²⁵ E. SHOOTER und E. SKINNER, *Biochem. J.* 60 (1955) xxviii.

²²⁶ L. PEROSA und L. B. BARI, *Experientia* 10 (1954) 469.

²²⁷ D. RIGAS, *Scienza* 121, Nr. 3141, vom 11. März 1955.

²²⁸ G. TOSCHI und A. MARANI, *Rendic. Ist. Sup. San.* 16 (1953) 148, 17 (1954) 780.

²²⁹ L. DEMLING und J. ZACH, *Ärzt. Forsch.* 9 (1955) 300.

²³⁰ M. KAMINSKY und J. DURIEUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 36 (1954) 1037.

²³¹ A. RANDRUP, *Acta Path. Microb. Scand.* 35 (1954) 381.

²³² J. RHODES und E. SORKIN, *Experientia* 10 (1954) 427.

²³³ M. KESSEL, P. KÖRTGE und F. PEZOLD, *Arch. exp. Path. Pharm.* 223 (1954) 123, 127.

²³⁴ R. EMMRICH und CH. PFERNER, *Z. ges. inn. Med.* 10 (1955) 355.

²³⁵ H. WOLFF, N. LANG und M. KNEDEL, *Z. ges. inn. Med.* 125 (1955) 359.

²³⁶ J. VANDEGAER und J. MIETTINEN, *Acta Chem. Scand.* 7 (1953) 1239.

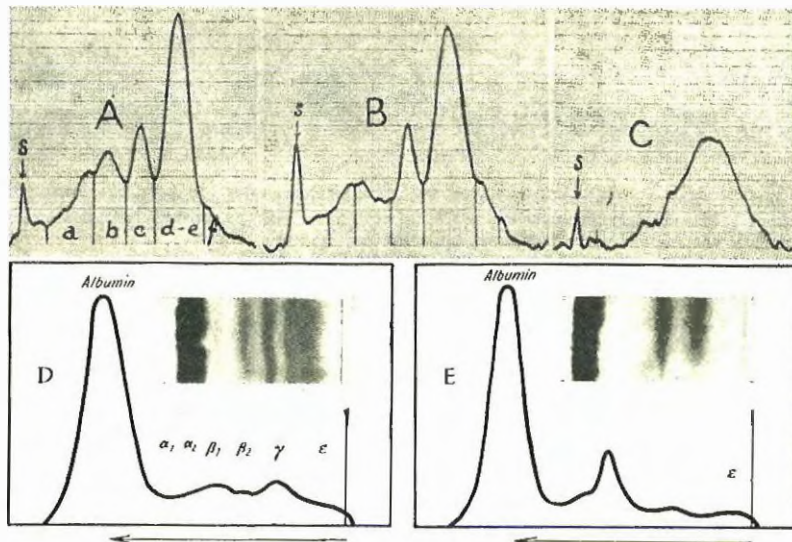


Abb. 17. a) Densitogramme nach P.E. der Molkenproteine von normaler Milch (A), nach Pasteurisation (B) und Sterilisation (C)²³⁰. - b) Papier- und TISELIUS-Phorogramme (absteigende Gradienten) von Plasmaproteinlösung: D unvorbehandelt, E nach Pasteurisation²³⁷

lung (10 Std. bei 60°C) bei einem Teil der Globuline eine Assoziation zu größeren Teilchen bewirkt (NITSCHMANN und KISTLER²³⁷); immerhin ist die Abnahme der Dispersion noch nicht so groß, daß Anteile der Proteine auf der Auftragsstelle haften bleiben.

In Körperflüssigkeiten²³⁸ sind insbesondere die Proteine im Liquor cerebrospinalis vielfach mit P.E. untersucht worden. Dabei konnte eine Proteinfraction, welche dem Albumin vorausläuft (Vorfraktion), näher charakterisiert werden. Diese Vorfraktion²³⁰ macht bei gesunden Personen etwa 4% des Liquorgesamtproteins (Normalwerte: 0,02 bis 0,04%) aus und hat deshalb eine vorgängige Konzentration des Liquors zur Voraussetzung. Diese wird erreicht durch Dialyse von 15 bis 20 Std. gegen 35 prozentige Dextranlösung bei 4°C. Das Protein der Vorfraktion hat einen Mittelwert der Sedimentationskonstanten²³⁹ von $s_{20} = 4,2$ (Albumin $s_{20} = 4,1$ bis 4,3), einen Hexosamingehalt²³⁰ von 0,4 bis 1,4%; es enthält 16% Stickstoff, jedoch weder Nukleoproteine noch Lipoproteine. Weitere Arbeiten betreffen die Methodik^{240, 241} der P.E. zur Untersuchung der Liquorproteine; ferner deren Auftrennung bei verschiedenen Krankheiten^{238, 242, 243}, wo sie wertvolle Beiträge brachten zur Liquordiagnostik^{139, 245}. In Ergänzung zur Serumanalyse wurde

²³⁷ H. NITSCHMANN und P. KISTLER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1767.

²³⁸ R. CANTA und R. CAMBRA, *Rass. Med. Sarda* 5 (1954) 135.

²³⁹ F. W. ALY, *Biochem. Z.* 325 (1954) 505.

²⁴⁰ G. GRIES, F. W. ALY und H. v. OLDERSHAUSEN, *Klin. Wschr.* 31 (1953) 644.

²⁴¹ R. CUVELIER, J. BERGER, P. TRONCHIE und J. CHACNAUD, *Ann. Biol. Clin.* 12 (1954) 389.

²⁴² E. ROBOZ, W. HESS und D. TEMPLE, *J. Lab. Clin. Med.* 43 (1954) 785.

²⁴³ R. ROBINEAUX und S. BAZIN, *Sang (Paris)* 25 (1954) 900.

²⁴⁴ R. EMMICH und H. PETZOLD, *Dtsch. Arch. klin. Med.* 202 (1955) 303.

²⁴⁵ H. SCHÖNENBERG, *Arztl. Forsch.* 9 (1954) 33.

auch die Ascites-Flüssigkeit^{246, 247} mit P. E. untersucht. Ferner bewährte sich die Methode bei der Untersuchung der Kammerwasserproteine²⁴⁸, wo beim Menschen²⁴⁹ in einem Volumen von 0,12 bis 0,18 cm³ normalerweise ein Proteingehalt von etwa 15 mg% vorliegt.

Zahlreich sind die Untersuchungen, wo durch die Gabe von radioaktiv markierten Aminosäuren oder durch Infusion von radioaktiv markiertem Serumweiß eines artgleichen Spendertieres die mittlere Lebensdauer des Serumweißes auf Grund seiner Abbaugeschwindigkeit bestimmt werden konnte. Nach intravenöser Gabe von Spurendosen konnte mittels P. E. der Einbau der markierten Aminosäuren in einzelne Eiweißfraktionen²⁵⁰ bestimmt und daraus die Umsatzrate berechnet werden. Auf diesem Wege messen MAURER, NIKLAS u. LEHNERT²⁵¹ die Umsatzrate von Serumweiß und

Körperweiß beim normalen Kaninchen mit S³⁵-Methionin²⁵²; ferner das Stoffwechselgleichgewicht und die Bildungsrate²⁵³ von Serumalbumin und -globulin beim Menschen²⁵⁴. Weitere Arbeiten mit radioaktiven Isotopen und P. E. betreffen den Einbau von Glycerin-2-C¹⁴ und J¹³¹(²⁵⁵) in das Serumweiß²⁵⁶, Hämoglobinstudien mittels Na₂Cr⁵¹O₄²⁵⁷, den Nachweis von Ribonukleinsäure und Desoxyribonukleinsäure²⁵⁸ über Markierung mit P³², Transport und Bindung²⁵⁹ im Serum von Fe⁵⁵ und Fe⁵⁰, Cu⁶⁴(²⁶⁰), Co⁶⁰ und Co⁶⁷, Mu⁵², Ga⁶⁷, S³⁵ sowie J¹³¹(¹⁹⁵) und Se⁷⁵(²⁶¹). Eine besonders erfolgreiche Anwendung erfuhr die P. E. sodann als Kontrollmethode der Radiojodanwendung²⁶² in Diagnostik und Therapie²⁶⁵; es wurden Testwerte ausgearbeitet für die verschiedenen Phasen des Jodzyklus, aus deren Werten eine Funktionsdiagnostik der Schilddrüse abgeleitet werden kann²⁶³.

²⁴⁶ H. E. KAY, *Brit. Med. J.* 1954, 1025.

²⁴⁷ H. SHIMURA und K. TAMAZAWA, *Jap. J. Canc. Res.* 45 (1954) 107.

²⁴⁸ W. MUNICH, *Arch. Ophthalm.* 154 (1953) 50.

²⁴⁹ CH. WUNDERLY, R. STEIGER und H. R. BÖHNINGER, *Experientia* 10 (1954) 432.

²⁵⁰ A. NIKLAS, W. MAURER und H. KRAUSE, *Biochem. Z.* 325 (1954) 464.

²⁵¹ W. MAURER, A. NIKLAS und G. LEHNERT, *Biochem. Z.* 326 (1954) 28.

²⁵² A. NIKLAS und G. LEHNERT, *Biochem. Z.* 326 (1954) 79.

²⁵³ W. MAURER und F. R. MÜLLER, *Biochem. Z.* 326 (1955) 474.

²⁵⁴ A. NIKLAS und H. POLIWODA, *Biochem. Z.* 326 (1954) 97.

²⁵⁵ E. GABRIELI, D. GOULIAN und T. KINERSLY, *J. Clin. Inv.* 33 (1954) 136.

²⁵⁶ D. DRADKIN, *J. Biol. Chem.* 212 (1955) 623.

²⁵⁷ I. WEINSTEIN, C. SPURLING, H. KLEIN und TH. NECHELES, *Blood* 9 (1954) 1155.

²⁵⁸ M. DEIMEL, *Biochem. Z.* 325 (1954) 358.

²⁵⁹ W. HORST, *Klin. Wschr.* 32 (1954) 961.

²⁶⁰ H. WOLFF, N. LANG und M. KNEDEL, *Klin. Wschr.* 33 (1955) 186.

²⁶¹ K. MCCONNELL und E. VAN LOON, *J. Biol. Chem.* 212 (1955) 747.

²⁶² Übersicht: W. HORST, *Strahlentherapie* 94 (1954) 169.

²⁶³ H. BILLION, J. BRIX, P. FREYSCHMIDT, J. KREMPFEN und H. MEHL, *Klin. Wschr.* 33 (1955) 23.

Daß es möglich ist, *immunchemische Reaktionen* auf dem Papierstreifen qualitativ zur Abbildung zu bringen, hatten MACHEBOEUF und Mitarbeiter²⁰⁴ an dem verschieden raschwandernden Toxin und Antitoxin von Diphtherie gezeigt. Diese Möglichkeit wurde neuerdings von LANG²⁰⁵ auf die Reaktion von Organantikörpern mit den betreffenden Organen ausgedehnt und als Überwanderungselektrophorese bezeichnet. Die Kombination von kontinuierlicher P.E. (s. Abschnitt Ib) und Antigen-Analyse durch Diffusion in Agargel (OUDIN-Technik) haben LARSON und FEINBERG²⁰⁶ verwirklicht. Es wird sichtbar, wie der stärker anodisch abgelenkte Anteil von einer Albuminfraktion (Papierspitze Nr. 8) im Agarröhrchen eine immunchemische Reaktion auslöst (s. Pfeil), während der Albuminanteil aus Spitze

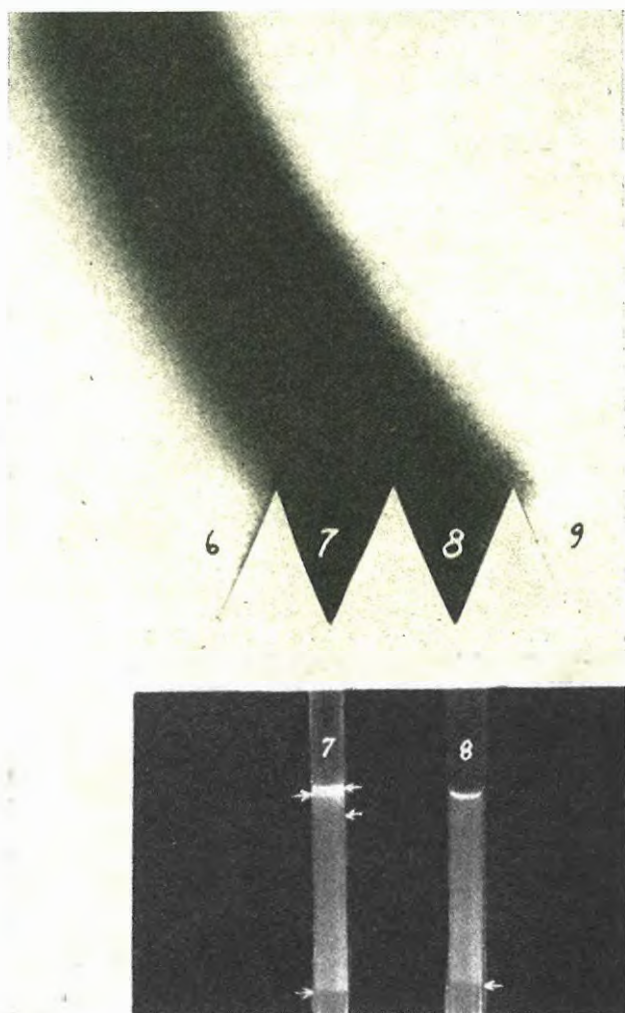


Abb. 10. Kombination von kontinuierlicher P.E. und der Gel-Diffusionsmethode von OUDIN³². Oben die Wegspur von Albumin, welche sich entsprechend der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit auf die Papierspitzen 7 und 8 verteilt. Unten die Reaktion der abtropfenden Fraktionen mit Antikörper, der im Agargel enthalten ist

²⁰⁴ M. MACHEBOEUF, P. REBEYROTTE, J. DUBERT und M. BRUNERIE, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 35 (1953) 334, 346.

²⁰⁵ N. LANG, *Klin. Wschr.* 33 (1955) 29.

²⁰⁶ H. GERHARTZ und M. KESSEL, *Dtsch. Arch. klin. Med.* 202 (1955) 347.

Nr. 7 deren vier aus löst. WUNDERLY, WUHRMANN und HÄSSIG²⁰⁷ führten Präzipitinreaktionen aus mit Unterfraktionen vom Serum von Makroglobulinpatienten, welche durch präparative P.E. gewonnen waren; auf diese Weise gelang es, die sonderspezifischen Antigene innerhalb der Reihe der Serumproteinfraktionen zu lokalisieren.

Bei den überaus zahlreichen Anwendungen der P. E. in *klinisch-chemischen Bereich* war es geboten, in diesem Rahmen eine Auswahl namhaft zu machen. Neben Einführungen zur Technik²⁰⁸⁻²⁷⁰ wurden Übersichten geboten zur klinischen Bedeutung^{271, 272} der Serumweißveränderungen, die sich auf ein ausgedehntes Untersuchungsmaterial stützen²⁷³; Verlaufsbeobachtungen des Serumweißbildes bei der Tuberkulose^{274, 275}, Hämoblastosen²⁰⁶, Nephrose^{277, 289} und Nephropathie²⁷⁸, bei Tumoren^{270, 275}, bei multiplem Myelom²⁸⁰⁻²⁸⁴, multipler Sklerose^{285, 286}, Leberkrankheiten^{244, 287-288}, Makroglobulinämie^{280, 201}, Agammaglobulinämie²⁰²⁻²⁰⁷, Rheumatismus^{208, 194}, Diabetes mellitus³⁰⁰, Geburtshilfe³⁰¹,

²⁰⁷ CH. WUNDERLY, F. WUHRMANN und A. HÄSSIG, *Proc. VIth Congr. Microbiol. Rom* 1954, 1429.

²⁰⁸ C. HARDERS, *Chem. Weekblad* 49 (1953) 246.

²⁰⁹ J. C. VERSCHURE und Mitarbeiter, *Nederl. Tijdschr. Geneeskunde* 98 (1954) 2607, 3410.

²⁷⁰ P. REGNIERS und R. WIEME, *Conc. Méd.* 1955, Nr. 10.

²⁷¹ F. WUHRMANN, *Bull. Schweiz. Akad. med. Wiss.* 10 (1954) 180.

²⁷² P. SCHEURLEN, *Z. klin. Med.* 152 (1955) 500.

²⁷³ O. FELDER, *Münchn. med. Wschr.* 96 (1954) 879.

²⁷⁴ H. ZETTEL, M. KNEDEL, M. und H. ENDRESS, *Z. klin. Med.* 153 (1955) 134.

²⁷⁵ W. SCHROEDER und E. CARSTENSEN, *Ärztl. Forsch.* 9 (1955) 337.

²⁷⁶ B. DREVON, H. PIGEAUD und R. DONKIAN, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 37 (1955) 613.

²⁷⁷ D. WIEDERMANN, *Schweiz. med. Wschr.* 84 (1954) 1367.

²⁷⁸ M. F. JAYLE, G. LAGRUE und G. BOUSSIER, *Presse Méd.* 62 (1954) 1246.

²⁷⁹ M. KESSEL und I. KESSEL, *Z. klin. Med.* 151 (1954) 526.

²⁸⁰ J. A. BERGER, *Thèse, Clermont-Ferrand* 1953.

²⁸¹ H. BRAUNSTEINER u. F. REINHARDT, *Klin. Wschr.* 31 (1953) 710.

²⁸² F. NAVAZIO und L. PERSICO, *Haematologica* 38 (1954) 12.

²⁸³ G. HERMANN, *Ann. Univ. Saraviensis* (II - 2 - 1954).

²⁸⁴ E. OSSERMAN und D. LAWLOR, *Amer. J. Med.* 18 (1955) 462.

²⁸⁵ E. ROBOZ, W. HESS, F. FORSTER und D. TEMPLE, *Neurology* 4 (1954) 811.

²⁸⁶ B. VOLK, A. SAIFER, A. RABINER, I. ORESKES, *A. M. A. Arch. Neurol. Psychiatry* 73 (1955) 66.

²⁸⁷ J. GRONLADE, R. TIZZANI und B. DRUFOVKA, *Presse Méd.* 62 (1954) 1349.

²⁸⁸ R. J. WIEME und L. DEMENLENAERE, *Belg. Tijdschr. Geneeskunde* 10 (1954) 1032.

²⁸⁹ H. BROICHER und H. ODENTHAL, *Klin. Wschr.* 32 (1954) 592.

²⁹⁰ E. MANDEMA, P. SCHAAF und T. HUISMAN, *J. Lab. Clin. Med.* 45 (1955) 261.

²⁹¹ F. LAYANI, A. ASCHKENASY und A. BENGUI, *Presse Méd.* 63 (1955) 44.

²⁹² G. GRANT und W. WALLACE, *Lancet* 1954, 671.

²⁹³ A. HAYLES, G. STICKLER und B. MCKENZIE, *Pediatrics* 14 (1954) 449.

²⁹⁴ J. C. VERSCHURE, *Ned. Tijdschr. Geneeskunde* 98 (1954) 2805.

²⁹⁵ N. KULNEFF, K. PEDERSEN und J. WALDENSTRÖM, *Schweiz. med. Wschr.* 185 (1955) 363.

²⁹⁶ G. SELTZER, S. BARON und M. TOPOREL, *New Engl. J. Med.* 252 (1955) 252.

²⁹⁷ R. WALL und S. SASLAW, *Arch. Int. Med.* 95 (1955) 33.

²⁹⁸ A. CAMP und H. OSWALD, *Z. klin. Med.* 151 (1954) 397.

²⁹⁹ J. MOELLER und J. STEGER, *Z. klin. Med.* 153 (1955) 205.

³⁰⁰ P. C. SCHEURLEN, *Klin. Wschr.* 33 (1955) 198.

³⁰¹ H. SUENDERHAUF und CH. WUNDERLY, *Arch. Gynäkol.* 105 (1955) 513.

Neugeborenenblut²⁷⁶ und Schwangerschaft^{302, 303}, neben Untersuchungen über *Gerinnungsfaktoren*³⁰⁴ des Blutes und *Uroproteinen*³⁰⁵⁻³⁰⁷. Auch der Zusammenhang von *Serumlabilitätsproben* und der Zusammensetzung der Serumproteine³⁰⁸⁻³¹⁰ wurde mit P. E. untersucht.

Für die Reihenuntersuchung von *Tiersera* (Maus, Ratte, Kaninchen, Pferd, Rind, Schaf und Hund) zwecks Feststellung der physiologischen Schwankungsbreite wurde die P. E. vielfach angewendet; eine Zusammenstellung³¹¹ der Ergebnisse zeigt die Wünschbarkeit standardisierter Versuchsbedingungen. Neben Laboratoriumstieren (Ratte³¹², Kaninchen³¹³) waren insbesondere unsere *Haustiere*³¹⁴ die Objekte eingehender

Untersuchung der Serumproteine; bei *Rind*^{315, 316} und *Pferd*³¹⁷ wurden ferner die krankheitshalber bedingten Veränderungen der Proteinzusammensetzung untersucht. Schließlich wurde auch zur Feststellung einer humoralen Mitwirkung beim Farbenwechsel der *Krebse*³¹⁸ die P. E. neben Papierchromatographie angewandt.

Überblickt man den Fortschritt, wie er auf dem Gebiete der P. E. in der Berichtsperiode erreicht wurde, so fällt wohl in erster Linie die Breitenentwicklung auf, welche die Methode erfahren hat. Methodische Neuerungen, wie die Hochspannungs-P. E. und die kontinuierlichen Verfahren, sind vielversprechend, ebenso die weitere Testung von Eluatden der Unterfraktionen mit enzymchemischen, gerinnungsphysiologischen und immunchemischen Methoden. Dagegen sind solche Arbeiten noch zu spärlich, welche zum Zwecke haben, Fehlermöglichkeiten auszuschließen und die Streuung der Ergebnisse zu verkleinern. Eine standardisierte Technik mit genau definierten Bezugswerten für Färbung und Entfärbung sollte die Eignung der P. E. als Routine-methode noch verbessern.

³⁰² R. BROWN, *J. Obst. Gyn. Brit. Emp.* 61 (1954) 781.

³⁰³ M. MANCIA, *Polidinicò* 61 (1954) 1197.

³⁰⁴ CH. OWEN und B. MCKENZIE, *J. Appl. Physiol.* 6 (1954) 696.

³⁰⁵ W. SEITZ, E. ZIMMER und P. ALBERTI, *Z. klin. Med.* 152 (1953) 196.

³⁰⁶ W. LATHEN und Mitarbeiter, *J. Clin. Invest.* 33 (1954) 1457.

³⁰⁷ E. LOEWGREN, *Acta Med. Scand. Suppl.* 1955, 300.

³⁰⁸ P. CONFORTINI und A. DAGRADI, *Biol. Latina* 6 (1953) 465, 472.

³⁰⁹ J. SONNET, *Rev. Belge Pathol.* 23 (1954) 197.

³¹⁰ M. KNEDEL und F. W. BUDE, *Klin. Wschr.* 33 (1955) 64.

³¹¹ W. GEINITZ, *Klin. Wschr.* 32 (1955) 1108.

³¹² G. BERG, K. KIMBEL und F. SCHEIFFARTH, *Naturwiss.* 42 (1955) 51.

³¹³ F. SCHEIFFARTH, K. KIMBEL und G. BERG, *Naturwiss.* 42 (1955) 214.

³¹⁴ P. CHOPARD, Diss. Bern 1954 (Professor W. WEBER); *Schweiz. Arch. Tierheilkde.* 96 (1954) 252.

³¹⁶ W. WEBER, *Schweiz. Arch. Tierheilkde.* 97 (1955) 222.

³¹⁷ J. ZIMMERLI, Diss. Bern 1955 (Professor W. WEBER).

³¹⁸ O. MEIER, Diss. Zürich 1955 (Professor W. LEEMANN).

³¹⁸ D. CARLISLE, M. DUPORT und F. KNOWLES, *C. R. Acad. Sci.* 240 (1955) 665.

VI. Autorenverzeichnis

Ziffern in Klammern = Nummern der Literaturzitate

- | | | | |
|---|------------------------------------|--------------------------------|---|
| A | Bergren W. 21 (222) | Capaldo A. 20 (211) | Dumazert C. 4 (37), 4 (38) |
| Abell L. 19 (179) | Berkes I. 9 (73) | Carlisle D. 24 (318) | Duport M. 24 (318) |
| Abraham E. 5 (44) | Billion H. 22 (263) | Carstensen E. 23 (275) | Durieux J. 21 (230) |
| Ackermann P. 19 (180) | Biserte G. 15 (117), 16 (131) | Carta R. 22 (238) | Durram F. I. 1 (4), 3 (26), 4 (39), 5 (47), 12 (95), 19 (173), 21 (219) |
| Adjutantis G. 8 (63) | Björnesjö K. B. 16 (132), 17 (142) | Causa L. 20 (200) | |
| Alagille D. 19 (188) | Blanquet L. 12 (101) | Chagnaud J. 22 (241) | E |
| Alberti P. 24 (305) | Blass J. 14 (113), 14 (114) | Chopard P. 24 (314) | Eder H. 19 (187) |
| Allen F. W. 6 (49) | Block R. J. 1 (4) | Chrestfield A. 6 (49) | Eisfeld G. 20 (208) |
| Altman K. I. 17 (157), 21 (223) | Blondheim S. H. 8 (68) | Clotten R. 1 (10) | Emmrich R. 21 (234), 22 (244) |
| Aly F. W. 22 (239), 22 (240) | Boas N. F. 17 (144), 17 (145) | Comfort A. 19 (178) | Endress M. 23 (274) |
| Anderson J. 21 (223) | Böhringer H. R. 22 (249) | Confortini P. 24 (308) | Engelke J. L. 7 (52), 14 (109) |
| Andreani D. 16 (136) | Boser H. 17 (160) | Consdon R. 8 (62) | Enselme J. 1 (7) |
| Antonini R. 19 (192) | Boussier G. 17 (146), 23 (278) | Corrigal J. 17 (156) | |
| Ardry R. 12 (100) | Bowles A. 17 (149) | Cresseri A. 19 (170) | F |
| Aschkenasy A. 23 (291) | Boyd G. S. 19 (177) | Cunningham L. W. 17 (158) | Feinberg I. 3 (31) |
| | Bozzi M. 4 (37), 4 (38) | Cavelier R. 12 (101), 22 (241) | Felder O. 23 (273) |
| B | Braunstein H. 23 (281) | | Fischer A. 2 (19) |
| Badin J. 17 (146) | Brix J. 22 (263) | D | Fischer F. 19 (190) |
| Baker R. W. 17 (155) | Brodie B. 19 (179) | Dagradi A. 24 (308) | Fisher B. 21 (220) |
| Bansi H. 19 (193) | Broicher H. 23 (289) | Dangerfield W. 9 (72) | Flodin P. 4 (34) |
| Bari L. B. 21 (226) | Brown D. 17 (159) | Darmois E. 7 (51) | Foley J. 17 (144) |
| Barnett A. 14 (111) | Brown R. 24 (302) | Deimel M. 22 (258) | Forster F. 19 (199), 23 (285) |
| Baron S. 23 (296) | Brügel H. 19 (195) | Demenclaere L. 23 (288) | Foster A. B. 2 (21), 16 (122), 16 (123) |
| Barr D. 19 (187) | Bruneric M. 1 (2), 23 (264) | Denling L. 21 (229) | Franken G. T. 6 (48), 8 (65), 17 (153) |
| Baudoin A. 16 (139) | Bube F. W. 24 (310) | Dicastro G. 3 (29) | Frank II. 14 (110) |
| Bazin S. 22 (243) | Burke D. C. 2 (21) | Dobson H. L. 20 (205) | Franken F. II. 19 (198), 20 (206) |
| Becker H. 3 (25) | Burma D. P. 5 (41) | Donikian R. 11 (87), 23 (276) | Fretwurst F. 19 (193) |
| Behrens M. 2 (19) | Burststein M. 19 (188) | Dose K. 19 (169) | Frey Schmidt P. 22 (263) |
| Belk W. P. 11 (88) | Büttner H. 14 (110) | Drabbe F. 10 (80) | Friedmann N. 19 (191) |
| Bengui A. 23 (291) | | Drabkin D. 22 (256) | Funnel H. 2 (16) |
| Benhamou E. 16 (138) | C | Drevon B. 11 (87), 23 (276) | |
| Berg G. 2 (18), 24 (312), 24 (313) | Cady P. 19 (196) | Dreyfus J. Cl. 1 (7) | |
| Berger I. A. 12 (101), 22 (241), 23 (280) | Cambra R. 22 (238) | Drufovka B. 19 (194), 23 (287) | |
| | Cannon J. R. 1 (12) | Dubert J. M. 1 (2), 23 (264) | |

G

Gabrieli E. 22 (255)
 Gamp A. 23 (298)
 Garcia I. 15 (119)
 Geinitz W. 24 (311)
 Geldmacher M. 16 (127)
 Gerhartz H. 23 (266)
 Gerrin F. 16 (131)
 Ghiglione C. 4 (37)
 Gilson A. 1 (12)
 Gleiß J. 12 (97)
 Gomori G. 16 (130)
 Gottfried S. 19 (191)
 Götz H. 2 (18)
 Goulian D. 22 (255)
 Graff M. 17 (142)
 Grant G. 23 (292)
 Granzer E. 3 (32)
 Gras J. 13 (102)
 Grüşbeck R. 20 (204)
 Grasset J. 18 (168)
 Grassi B. 16 (136)
 Großmann W. 3 (27), 8 (67),
 11 (85), 15 (115), 18 (166)
 Greenspan M. 17 (142)
 Gries G. 22 (240)
 Gronlade J. 19 (194), 23 (287)
 Grönwall A. 12 (93), 16 (128)
 Gross D. 1 (13), 2 (22), 16 (125)
 Guillion R. 8 (66)

H

Haibermann E. 18 (167)
 Hannig K. 3 (27), 8 (67), 11 (85),
 15 (115), 18 (166)
 Harasawa S. 14 (106)
 Harders C.L. 9 (74), 23 (268)
 Harris H. 15 (116), 21 (224)
 Hartel J. 7 (56)
 Hashimoto Y. 17 (154)
 Hässig A. 23 (267)
 Hausen E.A. 18 (167)
 Hauser E.A. 7 (59)
 Hayles A. 23 (293)
 Heilmeyer L. 1 (10)
 Herbst F. 19 (171), 20 (203)
 Hermann G. 8 (66), 23 (283)
 Hess W. 19 (199), 22 (242),
 23 (285)
 Hetzel H. 18 (165)
 Hinsberg K. 12 (97)
 Hoefsmitt I. 2 (17)
 Holdsworth E.S. 3 (30), 3 (34)
 Holeček J. 17 (142)
 Horst W. 22 (259), 22 (262)
 Hotchkiss R. 16 (129)
 Hübner E. 11 (90), 12 (99)
 Huisman T. 23 (290)
 Humbert R. 20 (209)
 Hurley N. 20 (203)

I

Itano H. 21 (222)

J

Jacqueline F. 19 (194)
 Jasinsky B. 20 (215), 20 (216)
 Jayle M.F. 17 (146), 23 (278)
 Jencks W.P. 12 (95)
 Jones G. 18 (163)
 Jorio M. 5 (45)

K

Kallee E. 7 (61)
 Kuminsky M. 21 (230)
 Kunnegießler W. 2 (20)

Kapuscinski V. 17 (143)
 Karas V. 9 (73), 9 (78)
 Kariyone T. 17 (154)
 Kassenaar A. 18 (164)
 Kawerau E. 3 (24)
 Kay H.E. 22 (246)
 Keiderling W. 21 (18)
 Kellner H. 17 (141)
 Kendall F. 19 (179)
 Kessel I. 23 (279)
 Kessel M. 21 (233), 23 (266),
 23 (279)
 Kimbel M. 9 (75), 24 (312),
 24 (313)
 Kimura M. 17 (151), 17 (154)
 Kimersly T. 22 (255)
 King E. 11 (89)
 Kistler P. 22 (237)
 Klein E. 19 (195), 19 (188),
 20 (205)
 Klein H. 22 (257)
 Klementschtz W. 2 (15)
 Knedel M. 16 (140), 21 (235),
 22 (260), 23 (274), 24 (310)
 Knowles F. 24 (318)
 Köiv E. 12 (93), 16 (128)
 Körtge P. 21 (233)
 Koszalka T. 17 (157)
 Kountz W.B. 19 (180)
 Krause H. 20 (250)
 Krempien J. 22 (263)
 Kroetz Ch. 19 (190)
 Kulneff N. 23 (295)
 Kunkel H. 7 (58)
 Kutzim H. 20 (207)

L

Lagrite G. 23 (278)
 Lameyer L. 18 (164)
 Lang N. 21 (235), 22 (260),
 23 (265)
 Langen Th. A. 12 (95)
 Larson D.I. 3 (31)
 Lass A. 20 (213)
 Latham W. 24 (306)
 Latner A.L. 8 (64), 9 (77)
 Laurell S. 20 (202)
 Lawlor D. 23 (284)
 Lawrence D. 8 (63)
 Layuni F. 23 (291)
 Leeonte O. 14 (114)
 Lederer M. 1 (6), 5 (45), 13 (104),
 14 (105), 17 (150)
 Lehman I. 17 (142)
 Lehnert G. 22 (251), 22 (252)
 Leopold F. 14 (110)
 Levy B. 19 (179)
 Lewin J. 16 (139)
 Lindberg K. 18 (162)
 Lipp A. 1 (10)
 Lissitsky S. 15 (119)
 Lockhart D.L. 5 (44)
 Loewgren E. 24 (307)
 Loon van, E. 22 (261)
 Lynn J. 7 (59)

M

Macheboef M. 1 (2), 14 (113),
 23 (264)
 Magnin P. 9 (70)
 Mancina M. 24 (303)
 Mandema F. 23 (290)
 Mariani A. 21 (228)
 Marini-Bettolo G.B. 5 (45)
 Markham R. 1 (9)
 Martin N. 6 (48), 8 (65)
 Martini V. 12 (91)

Martlew E.F. 16 (123)
 Masseyeff R. 7 (57)
 Maurer W. 22 (250), 22 (251),
 22 (253)
 Mauro S. 19 (191)
 Maw W. 19 (175)
 McConnell K. 22 (261)
 McDonald H.J. 1 (5), 7 (54)
 McKenzie B. 23 (293), 24 (304)
 Mead T.H. 5 (42)
 Mehl H. 22 (263)
 Meier O. 24 (317)
 Merklen F.P. 7 (57)
 Merlevede E. 5 (43)
 Michl A. 1 (11), 9 (71)
 Miettinen J.K. 12 (92), 21 (236)
 Millon P. 16 (139)
 Moeller J. 23 (299)
 Molinski H. 11 (86)
 Mori I. 17 (151), 17 (154)
 Mosio T. 12 (92)
 Motulsky A. 21 (219)
 Müller E.R. 22 (253)
 München W. 22 (248)
 Murphy G. 14 (108)

N

Navazio F. 23 (282)
 Necheles Th. 22 (257)
 Neely R.A. 8 (69)
 Neill F. 8 (69)
 Neumann W. 18 (167)
 Nikkilä E. 20 (204)
 Niklas A.Z. 22 (250), 22 (251),
 22 (252), 22 (254)
 Nitschmann H. 22 (237)
 Nöller N.G. 10 (81)
 Norris W. 14 (107)
 Northcote D.H. 16 (125)
 Nys A. 19 (197)

O

Odenthal H. 23 (289)
 Oeff K. 20 (212)
 Oldershausen v. H. 22 (240)
 Oosterhuis H.K. 12 (96)
 Oreskes I. 23 (286)
 Ossermann E. 23 (284)
 Ostaux R. 15 (117)
 Oswald H. 23 (298)
 Ott H. 19 (174), 20 (214)
 Owen Ch. 24 (304)

P

Passmann J.M. 15 (118)
 Patti F. 17 (152)
 Paul M. 19 (173), 21 (219)
 Pedersen K. 23 (295)
 Pellegrino C. 17 (155)
 Pelzer H. 2 (23), 18 (165)
 Perosa L. 21 (226)
 Persico L. 23 (282)
 Petermann M. 17 (148)
 Pezold F. 21 (233), 22 (244)
 Pfaff M. 16 (133)
 Pfeil E. 2 (20)
 Pferner Ch. 2 (234)
 Pickels E. 5 (47)
 Pieper I. 9 (78), 11 (86)
 Pigeaud H. 23 (276)
 Pimentor A. 5 (45)
 Pinterie L. 9 (76)
 Piva G. 19 (192)
 Plückl M. 15 (115)
 Polimeni P. 12 (99)

Poliwoda H. 22 (254)
 Pollak L.R. 16 (134)
 Polonovsky J. 14 (114)
 Pope R. 19 (191)
 Porath J. 4 (35)
 Poulik D. 3 (33), 9 (76)
 Powell M.N. 8 (62)
 Prankerd T.A. 21 (223)
 Proger S. 19 (186)
 Pucar Z. 7 (53)
 Pugliese G. 16 (138)
 Putnam R. 17 (149)

Q

Querido A. 18 (164)

R

Rabiner A. 23 (286)
 Rall J.E. 17 (148)
 Randrup A. 21 (231)
 Raynaud R. 16 (137)
 Rebeyrotte P. 1 (2), 14 (113),
 23 (264)
 Regniers P. 23 (270)
 Reinhardt F. 23 (281)
 Reinhold J. 10 (80)
 Remmer H. 11 (90), 12 (99)
 Rhodes J. 2 (232)
 Ricinis K.G. 16 (124)
 Rigas D. 21 (227)
 Riva G. 12 (91)
 Robbins J. 17 (148)
 Robineaux R. 22 (234)
 Roboz E. 19 (199), 22 (242),
 23 (285)
 Roche J. 15 (119)
 Romani J.D. 16 (135)
 Rosenberg N. 19 (186)
 Ross G. 19 (196)
 Roth W. 19 (174)
 Russ E. 19 (187)
 Rust S. 20 (212)
 Rutter L. 7 (60)

S

Sachs B. 19 (196)
 Saifer A. 23 (286)
 Sakamoto T. 14 (106)
 Salazar M. 13 (102)
 Salvino L. 19 (192)
 San Marco M. 3 (29)
 Sano J. 1 (10)
 Santuraro R. 20 (210)
 Saslaw S. 23 (297)
 Sato T.R. 14 (107)
 Scannu A. 19 (189), 20 (200),
 20 (201)
 Schaaf P. 23 (290)
 Scheffer F. 3 (25)
 Scheiffarth F. 2 (18), 24 (312),
 24 (313)
 Scheurlen P. 23 (272), 23 (300)
 Schinno S. 19 (189), 20 (201)
 Schlüter H. 3 (25)
 Schönenberg H. 22 (245)
 Schreier K. 17 (157)
 Schroeder W. 23 (275)
 Schulte M.J. 11 (84)
 Schulte N. 17 (141)
 Schuster H. 2 (23), 18 (165)
 Schwartz D. 18 (168)
 Schwartzkopf W. 11 (90),
 12 (99)
 Schwarz E. 20 (212)
 Seefeldt H. 20 (208)

- Seeger C. 20 (214)
 Seibert F. S. 16 (133)
 Seibert M. V. 16 (133)
 Seitz W. 24 (305)
 Seltzer G. 23 (296)
 Shimura H. 22 (247)
 Shooter E. 21 (225)
 Siliprandi D. 4 (36)
 Siliprandi N. 4 (36)
 Simon K. 13 (103)
 Singer K. 21 (220), 21 (221)
 Skinner E. 21 (225)
 Smith D. K. 14 (111)
 Smith E. 9 (72), 17 (159), 19 (173)
 Smith J. D. 1 (9)
 Sonnet J. 24 (309)
 Sordi A. 19 (192)
 Sorkin E. 21 (232)
 Soulier J. P. 19 (188)
 Spackmann D. 17 (159)
 Spurling C. 22 (257)
 Stacey M. 16 (122), 16 (123)
 Steger J. 23 (299)
 Steiger R. 22 (249)
 Stern H. 2 (15)
 Stewart Ch. 17 (161)
 Stieckler G. 23 (293)
 Stiefel G. 20 (216)
 Strain H. H. 3 (28), 7 (50), 7 (52),
 14 (107), 14 (108), 14 (109),
 18 (163)
- Stribling S. 20 (205)
 Sturgeon Ph. 21 (222)
 Sturm A. 1 (10)
 Südhof H. 17 (141)
 Sünderhauf H. 23 (301)
 Sullivan J. C. 3 (28)
 Sundermann F. 11 (88)
 Sundman J. 18 (162)
 Svensson H. 5 (46)
 Swahn B. 19 (172)
- T**
- Tamazawa K. 22 (247)
 Tauber H. 14 (112)
 Temple D. 19 (199), 22 (242),
 23 (285)
 Tepe H. J. 20 (213)
 Tizzani R. 23 (287)
 Toporel M. 23 (296)
 Toro G. 19 (180)
 Toschi G. 21 (228)
 Trautman R. 12 (94)
 Treherne J. 6 (48)
 Tripodo C. 20 (211)
 Tronche P. 22 (241)
 Turba F. 2 (23), 18 (165)
 Turito P. 12 (99)
- U**
- Ulke R. 11 (83)
- Ultee A. 7 (56)
 Urbin M. C. 5 (40)
- V**
- Valmet E. 5 (46)
 Vandegner J. 21 (236)
 Verhelle O. 5 (43)
 Verschuere J. C. 2 (17), 23 (269),
 23 (294)
 Vesselinovitch S. 2 (16)
 Volk B. 23 (286)
- W**
- Wahab E. 8 (63)
 Waldenström J. 23 (295)
 Wall R. 23 (297)
 Wallace W. 23 (292)
 Wallenius G. 12 (93)
 Wallner A. 11 (82), 11 (83)
 Warren F. 15 (116), 21 (224)
 Weber R. 15 (120)
 Weber W. 24 (315)
 Weinland H. 16 (127)
 Weinstein I. 22 (257)
 Weise H. 20 (212)
 Werner G. 1 (14)
 Wetter L. 17 (156)
 Wiedemann E. 12 (98)
 Wiedermann D. 23 (277)
 Wieland Th. 17 (161), 19 (169)
- Wieme R. J. 17 (147), 19 (176),
 23 (270), 23 (288)
 Williams F. 5 (47)
 Williamson M. B. 15 (118)
 Wöhler F. 21 (217), 21 (218)
 Wolff H. 21 (235), 22 (260)
 Wolff R. 9 (70)
 Wood S. E. 7 (50), 7 (52)
 Wootton I. 11 (89)
 Wuhrmann F. 20 (215), 23 (267),
 23 (271)
 Wunderlich K. 20 (213)
 Wunderly Ch. 1 (1), 1 (3), 7 (55),
 19 (176), 22 (249), 23 (267),
 23 (301)
- Y**
- Young S. 19 (186)
- Z**
- Zach J. 21 (229)
 Zak B. 17 (143)
 Zettl H. 23 (274)
 Ziechmann W. 3 (25)
 Zimmer E. 24 (305)
 Zimmerli J. 24 (316)
 Zittel C. A. 16 (121)
 Zweig G. 1 (4)

Chronique Chronik Cronaca

Dr. WALTER BOVERI wurde am Dies Academicus der Universität Bern auf Antrag der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät mit dem Titel eines Doktors *honoris causa* ausgezeichnet. Die Laudatio lautet: «Dem vorausschauenden Industriellen, der mit unbeirrbarer Überzeugung und Kraft seit Jahren die kernphysikalische Forschung und ihre friedliche Anwendung auf naturwissenschaftlichen, medizinischen und technischen Gebieten mit Großzügigkeit fördert und damit unserm Lande entscheidende Dienste leistet.»

Professor Dr. E. BRANDENBERGER, Direktor der EMPA und Mitglied der Redaktionskommission der *Chimia*, wurde zum Präsidenten der Schweizerischen Kriegstechnischen Gesellschaft gewählt.

Professor Dr. A. VON ZEERLEDER, bis vor kurzem Leiter des Forschungsinstitutes der Aluminium AG in Neuhausen, wurde von der Technischen Hochschule in Stuttgart die Würde eines Ehrendoktors verliehen.

Dr. P. O. WOLFF, Genf, ehemaliger Chef der Sektion für Suchtgifte der Weltgesundheitsorganisation, erhielt einen Ruf als Honorarprofessor für Pharmakologie an die Freie Universität Berlin.

Dr. CARL MARTIUS, Professor an der Universität Würzburg, wurde vom Bundesrat als ordentlicher Professor für Biochemie an der ETH Zürich gewählt.

Professor H. DE DIESDACH ist zum Beginn des Wintersemesters als Vorsteher des chemischen Institutes der Universität Fribourg zurückgetreten. Als sein Nachfolger wurde Professor L. CHARDONNENS, Inhaber des Lehrstuhles für allgemeine und anorganische Chemie und für analytische Chemie, gewählt. Professor E. GIOVANNINI amtiert als Vorsteher der organischen Abteilung. Neu hinzugewählt wurde Professor KLEMENT, Inhaber des Lehrstuhles für physikalische Chemie.

Das Technikum Burgdorf weihte am Samstag, dem 26. November, sein neues Chemiegebäude ein.

Professor WOLFGANG JOSEF PAULI verschied am 4. November in Zürich im hohen Alter von 86 Jahren. Der Gelehrte gehörte zu den großen Schöpfern und Gestaltern der Kolloidchemie.

ED. HAFNER, dipl. chem., Betriebsleiter der Cellulosefabrik Attisholz und langjähriges Mitglied des SchV, ist im Alter von nur 56 Jahren gestorben. ED. HAFNER war seit dem Jahre 1950 Mitglied der Schweizerischen Chemiker-Kammer.

Informations Informations Notizie

Photographisches Kolloquium. Im Photographischen Institut der ETH Zürich finden im Wintersemester 1955/56 u. a. folgende Vorträge statt: 19. Januar: O. SÜS, Photoreaktion von Chinondiaziden und ihre Anwendung in der Reproduktionstechnik und in der präparativen organischen Chemie. – 16. Februar: A. ROTT, Stand des Diffusionsübertragungsverfahrens. 1. März: J. EGGERT, Sensitometrische Studien in wei-

ten Belichtungsbereichen und bei verschiedenen Entwicklungsarten (nach Versuchen von R. v. WARTBURG und Y. OKAMOTO). – Als Sonderveranstaltung am 29. März: J. W. MITCHELL, Zur Theorie der photographischen Empfindlichkeit. – Die Vorträge finden jeweils am Donnerstag um 17.45 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25, statt.

Redaktion der Chimia

Die *Chimia* wurde seinerzeit durch Herrn Professor Dr. H. MOHLER ins Leben gerufen. Während der sieben Jahre, in denen die Redaktion in seinen Händen lag, gelangte die Zeitschrift zu allgemeiner Anerkennung im In- und Auslande.

Vor zwei Jahren wurde Herr PD Dr. HANS AMMANN, Fribourg, mit der Redaktion beauftragt. Er hat mit Eifer und Freude das Ziel verfolgt: die Fachzeitschrift auszubauen und ihren betont schweizerischen Charakter zu wahren. Im Bestreben, vor allem gut dokumentierte Übersichtsreferate aus den verschiedensten Gebieten zu veröffentlichen, hat er unsern Lesern viel Interessantes geboten. Zu unserm großen Bedauern mußte er wegen zunehmender beruflicher Inanspruchnahme um eine Entlastung von den Redaktionsarbeiten nachsuchen. Leider sahen wir uns gezwungen, seinem Gesuche zu entsprechen. Wir möchten an dieser Stelle Herrn Dr. AMMANN für seinen Einsatz und seine erfolgreiche Tätigkeit als Redaktor, auch im Namen der Redaktionskommission, bestens danken.

Im Einvernehmen mit den Mitgliedern der Redaktionskommission hat der Vorstand

HERRN PROFESSOR DR. W. BUSER

Dozent für analytische Chemie und Kernchemie an der Universität Bern, zum neuen Redaktor ab 1. Januar 1956 ernannt.

Schweizerischer Chemiker-Verband

Der Vorstand

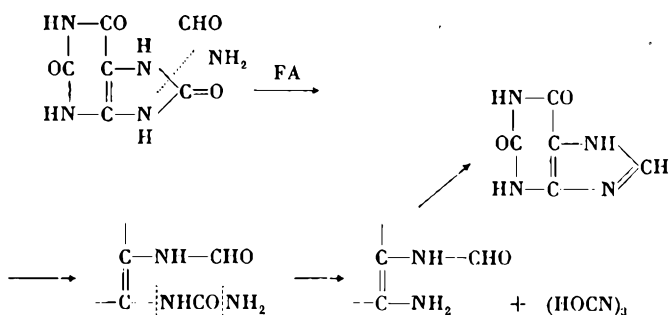
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 17. November 1955

H. BREDERECK (Stuttgart), *Synthesen mit Formamid*¹

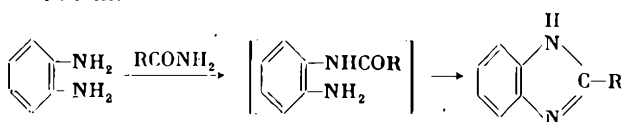
Durch Methylierung von Xanthin mit Dimethylsulfat bei definiertem pH ist es gelungen, in sehr guter Ausbeute Coffein zu erhalten. Das so aktuell gewordene Xanthin hat sich glatt durch Behandlung von Harnsäure mit Formamid (FA) herstellen lassen. Mechanistisch läßt sich die Reaktion folgendermaßen deuten:



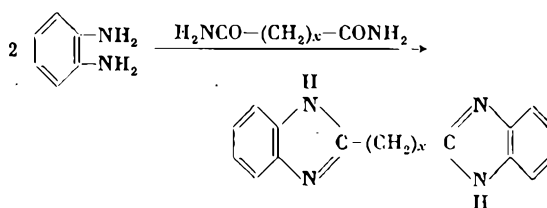
¹ Den gleichen Vortrag hielt der Referent am 16. November 1955 in der Chemischen Gesellschaft Zürich.

Diese Reaktion ist nicht auf FA beschränkt, sondern sie geht allgemein mit Säureamiden; so liefert z. B. der Umsatz von Harnsäure mit Acetamid das 8-Methylxanthin, wobei als Zwischenprodukt 4-Amino-5-acetamino-uracil isoliert werden kann. Damit ist auch der oben formulierte Mechanismus bewiesen.

Die Methodik läßt sich auch anwenden, um, ausgehend von *o*-Diaminen in 2-Stellung, substituierte Benzimidazole zu synthetisieren:



Im Gegensatz zu den Säureanhydriden ist auf diese Weise auch mit höheren Säureamiden bequem in 2-Stellung ein Säurerest einföhrbar. Bifunktionelle Säureamide föhren zu Dibenzimidazolen:



Die Umsetzung von Harnsäure mit Essigsäureanhydrid und Pyridin föhrt zu einem Triacetyl-diaminouracil, das bei der Verseifung über das Di- und Monoacetat schließlich in Di-

aminouracil übergeht. Mit Dimethylsulfat lassen sich diese Acetate auch methylieren.

Durch Kochen der unsubstituierten Acetate mit FA gelangt man zum Xanthin, während man in gleicher Art aus dem 1,3-Dimethyl-monoacetat Theophyllin und aus dem 3-Methyl-monoacetat das 3-Methylxanthin erhält; dieses kann dann durch Weitermethylierung in Theobromin übergeführt werden.

Leider lassen sich diese Synthesen technisch nicht durchführen, da Harnsäure nicht zu einem wirtschaftlich tragbaren Preis erhältlich ist.

Ins gleiche Reaktionsschema gehört eine Vereinfachung der Purinsynthese nach TRAUBE. Ausgehend von Harnstoff und Cyanessigestern gelangt man in zwei Stufen zum Xanthin, indem das 4-Aminouracil in einem Arbeitsgang in FA nitrosiert (Nitrit/HCOOH), reduziert (Dithionit), formyliert und zyklisiert (FA) wird. Diese Modifikation läßt sich allgemein anwenden; so ist aus 4-Amino-1,3-dimethyluracil in 85prozentiger Ausbeute Theophyllin erhalten worden.

Im Anschluß an diese Synthesen sind auch andere Reaktionen des FA untersucht worden. So liefern α -Oxy-, α -Halogen-, α -Amino- und unter reduzierenden Bedingungen auch α -Isonitroso-Ketone 4,5-substituierte Imidazole. Eine Vereinfachung dieser Methode besteht darin, daß man direkt von den Ketonen ausgehen kann, indem man sie in einem Arbeitsgang in FA bei 80°C halogeniert und dann durch Erwärmen auf 150°C den Ringschluß zum Imidazol durchführt.

Die Behandlung von Halogenverbindungen mit FA bei 150°C führt entweder zu Formiaten oder Formylaminen, und zwar findet bei Verbindungen mit leicht beweglichem Halogen (z. B. Tritylchlorid) Austausch gegen die Formylaminogruppe, sonst gegen die Formoxygruppe (z. B. Octylbromid) statt.

Präparativ interessant ist, daß die Umsetzung von α -Halogen-carbonsäureestern mit FA in Gegenwart von H₂O, Ni oder Urotropin zu den α -Oxycarbonsäureestern führt. Die Reaktion geht über die Stufe des Formiminoäther-hydrochlorids, was durch die analoge Umsetzung von Halogeniden mit Thioformamid gezeigt werden kann. Da man hier bei tieferen Temperaturen arbeitet, läßt sich der sonst instabile Iminothioäther isolieren. Mit α -Halogenestern erhält man in Gegenwart von H₂O die entsprechenden Mercaptane.

β -Halogenester polymerisieren mit FA bei der hohen Reaktionstemperatur zu Polyacrylestern; mit Thioformamid erfolgt dagegen Austausch des Halogens gegen -SH.

Bereits HANTZSCH hat festgestellt, daß bei der Umsetzung von α -Halogenketonen mit FA neben Imidazol bei tieferer Temperatur auch Oxazol entsteht. Der Reaktionsverlauf ist nun aufgeklärt worden, und er kann durch Säurezusatz so geleitet werden, daß man fast ausschließlich Oxazol erhält.

Die meisten Oxazole werden durch Kochen mit FA, eventuell im Autoklaven, glatt in Imidazole übergeführt.

Interessant ist, daß es gelungen ist, ausgehend von den beiden isomeren phenyl-alkyl-substituierten Oxazolen, zwei isomere Imidazole zu isolieren. Die Art der Isomerie ist noch nicht bekannt.

Aus 1,2-Diketonen entstehen mit FA in 60–70prozentiger Ausbeute 4,6-disubstituierte Pyrimidine.

Erhitzt man FA allein im Autoklaven auf 220°C (300 atü) während 8 Stunden, so liefert die Anarbeitung des Reaktionsgemisches zwei Produkte, das 6-Amino-4-Carboxamid des Pyrimidins und den Grundkohlenwasserstoff, das Purin.

Zurzeit werden Umsetzungen mit FA in der Gasphase untersucht.

O. STAMM

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Handbuch der Internationalen Kautschukindustrie. 2. Auflage. 564 Seiten. Verlag für Internationale Wirtschaftsliteratur GmbH, Zürich 1955. Gebunden Fr. 48.-. Gegenüber der im Jahre 1953 erschienenen ersten Auflage wurde die zweite beträchtlich erweitert. Druck und Ausstattung sind vorzüglich und die Eintragungen – soweit dies möglich war – auf den neuesten Stand gebracht worden, so daß das Handbuch als nützliches Nachschlagewerk empfohlen werden kann, wenn auch noch gewisse Lücken vorhanden sind. So fällt es auf, daß im Kapitel «Berufsverbände in der Schweiz» lediglich das 'Internationale Kautschukbüro' in Zürich, welches eine Filiale der 'Rubber Stichting' in Delft ist, erwähnt wird, währenddem der 'Verband Schweizerischer Gummi- und Thermoplastindustrieller', dem praktisch alle Kautschukfabrikanten unseres Landes angeschlossen sind, ungenannt bleibt. Eigenartigerweise fehlt nun aber unter dem Kapitel «Lehr- und Versuchsanstalten» die 'Rubber Stichting' in Delft. Letztere Eintragung wurde vielleicht etwas voreilig fallengelassen, nachdem bekanntlich der Aufhebungsbeschluß der indonesischen Regierung wieder rückgängig gemacht wurde. R. HERZOG

Lithium Aluminum Hydride in Organic Chemistry. Von V. M. MIĆOVIĆ und M. Y. MIHAILOVIĆ. Serbian Academy of Sciences, Monographs Vol. CCXXXVII, Section for Natural Sciences and Mathematics, No. 9. XI + 193 Seiten. Beograd 1955. Broschiert \$ 3.00. – Die englisch geschriebene Monographie mit einem Vorwort von H. I. SCHLESINGER behandelt einleitend in gedrängter Form die Herstellung und Eigenschaften von LiAlH₄, seine Umsetzungen mit anorganischen und metallorganischen Verbindungen, seine Verwendung zur Bestimmung von aktivem Wasserstoff und analoge komplexe Metallhydride. Anschließend werden kurz die experimentellen Voraussetzungen und in vierzehn Kapiteln an zahlreichen Beispielen die Einwirkung von LiAlH₄ auf organische Verbindungen besprochen. Die zweckmäßige und übersichtliche Unterteilung der Ausgangssubstanzen nach Körperklassen bzw. funktionellen Gruppen und das umfassende Sachregister erlauben eine rasche Orientierung. Die Literatur ist mit 1732 Originalarbeiten bis Oktober 1954 berücksichtigt. Die preiswerte Monographie verdient eine weite Verbreitung. E. HARDEGGER

Diffusion in Metallen. Platzwechselreaktionen. Von W. SEITZ unter Mitarbeit von TH. HEUMANN. Zweite, erweiterte Auflage. VI + 306 Seiten, mit 238 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 39.-. – Diffusion in Metallen ist für die chemische Technik von großer Bedeutung. Nicht nur die bei Hochdruckreaktionen zu berücksichtigende Durchlässigkeit von Metallen für verschiedene Gase ist dabei zu erwähnen. Wesentlich wichtiger sind vielmehr die durch Diffusion in Metallen bedingten Veränderungen von Werkstoffen der chemischen Technik. Zahlreiche solcher Vorgänge verlaufen im angestrebten Sinn, wie das Erzeugen von Schutzschichten aus Chrom, Nickel, Silicium und Aluminium auf Eisenmetallen, ferner die gut haftende Verbindung bei der Anfertigung plattierter Werkstoffe, ganz besonders aber die vielfältigen Methoden der Stahlbehandlung, wie Einsatzhärten, Nitrieren oder Homogenisierungsglühen. Auch für die Herstellung von Sintermetallen, etwa die von Hartmetallen, lassen sich aus den Diffusionsgesetzen wichtige Regeln herleiten. Auf Platzwechselreaktionen beruhende Ausscheidungsvorgänge können beim Härten von Legierungen erwünscht sein, sie vermögen jedoch z. B. die mechanischen Eigenschaften warmfester Werkstoffe ungünstig zu beeinflussen. Die Plastizität der Metalle ist ferner mit dem Platzwechselvermögen der Atome in Zusammenhang gebracht worden. Bei Oxydations- und Anlaufvorgängen treten die Atome aus dem metallischen Gitter in das Gitter des Anlaufproduktes über. Auch das Entstehen und Verschwinden von Phasen im Kristallgefüge der Legierungen beruht auf Platzwechselvorgängen. Der Praktiker sieht sich daher oft komplizierten Diffusionsproblemen gegenüber, die vorläufig nur empirisch gelöst werden können, zu deren Behandlung jedoch die theoretischen Kenntnisse erforderlich sind. – Das vorliegende Buch ist ein Beitrag zur Verbindung von Theorie und Praxis. Die Forschung über Diffusion in Metallen hat seit der 1939 erschienenen ersten Auflage große Fortschritte gemacht. Es ist daher zu begrüßen, daß die nunmehrige zweite Auflage in klarer Darstellung einen umfassenden Überblick über den gegenwärtigen Stand dieses Wissensgebietes gibt. Im Hinblick auf die Bedeutung der Diffusion in Metallen für Wissenschaft und Technik wird auch diese neue Auflage weite Verbreitung finden. L. PIATTI

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Exporte chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz zeigen für die Monate Oktober und November 1955 folgendes Resultat:

| Warengruppe | Oktober | Nov. | 1.1.-30.11. | 1.1.-30.11. |
|---|---------|--------|-------------|-------------|
| | 1955 | 1955 | 1954 | 1955 |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 37 863 | 40 371 | 389 195 | 415 309 |
| b) Chemikalien* | 13 208 | 13 705 | 117 394 | 140 512 |
| c) Farbwaren | 22 894 | 24 576 | 276 611 | 264 380 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 3 267 | 3 112 | 28 354 | 30 215 |
| Total | 77 232 | 81 764 | 811 554 | 850 416 |
| Zum Vergleich 1954 | 81 573 | 82 331 | | |

* ohne Zollpositionen 1084-7

Anfangs November haben in Bern im Rahmen der gemischten deutsch-schweizerischen Regierungskommission Wirtschaftsverhandlungen stattgefunden, die u. a. auch den Sektor Chemie, soweit die Einfuhr in Deutschland nicht bereits liberalisiert ist, berührten und zu befriedigenden Resultaten geführt haben. Die neuen Vereinbarungen tragen das Datum vom 16. November 1955.

Der neue Handelsvertrag mit Finnland vom 15. Oktober 1955 hat eine Anpassung an die derzeitige finnische Liberalisierung gebracht, indem nur noch für die nicht der autonomen Lizenzerteilung unterliegenden Waren bilaterale Vertragskontingente festgesetzt worden sind. Da Finnland nicht der O.E.C.F. angehört und daher an die in dieser Organisation geltenden Grundsätze des Liberalisierungskodexes nicht ge-

bunden ist, sind gewisse Sicherheitsmaßnahmen in den Vertrag eingebaut worden, die bei einer allfälligen Außerkräftsetzung der bisherigen finnischen Liberalisierung angerufen werden könnten. Neu ist ferner die Dezentralisierung des Zahlungsverkehrs mit diesem Lande und die Möglichkeit, den bilateralen Zahlungsverkehr zwischen den beiden Ländern teilweise über die Zahlungsunion auszugleichen.

Am 7. Oktober 1955 ist mit Ungarn ein Protokoll unterzeichnet worden, worin die Wiederinkraftsetzung der Warenlisten vereinbart wurde, die am 30. September 1954 abgelaufen waren und damals nicht verlängert werden konnten.

Im Verkehr mit Ägypten mußte kürzlich eine gewisse Änderung der bisherigen Abmachungen angenommen werden. Die Schweiz mußte sich nämlich verpflichten, in Ägypten nur noch Baumwolle zur ausschließlichen Verwendung in der Schweiz zu kaufen und den Reexport solcher unverarbeiteter Ware zu verhindern. Damit soll der Markt für ägyptische Baumwolle in Drittstaaten nicht gestört werden. Die Zahlungen für schweizerische Exporte können in ägyptischen Pfunden über schweizerische B-Konten, wie bis anhin, und ferner in Pfund Sterling erfolgen.

Die Ereignisse in Argentinien haben eine recht unübersichtliche Lage im Waren- und Zahlungsverkehr geschaffen. Es ist heute leider noch nicht feststellbar, ob die Schweiz künftighin ihre Lieferungen gegen Dollar-Zahlung bezahlt erhält oder ob die Abwicklung im Rahmen des Clearings erfolgt.

In letzter Zeit haben sich die schweizerischen Behörden und die Wirtschaftsverbände mit der Frage der Schaffung von Erleichterungen im gebundenen Zahlungsverkehr befaßt. Es wäre sehr zu begrüßen, wenn demnächst eine Vereinfachung in der Abwicklung des Verkehrs und vor allem des damit verbundenen Papierkrieges erreicht werden könnte.

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:

307974 (52). Salz aus Codecarboxylase und Acridin; leicht kristallisierbar.

National Research Development Corporation, London:

308567 (P 50) und 309339 (P 51). Pantothen säure-4'-phosphat. Kondensation eines Pantolacton-2-aralkyläthers mit β -Aluminbenzyl-ester, Umsetzung mit einem Diarylhalogenphosphonat, Abspaltung der Arylgruppen, der Ätheraralkylgruppe und des Benzylrests aus dem erhaltenen Diarylphosphat des Pantothen säureester-2'-aralkyläthers / Einwirkung eines Aryldihalogensphosphonats auf einen Aralkyläther der Pantothen säure in Gegenwart eines tertiären Amins, Abspaltung der Aralkyl- und der Arylgruppe aus dem gebildeten Aralkyläther des Pantothen säure-2',4'-arylphosphats und Verseifung.

Dr. A. Wander AG, Bern:

309030 (P 51). Vitamin D₂ (auch nicht kristallines) ergibt mit (Äthylenglykol)₁₀-monoricinolat eine in Wasser klar lösliche Komplexverbindung.

2. Hormone und verwandte Stoffe

a) Steroide

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

306507 (P 51). Chloramine der Steroidreihe. Einwirkung von N-Chlor-succinimid auf Steroidamine.

307807 (P 51). $\Delta^4,14$ -Pregnadien-ol-(21)-dion-(3,20)-acetat. Man kondensiert $\Delta^3,16$ -Pregnadien-ol-(3)-on-(20) mit einem Oxalsäure-ester, behandelt das erhaltene Enolsalz mit Jod, unterwirft den gebildeten 21-Jod-pregnadien-ol-(3)-on-(20)-oxalsäureester-(21) einer Säurespaltung, setzt mit Kaliumacetat um und oxydiert.

The Upjohn Company, Kalamazoo:

307805 (P 51). 11 α -Oxy-pregnan-3,20-dion. Katalytische Hydrierung von 11 α -Oxy-progesteron.

308135 (P 52). $\Delta^4,14\alpha$ -Oxy-androsten-3,17-dion. Oxydation von 14 α ,17 α ,21-Trioxo- Δ^4 -pregnen-3,20-dion.

308136 (P 52). 6-Oxy-11-keto-progesteron. Oxydation von 6,11 α -Dioxy-progesteron.

308137 (P 52). $\Delta^4,17\alpha$ -Oxy-pregnen-3,6,20-trion. Oxydation von $\Delta^4,6\beta,17\alpha$ -Dioxy-pregnen-3,20-dion.

308138 (P 52). $\Delta^4,8$ -Oxy-androsten-3,17-dion. Oxydation von $\Delta^4,8,17\alpha,21$ -Trioxo-pregnen-3,20-dion.

308139 (P 51). β -Cyclopentyl-propionat von 11-Desoxycorticosteron.

309032 (P 51). 17-(β -Cyclopentyl-propionyl)-östradiol; injizierbar. Einwirkung von β -Cyclopentyl-propionylchlorid auf Östradiol und Hydrolyse des gebildeten 3,17-Diesters.

b) Stoffe mit Nebennierenrindenhormon-Wirkung, welche nicht der Steroidreihe angehören

Merck & Co., Inc., Rahway:

309715 und 310074 (P 51). p-(4-Acetoxy-cyclohexyl)-benzyl- bzw. -phenyl-acetoxymethyl-ke-ton. Erhitzen von p-(4-Acetoxy-cyclohexyl)-

acetophenon mit Schwefel und Morpholin (WILLCERODT), alkalische Hydrolyse, Ansäuern, Reacetylierung, Behandlung der erhaltenen *p*-(4-Acetoxy-cyclohexyl)-phenyllessigsäure mit Thionylechlorid und sodann mit Diazomethan und Umsetzung des gebildeten Diazomethylketons mit Eisessig und Kaliumacetat / Umsetzung von (4-Acetoxy-cyclohexyl)-benzol mit Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ und Behandlung des erhaltenen Chloromethylketons mit Eisessig und Kaliumacetat.

308129 (P 51). 2-(*p*-Methoxy-benzyl)-1-oxoacetyl-cyclohexan. Man setzt Hexahydrophthalinsäureanhydrid in Gegenwart eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators mit Anisol um, wandelt die erhaltene 2-(*p*-Methoxy-benzoyl)-cyclohexan-1-carbonsäure durch Hochdruckhydrierung in die entsprechende Benzyl-Verbindung um, führt diese in das Säurechlorid und anschließend mit Diazomethan in das entsprechende Diazoketon über und hydrolysiert dieses.

3. Chemotherapeutika, Desinfektionsmittel

a) Antibiotika

Parke, Davis & Co., Detroit:

306375 (P 51). Chloramphenicol. Man kondensiert *p*-Nitrobenzaldehyd und Dichloracetamidacetaldehyd zum Aldol und reduziert die Oxo- zur Oxygruppe, wobei ein Gemisch aus der DL-threo- und der DL-erythro-Form erhalten wird.

Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára R. T., Ujpest:

307480 (P 50). Chloramphenicol. Man kondensiert threo-1-(*p*-Nitro-phenyl)-2-amino-1,3-propandiol mit Chloral und behandelt das Kondensationsprodukt in nichtsaurem Lösung mit einem Cyanid.

Bristol Laboratories Inc., Syracuse (USA):

307479 (P 51). Salz aus Penicillin und α,β -Diphenyl- β -oxy-N-methyl-äthylamin.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

307803 (P 51). Penicillinsalz von 2-Äthoxy-6,9-diamino-acridin.

307806 (P 51). Salz aus Penicillin und 1,1-Diphenyl-3-piperidino-propan.

American Home Products Corporation, New York:

308692 (53). Penicillinsalze von mono- oder disubstituierten Alkyldiaminen.

b) Derivate der Isonicotinsäure

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

307136 (52). Isonicotinsäurehydrazide, die in 2-Stellung des Pyridinringes durch eine Alkylgruppe und in 6-Stellung allenfalls durch Halogen substituiert sind; geringe Toxizität.

307804 (P 51). Isonicotinsäurethioamid. Umsetzung von Isonicotinsäurenitril mit Schwefelwasserstoff in einem Ammoniak enthaltenden Alkohol.

308143 (P 51). 2,2-Dialkyl-, -Dialkenyl-, -Diaryl- und -Diaralkyl-1-isonicotinyl-hydrazine. Aus disubstituierten Hydrazinen und Isonicotinsäurehalogeniden.

309035 (P 51). 2-Alkanoyl-, -Alkenoyl- und -Aroyl-1-isonicotinyl-hydrazine.

Chemische Fabrik Schweizerhall, Basel:

307798 (52). Salz aus *p*-Amino-salicylsäure und Isonicotinyl-hydrazin.

Ed. Geistlich Söhne AG, Wollhusen:

307812 (52). Verbindung aus *p*-Amino-salicylsäure und Isonicotinylhydrazin.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

309720 (P 51). Isonicotinsäure-benzaldehydhydraze, welche ausschließlich in *p*-Stellung des Benzolkernes durch chemotherapeutisch aktivierende Gruppen (Nitro-, Amino-, Carboxy-, Oxy- usw. -Gruppen) substituiert sind.

c) Derivate der *p*-Amino-salicylsäure

Rheinpreußen AG für Bergbau und Chemie, Homberg/Niederrhein:

308690, 309344-49 und **310076-78** (P 51). *p*-Alkylamino- und *p*-Alkoxyalkylamino-salicylsäuren. Einwirkung von Kohlensäure auf die N-substituierten *m*-Amino-phenole / Umsetzung von *p*-Amino-salicylsäure mit entsprechenden Aldehyden oder Ketonen und Hydrierung der entstandenen Alkyldenverbindungen / Kondensation von *p*-Amino-salicylsäure mit Alkyl- oder Alkoxyalkylhalogeniden.

309338 (P 51). Salze aus Aminosalicylsäure-alkaminestern und organischen Säuren (z. B. *p*-Amino-salicylsäure); Tuberkulosemittel, auch Lokalanästhetika.

d) Sulfonamide

Österreichische Stickstoffwerke AG, Linz an der Donau:

306787 (P 50). N_1 -(3,5-Dimethoxy-benzoyl)-sulfanilamid. Kondensation eines Arylesters der 3,5-Dimethoxy-benzoessäure mit einem Alkalisalz des Sulfanilamids.

308691 (P 51). In der Sulfonamidgruppe durch einen Pyrimidinrest substituierte Sulfanilamide. Umsetzung von Salzen des Sulfanilamids mit durch quaternäre Ammoniumsalzgruppen substituierten Pyrimidinderivaten.

Ed. Geistlich Söhne AG, Wollhusen:

309722 (52). Salz aus Phtalylsulfathiazol und 8-Oxychinolin; Magen-Darm-Chemotherapeutikum.

e) Weitere Chemotherapeutika und Desinfektionsmittel

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

306506 (P 51). Di-(*p*-amidino)-diazooaminobenzol; gegen Blutparasiten, wie Trypanosomen, Babesien, wirksam. Umsetzung von *p*-Amidino-phenyldiazoniumchlorid mit *p*-Aminobenzamidinhydrochlorid.

307133 (P 50). Guanylhydrazono-brenztraubenaldehyd-*p*-guanylphenylhydrazon; gegen Protozoen wirksam. Kondensation von Brenztraubenaldehyd-*p*-guanylphenylhydrazon mit Aminoguanidin.

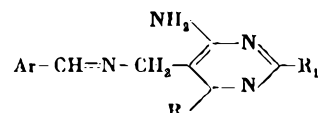
AG vormals B. Siegfried, Zofingen:

306508 (52). Δ^2 -Cyclopentenyl-essigsäurehydrazid; Tuberkulosemittel.

Gilag AG, Schaffhausen:

306509 (52). 2-Oxy- bzw. 2-Thio-4-amino-5-aminomethyl-pyrimidin (evtl. in 6-Stellung durch Alkyl substituiert) und die entsprechenden Äther bzw. Thioäther und Ester bzw. Thioester; Tuberkulosemittel. Reduktion der entsprechenden 5-Cyano- oder 5-Carbamido-Verbindungen.

309034 (52). SCHIFFSCHE Basen der Formel



worin R_1 Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest oder eine (gegebenenfalls substituierte) Oxy-, Amino- oder Mercaptogruppe, Ar ein Phenylradikal und R_2 Wasserstoff oder Alkyl bedeutet; Tuberkulosemittel. Umsetzung entsprechend substituierter 5-Aminomethylpyrimidine mit Benzaldehyden oder Benzalhalogeniden.

Hamol AG, Zürich:

306510 (52). N-Oxymethyl-methionin; bakterizide bzw. bakterio-statische Wirkung. Aus Methionin und Formaldehyd.

Ciba AG, Basel:

306648 (52). Quaternäre Ammoniumverbindung aus Dodceyl-di-(β -oxy-äthyl)-amin und Benzylchlorid; Desinfektionsmittel.

306796 (52). Quaternäre Ammoniumsalze aus tertiären Aminen mit einem höhermolekularen aliphatischen Rest und zwei niedrigen Oxyalkyl-Resten und Benzylhalogeniden; starke bakterizide und fungizide Wirkung.

Farmaceutici Italia S. A., Mailand:

308698 (P 51). Lauryläther des 2,4-Diguanidino-phenols; bakterientötender und -hemmender Stoff mit geringer Reizwirkung. Umsetzung von 2,4-Diamino-phenol-lauryläther mit Cyanamid.

Arvey Corporation, Chicago:

308892 (52). N-Äthylmercuri-1,2,3,6-tetrahydro-3,6-endomethylen-3,4,5,6,7,7-hexachlor-phthalimid; keimtötendes und fungizides Mittel. Man behandelt das Anlagerungsprodukt von Hexachlorcyclopentadien an Maleinsäure oder -anhydrid mit Ammoniak, bringt auf das gebildete Imid ein Metallhydroxyd zur Einwirkung und kondensiert das erhaltene N-Metallderivat des Imids mit einem Äthylmercurihalogenid.

Fidel González-Bárcena y Fonsdeviela, Madrid:

309027 (P 49). «Helicidin», gegen Keuchhusten wirksamer Stoff aus Heliciden.

Strong, Gobb & Co., Inc., Cleveland (USA):

309337 (P 51). Monoacetat von Hexylresorcin; Anthelminthikum.

4. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

a) Quaternäre Ammoniumverbindungen mit ganglienblockierender bzw. curareähnlicher Wirkung

Ciba AG, Basel:

307135 (52). Quaternäres Ammoniumsalz aus 1 Mol 3-Methyl-3-aza-pentyl-(1,5)-bis-pyrrolidin und 2 Mol Methyljodid; Ganglienblocker.

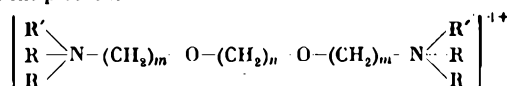
308126 (51). N, N, N', N', 3-Pentamethyl-N, N'-diäthyl-3-azapentyl-(1,5)-diammonium-dihydrogentartrat; Ganglienblocker. Umsetzung der entsprechenden Diammoniumhydroxyd-Verbindung mit D-Weinsäure.

May & Baker Ltd., Dagenham:

308127 (54). Pentamethylen-(1,5)-bis-(N-methyl-pyrrolidinium)-bitartrat; Ganglienblocker. Umsetzung des Salzes aus Pentamethylen-bis-(N-methyl-pyrrolidin) und 2,2'-Oxy-dinaphtyl-(1,1')-methan-3,3'-dicarbonsäure mit Weinsäure.

J. R. Geigy AG, Basel:

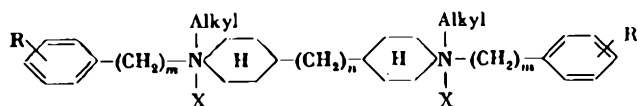
308688 (52). Diammoniumsalze, deren Kationen der folgenden Formel entsprechen:



worin $N \begin{array}{c} R \\ | \\ R \end{array}$ niedermolekulare Dialkylaminogruppen oder (allenfalls methylsubstituierte) Piperidino-, Pyrrolidino- oder Morpholino-gruppen, R' einen Alkylrest mit mindestens fünf C-Atomen und m und n ganze Zahlen bedeuten; beeinflussen den Muskeltonus, zum Teil curareähnliche Wirkung, zum Teil Antagonisten von D-Tubocurarin, auch Spasmolytika und Ganglienblocker.

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

309340 (P 51). Piperidiniumsalze der Formel



worin R einen negativen Substituenten (z. B. Nitro, Cyan usw.), m 1-3, n 2-8 und X ein Anion bedeutet; curareähnliche Wirkung.

Henri Morren, Brüssel:

309341 (P 52). 5,5'-Bis-trimethylammonium-dipentylätherdichlorid; bewirkt Muskeler schlaffung. Aus 5,5'-Dichlordipentyläther und Trimethylamin.

309342 (P 52). 1,2-Bis-(p-trimethylammoniummethoxy-phenyl)-3-methyl-butan-dijodid; bewirkt Muskeler schlaffung.

b) Anticholinergika

Sterling Drug Inc., New York:

306511 (P 51). α -Cycloalkyl- γ -methyl-valeriansäure-1-methyl-piperidyl-(3)-methyl-ester.

Merck & Co., Inc., Rahway:

307132 (P 50) und 309031 (P 51). 1-Phenyl-1-isopropyl-4-piperidino-butanol-2. Katalytische Hydrierung des entsprechenden Butanons / Quaternärisierung des Butanols mit Methylbromid.

Cilag AG, Schaffhausen:

307811 (52). Xanthen-9-carbonsäure-diäthylaminoäthylestermethobromid. Aus Xanthen-9-carbonsäurebromäthylester und Diäthylmethylamin.

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

309718 (52). N-(γ -Picoly)-N-alkyl-tropansäureamide; Spasmolytika mit Antiacetylcholinwirkung. Aus Tropansäurechlorid und entsprechenden disubstituierten Aminen.

c) Antihistaminika

The Wellcome Foundation Ltd., London:

308141 (P 51). 1-(4'-Methyl-phenyl)-1-(pyridyl-2'')-3-pyrrolidino-propen-(1). Wasserabspaltung aus dem entsprechenden Propanol-(1).

Bristol Laboratories Inc., New York:

308146 (P 49). Quaternäres Ammoniumsalz aus N,N-Dimethyl- β -(*o*-benzyl-phenoxy)-äthylamin und Methyljodid.

308147 (P 49). 2-(*o*-Benzyl-phenoxy-methyl)-imidazolin. Man setzt ein *o*-Benzyl-alkaliphenolat mit einem Halogenessigsäureäthylester um und behandelt mit Äthylendiamin.

d) Spasmolytika verschiedener Art

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

306789/90 (P 51). 5-Phenyl-5-äthyl-hexahydropyrimidin-4,6-dion. Umsetzung von Phenyl-äthylmalondiamid mit Ameisensäure / Reduktion eines Äthers des 2-Oxy-5-phenyl-5-äthyl-hexahydropyrimidin-4,6-dions.

Bristol Laboratories Inc., New York:

307790 (P 49). Quaternäres Ammoniumsalz aus γ -Dimethylamino- α,α -diphenyl-valerimid und Methyljodid; antispasmodische und mydriatische Wirkung.

Ciba AG, Basel:

307795 (52). 3-Phenyl-3-pyridyl-(2')-2,5-dioxopyrrolidin. Zyklisierung eines Mononitrils, Mononitrils, Nitrilamids oder des Dinitrils der 2-Phenyl-2-pyridyl-(2')-butan-1,4-disäure.

309336 (52). 3-Phenyl-3-pyridyl-(2')-2-oxo-piperidin. Reduktion von 2-Phenyl-2-pyridyl-pentan-1,5-disäure-mononitril-(5) oder seinen an der Carboxylgruppe abgewandelten Derivaten.

UPIIA Chemisch-Pharmazeutische Präparate GmbH, Hamburg:

308128 (P 51). Haltbare, klare wässrige Lösungen ergebende Komplexverbindung aus Kellin (2-Methyl-5,8-dimethoxy-furano-chromon) und Natriumsalicylat; löst Krampfzustände der glatten Muskulatur.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

308132 (P 51). In *o*-Stellung durch eine veresterte Carboxylgruppe und in *p'*-Stellung durch ein über ein O-Atom gebundenes aliphatisches Radikal, das einen stickstoffhaltigen Rest aliphatischen Charakters trägt, substituiertes Diphenylmethan, Benzophenon oder Benzylalcohol; zum Teil Spasmolytika vom Papaverintyp, Parasympathikolytika und Antihistaminika.

e) Lokalanästhetika

a) Carbonsäureanilide, Carbanilsäureester, Arylharnstoffe

Ed. Geislich Söhne AG, Wolhusen:

306505 (52). β -Diäthylamino-buttersäureanilid. Aus Crotonsäureanilid und Diäthylamin.

Cilag AG, Schaffhausen:

306512/3 und 307799 (52). 2-Halogen-6-methyl-anilide von basisch substituierten Fettsäuren.

306793 (52). Salz aus Fumarsäure und Pyrrolidinoessigsäure-2-chlor-6-methyl-anilid. Lokalanästhetikum.

J. R. Geigy AG, Basel:

306794 und 308133 (52). Harnstoffe, die an einem der beiden Stickstoffatome durch den 2,6-Dimethyl-phenyl- oder den 2,4,6-Trimethyl-phenyl-Rest und am andern durch eine Dialkylaminoalkyl-, Piperidinoalkyl-, Pyrrolidinoalkyl- oder Morpholinoalkyl-Gruppe und allenfalls außerdem durch einen niederen Alkylrest substituiert sind. Kondensation von entsprechenden N-Aryl-N'-halogenalkylharnstoffen mit sekundären Aminen bzw. von funktionellen Derivaten der Dimethyl- oder Trimethylphenylcarbaminsäure mit entsprechenden Diaminoalkanen.

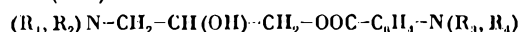
Aktiebolaget Bofors, Bofors:

309716/7 (P 51). Carbanilsäureester von Dialkylamino-, Piperidino- und Pyrrolidino-alkanolen, welche in den beiden *o*-Stellungen des Benzolkerns und allenfalls außerdem in der *p*-Stellung durch Alkyl oder Alkoxy substituiert sind. Aus den entsprechenden aromatischen Aminen und basisch substituierten Halogenameisensäureestern bzw. aus den entsprechenden Arylisocyanaten und Aminoalkanolen.

β) Aminobenzoesäure-alkaminester

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

306789 (P 50). Ester der Formel



worin R₁ und R₂ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl oder Arylalkyl oder mit N zusammen den Rest eines heterozyklischen Ring-

systems und R₂ Wasserstoff oder wie R₁ Alkyl oder Alkoxyalkyl bedeuten.

Rheinpreußen AG für Bergbau und Chemie, Homburg/Niederrhein:

307134, 308140 und 308694-7 (P 41). *p*-Alkylamino- und *p*-Alkoxyalkylamino-salicylsäure-alkaminester. Veresterung der freien Säure / Umsetzung der *p*-Amino-Ester mit Alkylhalogeniden / Umsetzung der *p*-Amino-Ester mit entsprechenden Aldehyden oder Ketonen und Reduktion der erhaltenen Alkylidenverbindungen / Reduktion von *p*-Nitro-salicylsäure-halogenalkylestern zu den Amino-Estern und Kondensation mit Alkylaminen.

Dr. A. Wander AG, Bern:

307484 und 308379 (52). *p*-Amino- bzw. *p*-Alkylaminosalicylsäure-dialkylaminoalkylester. Umsetzung der freien Säure mit einem Salz eines Dialkylaminoalkylhalogenids in Gegenwart eines Alkali-carbonats in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel.

f) Weitere auf das Nervensystem wirkende Mittel

Parke, Davis & Co., Detroit:

306729 (P 52). α -(*o*-Chlor-phenyl)- α -methyl-succinimid; Anti-epileptikum («petit mal»). Aus der entsprechend substituierten Bernsteinsäure oder ihrem Anhydrid und Ammoniak.

Ciba AG, Basel:

307794 (52). 1-Methyl-4-(3',4'-dimethoxy-phenyl)-pyridyl-(4)-äthylketon; Morphin-Antagonist. Man setzt ein Säurederivat der 1-Methyl-(3',4'-dimethoxyphenyl)-piperidin-4-carbonsäure in Form eines quaternären Derivates mit einer Äthyl-Metall-Verbindung um, hydrolysiert und dequaternisiert.

307796 (52). Quaternäres Salz aus 1-Methyl-6-(*N*-methyl-carbamoyloxy)-indolin und Methylbromid; wirkt ähnlich wie Physostigmin.

307797 (52). *N*-Methyl-carbaminsäureester des Äthynyl-äthyl-methyl-carbinols; sedative und narkotische Wirkung. Aus Methyl-isocyanat und dem genannten Carbinol.

Moses Juda Lewenstein, Kew Gardens (USA):

307791 (51). Doppelsalze aus einem Opiumalkaloid und Homatropin einerseits und einer zweibasischen Säure andererseits.

307801 (P 51). 14-Oxy-dihydromorphinon; wirkt stark schmerzstillend. Entmethylierung von 14-Oxydihydrocodeinon.

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

308134 (52). (+) und (-)-3-Oxy-*N*-methyl-morphinan. Man zerlegt racemisches 1-(*p*-Methoxy-benzyl)-2-methyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-isochinolin mit Hilfe einer optisch aktiven Säure in die Antipoden, zyklisiert dieselben und isoliert die Morphinane über die Tartrate.

J. R. Geigy AG, Basel:

308145 (53). 1,2-Diphenyl-3,5-dioxo-4-*n*-butylpyrazolidin. Man kondensiert 1,2-Diphenyl-3,5-dioxopyrazolidin mit Crotonaldehyd und hydriert das gebildete Butenylidenderivat.

5. Auf die Kreislauforgane und das Blut wirkende Mittel

a) Blutgerinnungshemmende Coumarinderivate

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

307800 (52). 3-(Aryl-alkyl-methyl)-4-oxy-coumarin. Man setzt ein 3-Acyl-4-oxy-coumarin mit einer Verbindung der Formel R-X um (worin R einen Arylrest, falls der 3-ständige Substituent ein aliphatischer Säurerest ist, bzw. einen Alkylrest, falls der 3-ständige Substituent ein aromatischer Säurerest ist, und X Li- oder Mg-Halogen bedeutet), spaltet aus dem Reaktionsprodukt Wasser ab und hydriert die dabei gebildete Doppelbindung.

307809/10 (52). 3-(α -Alkyl-*p*-chlor-benzyl)-4-oxy-coumarin. Einwirkung von *p*-Chlor-phenylmagnesiumjodid auf 4-Oxy-coumarinyl-(3)-alkyl-ketone, Abspaltung von Wasser und Hydrierung der entstandenen Doppelbindung / Kondensation eines (α -Alkyl-*p*-chlor-benzyl)-malonsäure-alkylesters mit einem Acetylsalicylsäurehalogenid, Behandlung des erhaltenen 1-(*o*-Acetoxy-benzoyl)-1-(α -alkyl-*p*-chlor-benzyl)-malonsäureesters mit einem Alkalialkoholat (Ring-schluß, Versäufung und Decarboxylierung).

Spofa, Prag:

308693 (P 49). 3-[Coumarin-(3',4' : 3',2')-5'-äthylfuranyl-(4')]-4-propionyloxy-coumarin. Umsetzung von Bis-(4-oxy-coumarinyl-3)-essigsäure mit Propionsäureanhydrid.

J. R. Geigy AG, Basel:

309036 (52). Alkylester der Bis-(4-oxy-coumarinyl-3)-essigsäure. Kondensation eines entsprechenden Dialkoxyessigsäurealkylesters mit 4-Oxy-coumarin in einer hochkonzentrierten aliphatischen Carbon-säure.

b) Blutdrucksenkende Mittel

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

307482 (P 51). *N,S*-Diacetyl-cysteamin; blutdrucksenkend. Aus *N*-Acetyl-cysteamin und Keten.

Ciba AG, Basel:

307793 (52). 1-Hydrazino-4-methyl-phthalazin. Umsetzung von 1-Amino-4-methyl-phthalazin mit Hydrazin.

307808 (52). 3,6-Dihydrazino-pyridazin. Aus 3,6-Dimercapto-pyridazin und Hydrazin.

308378 (52). 1-Hydrazino-phthalazin. Umsetzung eines stickstoffhaltigen funktionellen Derivates der Benzoesäure (Nitril, Amidin usw.), das in *o*-Stellung durch eine Formylgruppe substituiert ist, oder eines entsprechenden Acetals, Thioacetals, Enolats oder Di-acylats mit Hydrazin.

c) Herzmittel

International Minerals & Chemical Corporation, Chicago:

307792 (P 50). α -Guanidyl fettsäuren. Umsetzung von Guanidinsalzen mit Halogenfettsäuren in Gegenwart von Alkalihydroxyd.

Sundoz AG, Basel:

307802 (52). Beim Erhitzen des bekannten Acetyldigitoxins (Acetyldigitoxin- β) in organischer Lösung bei pH 5 bis 8 erfolgt Umlagerung zu einem bisher unbekanntem Acetyldigitoxin- α .

Pharmika Trust, Vaduz:

309714 (51). Nichtdigitaloide, herz- und gefäßwirksame Glykoside (Substitutionsprodukte von 1,3-Diphenyl-propan-1,2-diol-3-on) aus Weißdorn.

6. Quecksilberhaltige Diuretika

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

308142 (P 51). 4-Acylamino-1-[*N*-(3'-oxymercuri-2'-oxy- bzw. -alkoxy-propyl-1')-carbamido]-2-phenoxycarbonsäuren. Man setzt 4-Acylamino-salicylsäureester mit Allylamin um, veräthert die 2-ständige Oxygruppe des erhaltenen Allylamids mit einer Halogen-carbonsäure und bringt ein Quecksilbersalz und Wasser bzw. einen Alkohol zur Einwirkung.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

306683 (P 49). Diuretisch wirksame Quecksilberverbindungen aus Monoamiden gesättigter aliphatischer Di- oder Polycarbonsäuren, die in der Amidgruppe durch einen oder zwei Olefinreste substituiert sind, Salzen des zweiwertigen Quecksilbers und Oxyverbindungen.

Ciba AG, Basel:

309719 (P 51). *S*-[5,6-Bis-(1',2'-dioxy-äthyl)-*p*-dioxanyl-(2)-methylmercuri]-1-thiosorbit und *S*-[5-(1',2',3'-Trioxy-propyl)-6-oxy-methyl-*p*-dioxanyl-(2)-methyl-mercuri]-1-thiosorbit; Diuretika. Aus Thiosorbit und den entsprechend substituierten 2-Acetoxymercuri-methyl-*p*-dioxanen.

7. Verschiedenes

Dr. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen am Rhein:

306504 (51). Pyridin-4-aldehyd-monohydrat; wirkt hyperämisierend. Aus Pyridin-4-aldehyd und Wasser.

Aktiebolaget Ferrosan, Malmö:

307481 (50). Triphenylmethanderivate, in denen wenigstens einer der aromatischen Kerne eine Oxy- sowie eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe enthält; setzen die Permeabilität des Bindegewebes herab und sind infolgedessen insbesondere bei Virusinfektionen wirksam.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

308130 (P 51). Oxyphenylserine. Kondensation von Oxybenzaldehyden mit Glykokoll in Gegenwart von Alkalihydroxyden unter intermediärem Schutz der Oxygruppe durch Benzylisierung.

Galactina & Biomalz AG, Belp:

308144 (52). Undecylensäure-phenolester.

Dr. Heinrich Sprung, München:

309028 (P 48). Wirkstoff gegen Leber-, Gallen- und Darmerkrankungen aus *Bacillus subtilis* var. *indolus*.

W. HEMMELER

Anwendung neuerer Methoden in der Verfahrenstechnik von Zwischenprodukten und Farbstoffen

Von Dr. E. STÖCKLIN, Dr. L. VALPIANA und PD Dr. H. ZOLLINGER

Aus den Laboratorien des Farbendepartementes der Ciba Aktiengesellschaft, Basel

1. Einleitung

Betrachten wir die historische Entwicklung verschiedener Gebiete der chemischen Technologie, so werden wir bei allen im wesentlichen ähnliche Phasen erkennen können. Ihre Reihenfolge ist mit wenigen Ausnahmen die gleiche, Unterschiede sind lediglich in der Dauer der einzelnen Phasen bei den verschiedenen Gebieten festzustellen. Nehmen wir als Beispiel die Technologie der organischen Farbstoffe! Die erste Periode begann mit der Entdeckung des ersten künstlichen Farbstoffes 1856 durch W. PERKIN. Die folgenden Jahrzehnte standen völlig im Zeichen der Neuentdeckungen einzelner und ganzer Klassen von Farbstoffen sowie der Synthesversuche wichtiger Naturfarbstoffe (Alizarin, Indigo). Auf einigen bereits ausgebauten Gebieten begann sich in den neunziger Jahren die nächste Phase abzuzeichnen: Von wichtigen Handelsfarbstoffen erloschen die Patente, die Erfinder gingen ihrer Monopolrechte verlustig und waren gezwungen, ihre Originalprodukte durch solche mit verbesserten Eigenschaften zu ersetzen. Diese Entwicklung dauert heute noch an, allerdings in weniger stürmischer Weise. An prinzipiell neuen Farbstoffklassen sind dagegen in den letzten Jahrzehnten nur noch wenige gefunden worden (z. B. Phthalocyanine, optische Bleichmittel). Der außenstehende Chemiker erhält deshalb häufig den Eindruck, als ob ein solches Gebiet der Technologie, das die Entdecker- und die Ausbauphase bereits hinter sich hat, «abgegrast» und insbesondere in wissenschaftlicher Hinsicht nicht mehr interessant sei.

Unsere Ausführungen sollen zeigen, daß mit diesen beiden Phasen die chemisch-wissenschaftliche Entwicklung eines Gebietes der Technologie nicht abgeschlossen ist. Das läßt sich speziell an der Chemie der Farbstoffe sehr gut beweisen. Beim mengen- und wertmäßig überwiegenden Teil der heute produzierten Farbstoffe handelt es sich um Produkte, die nicht mehr unter Patentschutz stehen. Sie können auch kaum durch solche Verbindungen ersetzt werden, die bei gleichen Herstellungskosten den Vorteil besserer Echtheiten oder vereinfachter Applikationsmethoden aufweisen. Chemisch identische Farbstoffe werden von mehreren Firmen in den Handel gebracht. Die Konkurrenzfähigkeit eines solchen Produktes hängt deshalb offenbar nur noch von kaufmännischen Faktoren ab. Von diesen ist zweifellos der Preis der wichtigste.

Hier beginnt die dritte Phase für den Chemiker: Sein Ziel ist die Bearbeitung der Herstellungsverfahren, um die Fabrikation einfacher, rationeller und rascher zu gestalten. Das ist zwar vor fünfzig und mehr Jahren auch schon gemacht worden, doch in rein empirischer Weise. Heute jedoch lassen sich die Erkenntnisse, die auf rein wissenschaftlichem Gebiet gesammelt wurden, in vielen Fällen erfolgreich auf technologische Probleme anwenden. So ist es – im Gegensatz zu einer häufig vertretenen Meinung – heute ohne weiteres möglich, daß der Industriechemiker nicht nur bei der Synthese neuer Stoffe, sondern auch bei der Bearbeitung an sich altbekannter Reaktionen interessante, wissenschaftlich vollwertige Probleme, die die Anwendung modernster Forschungsergebnisse erfordern, finden kann. Dies setzt für den Technologen allerdings Interesse, Eignung, Kenntnisse der Literatur und Methoden sowohl der theoretischen als auch der physikalischen Chemie voraus.

Im folgenden soll an einigen Beispielen gezeigt werden, daß die Beherrschung der rein chemischen Grundlagen wertvolle Direktiven für Verfahrensausarbeitung und -durchführung in der Fabrikation der Farbstoffe und Zwischenprodukte geben kann. Neben den Prinzipien der klassischen organischen Chemie denken wir dabei vor allem an die Methoden der physikalisch-organischen Chemie, worunter wir – im Sinne von L. P. HAMMETT – die Anwendung von Erkenntnissen der physikalischen Chemie auf spezifisch organisch-chemische Probleme, also z. B. Gleichgewichte, Kinetik, Thermodynamik, in Kombination mit Ergebnissen der theoretisch-organischen Chemie (Reaktionsmechanismen, Einfluß von Substituenten u. ä.) verstehen. Trotzdem wir im folgenden vorwiegend auf Beispiele eingehen, welche diese Seite der Verfahrenstechnik beleuchten, so möchten wir – um Mißverständnissen vorzubeugen – ausdrücklich betonen, daß diese physikalisch-chemischen Methoden die gründliche Beherrschung der präparativen organischen und der analytischen Chemie keinesfalls ersetzen, sondern nur ergänzen können.

2. Die Rolle der Reaktionsgeschwindigkeit

Eines der wichtigsten Grundprobleme der Technologie ist die Erhöhung einer Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei ist der naheliegende Fall, daß eine Reaktion stunden-

oder tagelang dauert und aus betriebsökonomischen Gründen beschleunigt werden sollte, nicht einmal so wichtig. Es gibt sehr viele Fälle, bei denen es sich darum handelt, Reaktionen, die unter den Betriebsbedingungen Halbwertszeiten von wenigen Minuten oder gar Sekunden haben, noch rascher durchführen zu können.

Dadurch ist unter Umständen eine *Ausbeutesteigerung* möglich. Die Ausbeute irgendeiner Reaktion wird nämlich durch zwei Faktoren bestimmt: einerseits Verluste bei Abscheidungs- und Aufarbeitungsoperationen (Extraktion, Aussalzen, Filtration usw.), andererseits aber durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Hauptreaktion zur Summe der (unerwünschten) Nebenreaktionen. Bei technisch-chemischen Prozessen handelt es sich fast immer um ein sogenanntes System von *Simultanreaktionen*. Im einfachsten Fall – gleiche Ordnung aller simultan verlaufenden Reaktionen in bezug auf alle nicht in großem Überschuß vorhandenen Reaktionspartner – wird die Ausbeute (abgesehen von den erwähnten sekundären Verlusten) durch das Geschwindigkeitskonstantenverhältnis bestimmt:

$$\text{Ausbeute in \%} = \frac{100 \cdot k_H}{k_H + \sum_N k_N} \quad (1)$$

k_H : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hauptreaktion

k_N : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von Nebenreaktionen

Beschleunigung der Hauptreaktion ohne gleichzeitige Erhöhung der Geschwindigkeit von Nebenreaktionen führt stets zu einer Ausbeute-Erhöhung*.

Wie kann nun eine solche spezifische Beeinflussung der Hauptreaktion erreicht werden? Eine Temperatursteigerung kommt selten in Frage, da die Nebenreaktionsgeschwindigkeiten meist eine ähnliche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Dem Mittel der Erhöhung der (stöchiometrischen!) Konzentration der Ausgangsstoffe sind meist Grenzen durch die Löslichkeit u. a. gesetzt. Ein speziell für das wichtigste Reaktionsmedium – Wasser – oft entscheidender Faktor wird häufig noch zu wenig beachtet: die Ausnützung von Gleichgewichten, besonders Säure-Basen-Gleichgewichten, die der eigentlichen Reaktion vorgelagert sind. Dies setzt genauere Kenntnisse über die Vorgänge des Gesamtprozesses voraus. Der Mechanismus läßt sich durch verschiedene Methoden bestimmen; in vielen Fällen läßt er sich aber auch mit Hilfe der theoretischen organischen Chemie mit großer Wahrscheinlichkeit ableiten.

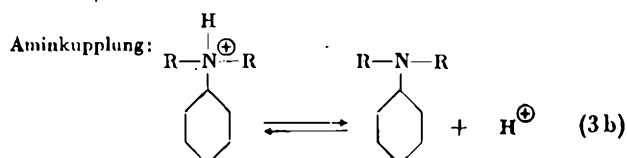
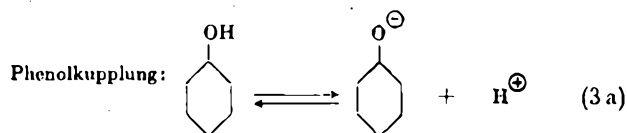
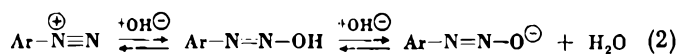
Als Beispiel aus der Farbstoffchemie sei die *Abhängigkeit der Azokupplung von der Wasserstoffionenkonzentration* des Mediums erwähnt. Seit vielen Jahrzehnten weiß der Azochemiker aus Erfahrung, daß man z. B. ein Naphtolderivat in alkalischer, ein Amin, z. B. Dimethylanilin, dagegen in saurer Lösung kuppelt. Die

* Wenn Haupt- und Nebenreaktion nicht gleicher Ordnung sind, so gilt dies prinzipiell ebenfalls. Die mathematische Formulierung ist allerdings bedeutend komplizierter als (1).

Ursache dieser Erscheinung war aber unbekannt*, ebenso waren Ausnahmen dieser Regel unverständlich.

Die seit 1930 von mehreren Arbeitskreisen bearbeitete Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Azokupplung vermochte nicht nur diese alten Regeln auf ihre Grundlagen zurückzuführen, sondern sie im Interesse der Verfahrenstechnik dieser Reaktionen auch zu verfeinern.

Das Grundproblem der Arbeiten über den Kupplungsmechanismus bestand darin, festzustellen, welche Partikelarten (Ionen oder Moleküle) der beiden Partner in die eigentliche (geschwindigkeitsbestimmende) Substitutionsreaktionsstufe eintreten. In exakter Weise, d. h. mit Hilfe quantitativ messender Methoden, ward dies durch Anwendung kinetischer Verfahren möglich. CONANT und PETERSON¹ hatten schon 1930 festgestellt, daß die Kupplungsgeschwindigkeit von Naphtolsulfonsäuren bei Erhöhung der Alkalinität um eine pH-Einheit zehnmal rascher wird. Daraus schlossen sie mit Recht auf ein der eigentlichen Kupplungsreaktion vorgelagertes Gleichgewicht eines Partners. Nun sind aber beide Reaktionskomponenten Bestandteile von Säure-Basen-Gleichgewichten, wie (2), (3a) und (3b) zeigen.



Unter den verschiedenen möglichen Kombinationen von Reaktionspartnern kann man dadurch entscheiden, daß man die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der effektiven Konzentration der einzelnen Gleichgewichtsformen untersucht. Das wurde erstmals von WISTAR und BARTLETT² bei der Aminkupplung durchgeführt: Die Kupplungsgeschwindigkeit erwies sich als proportional zur Konzentration des freienamins und nicht derjenigen des Ammoniumions. In analoger Weise konnten PÜTTER³ das Phenolat-Ion, WITWER und ZOLLINGER⁴ das Diazonium-Ion als reagierende Partikel sicherstellen. Ein auf einer andern kinetischen Methode beruhender Beweis für das Diazonium-Ion als Reaktionspartner läßt sich durch Auswertung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ionenstärke des Mediums ge-

* Abgesehen von spekulativen Erklärungen von verschiedener Seite.

¹ J. B. CONANT und W. D. PETERSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 52 (1930) 1220.

² R. WISTAR und P. D. BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 413.

³ R. PÜTTER, *Angew. Chem.* 63 (1951) 188.

⁴ C. WITWER und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1954.

ben⁵. Auf technologische Anwendungen letzterer Untersuchungen wird weiter unten noch eingegangen.

Aus diesen rein wissenschaftlichen Arbeiten läßt sich eine einfache Folgerung ziehen, die für den Azotechnologen von größter praktischer Bedeutung ist: *Kupplungsreaktionen sind in einem solchen Medium durchzuführen, in dem die Gleichgewichte (2) und (3a) bzw. (3b) möglichst stark auf der Seite des Diazonium-Ions, des Phenolat-Ions und des freien Amins liegen.*

Kuppeln wir beispielsweise ein einfaches Diazobenzolderivat mit einer Naphtholsulfosäure, deren Dissoziation der OH-Gruppe unter den Mediumsbedingungen der Kupplungsreaktion (Ionenstärke, Temperatur usw.) einen pK -Wert von 9,0 hat, so kann mit Sicherheit vorausgesagt werden, daß im pH -Gebiet unter 8,0 bei Erhöhung der Alkalinität um eine pH -Einheit die Reaktionsgeschwindigkeit um das Zehnfache steigen wird. Oberhalb pH 10 dagegen wird die Kupplungsgeschwindigkeit praktisch unabhängig von der OH-Ionenkonzentration sein. Diese Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit beruht auf ihrer Abhängigkeit vom vorgelagerten Gleichgewicht des Naphthols: Im alkalischen Gebiet ($pH > 10$) liegt die Kupplungskomponente praktisch vollständig als Naphtolat-Ion vor, in saurem Medium jedoch liegt das Gleichgewicht (2) auf der linken Seite; nur Bruchteile der stöchiometrischen Konzentration an Naphtol sind in der reaktiven Form des Naphtolat-Ions.

Kuppeln wir in sehr stark alkalischem Gebiet, so beobachtet man ein rapides Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit. Hier liegt die Naphtholsulfosäure wohl in optimaler Konzentration als Naphtolat-Ion vor; ungünstig sind jedoch die Verhältnisse für die Diazokomponente. Während das Diazogleichgewicht sauer und bis in mittelstark alkalische Gebiete praktisch vollständig auf der Seite des Diazonium-Ions liegt, geht es bei hohen pH -Werten direkt in das Diazotat-Ion über. WITTEW⁷ und ZOLLINGER⁴ haben gezeigt, daß das Diazohydroxyd kein stabiles Puffergebiet hat und deshalb eine Verbindung ist, die in wässrigem Medium gar nicht in nennenswerter Konzentration existieren kann. Derartige merkwürdige und in wissenschaftlicher Hinsicht sehr interessante Säure-Basen-Gleichgewichte mit metastabiler Zwischenstufe sind erstmals von G. SCHWARZENBACH⁶ auf dem Gebiet der Indikatoren erkannt und aufgeklärt worden. In unserem Fall ist dies bemerkenswert, weil seit vielen Jahrzehnten eine große Zahl von Autoren das Diazohydroxyd als existenzfähige Verbindung betrachteten. Der erwähnte direkte Übergang Diazonium-Ion : Diazotat-Ion hat kinetisch zur Folge, daß in stark alkalischem Gebiet die Kupplungsgeschwindigkeit nicht um das Zehnfache, sondern das Hundertfache pro pH -Einheit abnimmt.

Zusammenfassend sind diese Beziehungen zwischen Azidität des Mediums einerseits, Kupplungsgeschwindigkeit

und effektiver Konzentration der reagierenden Partikeln andererseits in den Abb. 1 und 2 schematisch dargestellt.

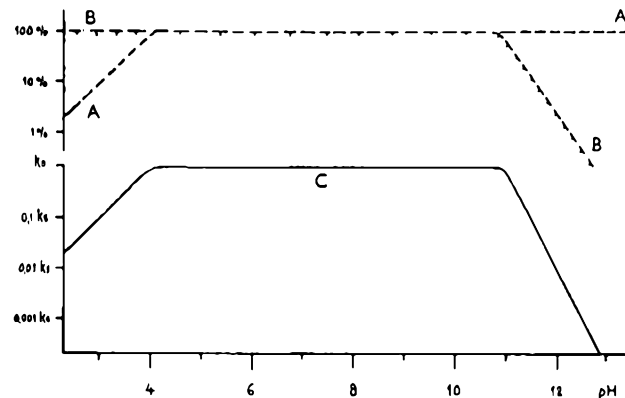


Abb. 1. Einfluß der Azidität des Mediums auf die Azokupplung von Aminen*. Oben: Abhängigkeit der Konzentration des freien Amins (Λ) bzw. des Diazonium-Ions (B) vom pH . Unten: Abhängigkeit der Kupplungsgeschwindigkeit vom pH (C)

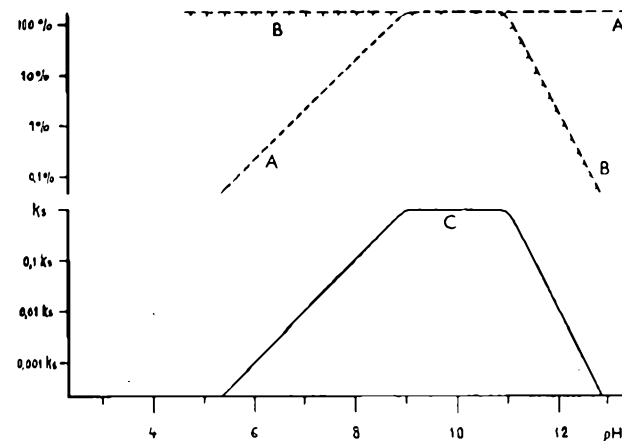


Abb. 2. Einfluß der Azidität des Mediums auf die Azokupplung von Phenolen*. Oben: Abhängigkeit der Konzentration des Phenolat-Ions bzw. des Diazonium-Ions (B) vom pH . Unten: Abhängigkeit der Kupplungsgeschwindigkeit vom pH (C)

Das Verhalten von Komponenten, die je nach pH in verschiedenen Stellungen kuppelbar sind (z. B. die technisch wichtigen Aminonaphtholsulfosäuren), läßt sich auf der gleichen Grundlage leicht erklären⁷.

Der Azotechnologe wird deshalb in der Praxis für seine Kupplungen ein pH -Gebiet aussuchen, das eine optimale Geschwindigkeit gewährleistet. Dieses Gebiet läßt sich bei Kenntnis der Konstanten der vorgelagerten Gleichgewichte (2), (3a) und (3b) leicht feststellen. Für die Kupplungen wird man nur dann von diesem optimalen Bereich abweichen, wenn in diesem pH -Gebiet die wichtigste Nebenreaktion – die Diazozersetzung – sehr rasch ist.

* Man beachte, daß in den Abb. 1 und 2 auf den Ordinaten die Konzentrationen der reagierenden Formen der beiden Komponenten in Prozenten der stöchiometrischen Konzentrationen bzw. die Kupplungsgeschwindigkeitskonstanten k_s (= auf stöchiometrische Konzentrationen bezogene Konstante) aufgetragen wurde. Alle diese Größen sind im logarithmischen Maßstabe angeführt.

⁷ Vgl. H. ZOLLINGER und C. WITTEW, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 1209; H. ZOLLINGER, *Chem. Rev.* 51 (1952) 347.

⁶ H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1723.

⁵ G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 26 (1943) 420.

3. Beeinflussung des Geschwindigkeitsverhältnisses von Haupt- und Nebenreaktionen durch Kochsalzzugabe

Bei einigen technischen Prozessen in wässrigem Medium wird vor Beginn der Reaktion Kochsalz zugegeben. Dies ist nicht ohne weiteres verständlich, da weder Natrium- noch Chlorid-Ionen für die eigentliche Reaktion nötig sind und Kochsalz keine Pufferwirkung hat. Würde es sich um einen einfachen Aussalzvorgang des Endproduktes handeln, so könnte man ja wie üblich ebensogut nach der Reaktion Salz beifügen.

Die Wirkung des Salzes während der eigentlichen Reaktion kann auf verschiedenen chemischen Grundlagen beruhen. Im folgenden sind zwei Beispiele erwähnt, bei denen das Geschwindigkeitsverhältnis von Haupt- und Nebenreaktion und damit die Ausbeute durch Salz beeinflusst werden kann.

Zunächst nochmals eine Untersuchung über die Azokupplungsgeschwindigkeit, die durch Zusatz von neutralen Salzen in manchen Fällen beeinflusst werden kann: Die Grundlage dieses Phänomens beruht auf der Elektrolyththeorie von DEBYE und HÜCKEL⁸, die von BRÖNSTED⁹ auf die Kinetik angewendet wurde. Demnach sind in den kinetischen Gleichungen eigentlich nicht Konzentrationen, sondern Aktivitäten einzusetzen*. Die Aktivität eines Ions hängt ab von der Konzentration, von seiner Ladung und außerdem von der sogenannten Ionenstärke des Mediums. Das ist eine Größe, die die Summe der Konzentrationen aller Ionen, die im Reaktionsmilieu vorhanden sind, und außerdem deren Ladung berücksichtigt. Durch Zugabe von Kochsalz wird also die Ionenstärke des Mediums erhöht. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion wird nach BRÖNSTED durch die Gleichung (4) erfasst.

$$\log k_I = \log k_0 + \frac{2 Z_A Z_B \alpha \sqrt{I}}{1 + \beta \sqrt{I}} \quad (4)$$

k_I = Geschwindigkeitskonstante bei der Ionenstärke I
 k_0 = Geschwindigkeitskonstante bei der Ionenstärke 0
 Z_A, Z_B = Ladungen der miteinander reagierenden Teilchen A und B
 α, β = Konstanten mit positivem Vorzeichen

Daraus geht hervor, daß eine Reaktion, bei der ein (oder beide) Partner ungeladen ist (Z_A oder/und $Z_B = 0$), kinetisch durch Veränderung der Ionenstärke nicht verändert wird. Eine Reaktion zwischen zwei Kationen oder zwei Anionen wird durch Salzzugabe beschleunigt, eine solche zwischen ungleichartig geladenen Ionen verlangsamt (sogenannter positiver bzw. negativer primärer Salzeffekt). Beispiele aus der Azochemie für diese

* Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei erwähnt, daß ein direkter Ersatz von Konzentrationen durch Aktivitäten in kinetischen Gleichungen falsch ist. Für die Grundlagen der BRÖNSTEDSchen Beziehung (4), in der die Aktivitäten berücksichtigt sind, muß auf die Spezialliteratur verwiesen werden.

⁸ P. DEBYE und F. HÜCKEL, *Physik. Z.* 24 (1923) 185, 305.

⁹ J. N. BRÖNSTED, *Z. physik. Chem.* 102 (1922) 169, 115 (1925) 337; *Chem. Rev.* 5 (1928) 265.

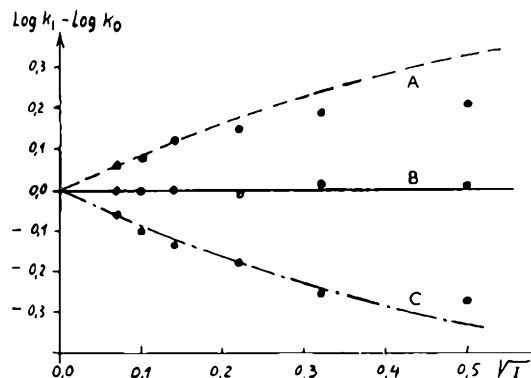


Abb. 3. Salzeffekte von 2,6-Naphtylaminsulfosäure-Kupplungen

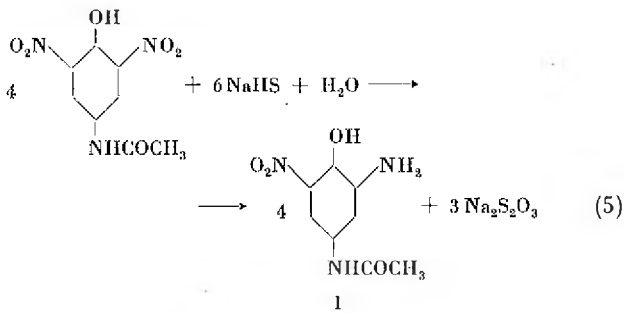
| | | |
|-------------------------------------|------------|------------|
| A: 4-Diazotoluol | $Z_A = -1$ | $Z_B = +1$ |
| B: 4-Sulfodiazobenzol | $Z_A = -1$ | $Z_B = 0$ |
| C: 2,5-Disulfodiazobenzol | $Z_A = -1$ | $Z_B = -1$ |

drei Fälle sind in Abb. 3 dargestellt. Als Kupplungskomponente wurde stets das 2,6-Naphtylaminsulfosäureanion ($Z_B = -1$) eingesetzt, die Diazoverbindung ist das *p*-Diazotoluol ($Z_A = +1$), das Diazosulfanilsäure-Zwitterion ($Z_B = 0$) bzw. das Anion der Diazobenzol-2,5-disulfosäure ($Z_B = -1$). Dementsprechend beobachtet man einen negativen, keinen bzw. einen positiven primären Salzeffekt.

Auch die Diazozersetzungsreaktionen sind von der Ionenstärke abhängig. In Abb. 4 sind die gemessenen Salzeffekte der Kupplung von *o*-Diazobenzolsulfosäure mit 2,6-Naphtylaminsulfosäure und der Zersetzung dieser Diazokomponente unter gleichen Bedingungen aufgetragen. Man erkennt, daß die Kupplung von der Ionenstärke nur wenig beeinflusst wird, daß aber die Zersetzung bei hohem Ionengehalt des Mediums bedeutend langsamer verläuft. Eine Erhöhung des Salzgehaltes der Kupplungslösung wird also das Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnis Kupplung: Zersetzung zugunsten der Hauptreaktion verändern und damit eine Erhöhung der Ausbeute an Azofarbstoff ermöglichen. Das läßt sich in diesem Fall experimentell tatsächlich bestätigen. Eine ganze Reihe analoger Reaktionen, bei denen in der Technik gefunden wurde, daß ein Salzzusatz vor Beginn der Reaktion eine Vergrößerung der Ausbeute bewirkt, kann ebenfalls auf diese Grundlage zurückgeführt werden. Sie stellen alle Anwendungen des BRÖNSTEDSchen Gesetzes der kinetischen Salzeffekte dar.

Salzzusätze vor Schluß der Reaktion können aber auch auf andere Weise Ausbeutesteigerungen bewirken: Als Diazokomponente für Chromierfarbstoffe hat 6-Nitro-4-acetylamino-2-aminophenol (I) Bedeutung. Diese Verbindung wird durch partielle Reduktion von 2,6-Dinitro-4-acetylamino-phenol mit Natriumsulfhydrat gewonnen*. Das Endprodukt der schwach alkalisch durchgeführten Reduktion wird als Chlorhydrat isoliert. Zu diesem Zweck muß das Reaktionsgemisch mit Salzsäure angesäuert werden. Als unvermeidliche Neben-

* Die experimentellen Unterlagen der Bearbeitung dieser Reaktion im Labor- und Betriebsansatz verdanken wir Herrn Dr. E. REICHT.



reaktion erfolgt dabei eine Zersetzung des bei der Reduktion entstandenen Thiosulfates in Schwefel und schwefelige Säure. Im Laboransatz hat diese Reaktion keine wesentlichen ungünstigen Folgen: Der Schwefel kann abfiltriert und die schwefelige Säure innert kurzer Zeit aus der sauren Lösung als SO_2 ausgerührt werden. Im Betriebsansatz hingegen dauert es einige Stunden, bis

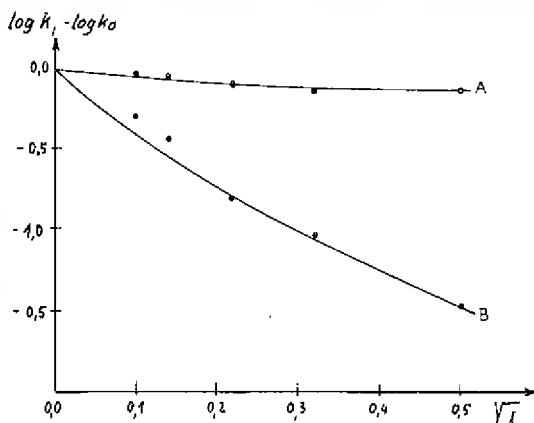


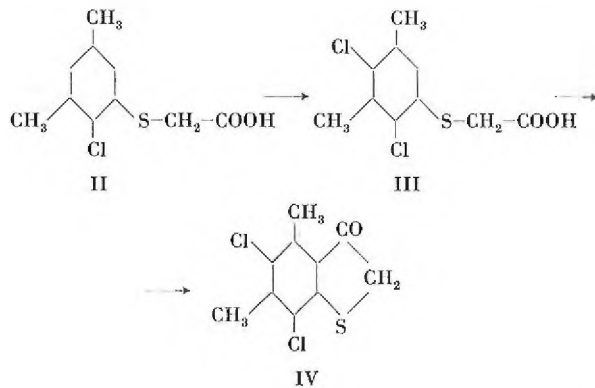
Abb. 4. Wirkung der Ionenstärke I auf die Geschwindigkeit der Kupplung (A) und der Diazozersetzung (B). Kupplung von 2-Sulfodiazobenzol mit 2-Naphtylamin-6-sulfosäure

der SO_2 -Geruch verschwunden ist. Gleichzeitig stellt man einen Ausbeuteabfall von gut 70% im Laboransatz auf 50% und weniger fest. Dies kommt daher, daß die schwefelige Säure auf das 6-Nitro-4-acetylamino-2-aminophenol weiter reduzierend einwirkt. Wir müssen deshalb dafür sorgen, daß das gewünschte Endprodukt möglichst kurze Zeit neben der schwefeligen Säure in Lösung bleibt. Im Betriebsansatz kann SO_2 in rationeller Weise nicht sehr rasch ausgetrieben werden. Deshalb wird möglichst schnell nach der Zersetzung des Thiosulfates vom Schwefel abfiltriert und darauf sofort bei tiefer Temperatur das Endprodukt durch eine große Kochsalzmenge ausgesalzen. Nun ist es dem Angriff der schwefeligen Säure entzogen; es spielt keine Rolle mehr, wie lange es dauert, bis das SO_2 aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben ist: So war es in diesem Falle möglich, in Zwischenbetriebsansätzen Ausbeuten von 75%, also sogar noch mehr als im Laborversuch, zu erhalten. Handelte es sich beim Salzzusatz bei der besprochenen Azokupplung um das Zurückdrängen einer unerwünschten *Simultanreaktion*, so trägt das Kochsalz hier zur Verhinderung einer *Folgereaktion* bei.

4. Durchführung von Reaktionsfolgen ohne Isolierung von Zwischenstufen

In der reinen, wissenschaftlichen Chemie werden normalerweise alle Zwischenstufen einer Synthese isoliert. Im chemischen Betrieb weicht man in vielen Fällen aus ökonomischen Gründen von diesem Prinzip ab: Filtrations-, Abscheidungs-, Trocknungs- und andere Kosten belasten die Kalkulation oft erheblich.

Als Beispiel sei die Darstellung von 4,6-Dimethyl-5,7-dichlor-3-oxythionaphthen (IV), einem Zwischenprodukt für indigoide Farbstoffe, genannt. Man erhält diese Verbindung durch Chlorieren der 3,5-Dimethyl-6-chlorbenzol-1-thioglykolsäure (II) und anschließenden Ringschluß. Nach den oben erwähnten Überlegungen sollte



es vorteilhaft sein, beide Stufen ohne Isolierung der Thioglykolsäure III durchzuführen. Das Problem konnte gelöst werden¹⁰, nachdem man ein Reaktionsmedium gefunden hatte, das sich sowohl für die Chlorierung wie für den Ringschluß eignet. Es kommen dafür vor allem aliphatische und aromatische Chlorkohlenwasserstoffe in Frage. Die 3,5-Dimethyl-6-chlorbenzol-1-thioglykolsäure wird z. B. in Tetrachloräthan mit Sulfurylchlorid unter Zusatz von Antimonpentachlorid chloriert. Nach Zusatz von Chlorsulfonsäure bei -5° wird der Thioindoxylring geschlossen. Durch Austragen auf Eiswasser und Entfernung des Tetrachloräthans durch eine Wasserdampfdestillation kann das Thioindoxyl IV ausgefällt und isoliert werden. Arbeitet man bei der zweiten Stufe bei höherer Temperatur, so kann sogar noch eine dritte Stufe unmittelbar angeschlossen werden: Bei 30° entsteht wegen der oxydierenden Wirkung der Chlorsulfonsäure aus dem primär gebildeten Oxythionaphthen direkt der entsprechende Thioindigo.

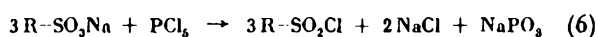
Wir möchten hier anhand eines Beispiels noch auf einen andern, rein chemischen Aspekt des Problems von Zwischenstufen hinweisen: Die Ausnützung der Eigenschaften eines unmittelbar gebildeten Produktes einer ersten Stufe für die Ausbeutesteigerung oder Geschwindigkeitserhöhung einer Folgereaktion. Oft entstehen Zwischenprodukte primär in einer Form, die für ihre Reaktionsfähigkeit in einer zweiten Stufe viel günstiger

¹⁰ Vgl. F. P. 1034321, Ciba AG (E. STÖCKLIN und P. SCHOBEL).

ist als diejenige, in der das Zwischenprodukt isoliert werden kann.

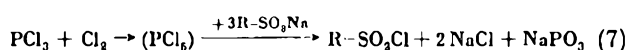
In den Beispielen, die wir in den ersten Kapiteln betrachteten, ergeben sich kaum derartige Probleme, da es sich dabei meist um Reaktionen in Lösungen handelt. Anders ist es bei Systemen, bei denen ein oder mehrere Reaktionspartner als Suspension, d. h. nur zum kleinsten Teil als gelöste (molekular-disperse) Phase, vorliegen. Wenn hier ein schwerlösliches Zwischenprodukt sozusagen *in statu nascendi*, d. h. vor der Bildung größerer Kristalle, amorpher Partikel oder gelöster Assoziate in die nächste Reaktionsstufe eintreten kann, so wird dieselbe rascher und deshalb aus den beschriebenen Gründen mit besserer Ausbeute erfolgen, als wenn man die Zwischenstufe isoliert.

Die Sulfochloride sind als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Mercaptanen in der indigoiden Chemie und neuerdings von Sulfamiden und Sulfonen für Chromkomplexfarbstoffe sehr wichtig. Bei ihrer Darstellung nach der Gleichung (6) ist es nur in ganz wenigen Fällen, gegebenenfalls nur bei hohen Temperaturen und in Druckgefäßen möglich, das Phosphor-pentachlorid vollständig auszunützen¹¹. Im allgemeinen ist man darauf



angewiesen, erhebliche Überschüsse an PCl_5 einzusetzen. Man verwendet meist nur 1 bis 2 Äquivalente Sulfo-säuresalz auf 1 Äquivalent PCl_5 .

Eine eingehende Untersuchung dieser Reaktion hat ergeben¹², daß die Reaktionsfreudigkeit des Phosphor-pentachlorids bedeutend erhöht wird, wenn es nicht als solches zum Einsatz kommt, sondern in Gegenwart des zu chlorierenden Sulfo-säuresalzes in einer Art Vorstufe durch Chlorierung von Phosphor-trichlorid gebildet wird:



Die Reaktion wird in der Weise durchgeführt, daß man in eine Mischung eines arylsulfosauren Salzes und PCl_3 mit einem wasserfreien, gegen Chlor praktisch indifferenten Lösungsmittel (z. B. o-Dichlorbenzol) Chlor einleitet. Dabei bildet sich das Sulfochlorid ohne Schwierigkeiten bei Temperaturen, die 50 bis 80° tiefer liegen, als wenn PCl_5 selbst verwendet würde. Ferner kann man die Reaktionszeiten verkürzen, die bei Verwendung von PCl_5 zur vollen Ausnützung der Phosphor-chlorverbindung benötigt werden. Dies erlaubt eine Anwendung des Verfahrens auf Ausgangsstoffe, bei denen bei höhern Temperaturen und längerer Reaktionsdauer eine Zersetzung oder andere Nebenreaktionen zu befürchten sind.

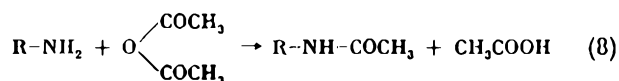
Obschon es in diesem Fall bis jetzt nicht möglich war, aufzuklären, welches die reaktionsfähige Form des als

intermediäre Zwischenstufe gebildeten Phosphor-pentachlorids ist, hat eine derartige Untersuchung rein chemischer Art eine große industrielle Bedeutung. PCl_5 ist in den hier verwendeten Lösungsmitteln wenig löslich, bei seiner unmittelbaren Bildung aus PCl_3 und Chlor entsteht es aber primär in molekular-disperser, d. h. gelöster Form, in der es wohl ausschließlich reagiert. Dies mag eine der Ursachen für dieses überraschende Verhalten sein.

5. Die Acetylierung aromatischer Amine als Beispiel der technischen Auswertung eines Gleichgewichtes

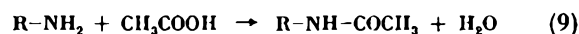
In der Technik spielen die Acetylverbindungen aromatischer Basen als Zwischenprodukte eine bedeutende Rolle. Im Laboratorium erfolgt die Herstellung mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid; für den Betrieb ist Acetylchlorid zu teuer, und selbst bei Verwendung von Acetanhydrid bildet dessen Preis einen wesentlichen Teil der Gesamtkosten.

Die Reaktion mit Acetanhydrid erfolgt nach der bekannten Gleichung:



Die dabei entstehende Essigsäure geht verloren, da sie auf einfache Art nicht zurückgewonnen werden kann und weil für unreine Regeneratessigsäure meist keine Verwendungsmöglichkeit besteht.

Aromatische Amine können jedoch bereits durch Essigsäure, wenigstens zum Teil, acetyliert werden:



Essigsäure ist im Vergleich zu Acetanhydrid billig, und es wäre daher von Vorteil, diese verwenden zu können. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß im Betrieb die Qualitätsanforderungen an die Acetylverbindungen in bezug auf Aminfreiheit sehr hoch sind (unter 2⁰/₁₀₀ Amin). Mit Acetanhydrid ist diese Reinheit sehr leicht zu erreichen, denn die Reaktion (8) verläuft einseitig und praktisch vollständig. Dagegen liefert die Acetylierung mit Essigsäure stets ein Gemisch von Amin und Acetylverbindungen.

Die erreichbare Ausbeute hängt von der Art des Amins, von der Reaktionsdauer und vom Essigsäure-überschuß ab. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse einer Versuchsreihe. Die Kurven bieten das typische Bild einer Gleichgewichtsreaktion. Daß es sich wirklich um eine solche handelt, ist leicht zu beweisen. Wenn eine Acetylverbindung längere Zeit mit verdünnter Essigsäure gekocht wird, so tritt teilweise Abspaltung der Acetylgruppe ein. Wählt man als Anfangskonzentration der Essigsäure diejenige, zu der unter den Bedingungen der Abb. 5 die hinläufige Reaktion bei vollständiger Umsetzung führen würde, so wird der entsprechende Zu-

¹¹ Vgl. L. F. FIESER und M. FIESER, *Organic Chemistry*, 2. Auflage, Boston 1950, S. 628.

¹² Vgl. F. P. 1 068 648, Ciba AG (E. STÜCKLIN und H. DE BIE LEDEN).

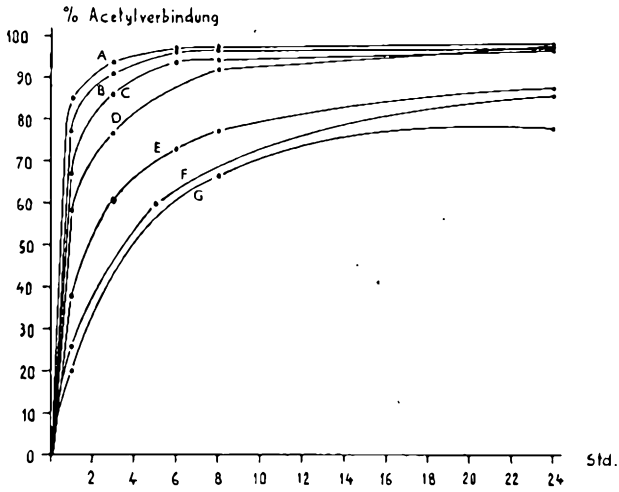


Abb. 5. Reaktion aromatischer Amine mit Eisessig bei Siedetemperatur (1 Mol Amin + 2 Mol Eisessig). A: *p*-Phenetidin, B: *p*-Anisidin, C: *p*-Toluidin, D: Anilin, E: *o*-Anisidin, F: *o*-Toluidin, G: Chloranisidin (4-Chlor-2-methoxyanilin)

stand auch mit der rückläufigen Reaktion* erreicht bzw. angenähert, wie aus Tab. 1 hervorgeht.

Tab. 1

| Amin | Acetylierungsausbeute in % der Theorie bei Siedetemperatur | |
|---|---|--|
| | Synthese 1 Mol R-NH ₂ 2 Mol CH ₃ COOH | Spaltung 1 Mol R-NH-COCH ₃ 1 Mol CH ₃ COOH 1 Mol H ₂ O |
| <i>p</i> -Phenetidin | 97,6 | 98,0 |
| <i>p</i> -Anisidin | 96,9 | 97,2 |
| <i>p</i> -Toluidin | 96,6 | 97,5 |
| Anilin | 96,0 | 96,7 |
| <i>o</i> -Anisidin | 86,8 | 89,2 |
| <i>o</i> -Toluidin | 84,4 | 87,2 |
| Chloranisidin (4-Chlor-2-methoxyanilin) . . | 79,5 | 82,4 |

Liegt ein Gleichgewicht vor, so ist nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten, daß mit zunehmendem Essigsäureüberschuß die Ausbeute an Acetylverbindung steigen muß. Das ist auch der Fall, wie Tab. 2 zeigt.

Tab. 2

| Molverhältnis CH ₃ COOH : R-NH ₂ | Acetylierungsausbeute in % der Theorie | | | |
|---|--|------|------|------|
| | 1,1 | 2 | 3 | 4 |
| <i>p</i> -Phenetidin | 91,5 | 97,6 | — | 99,5 |
| <i>p</i> -Anisidin | 90,0 | 96,9 | — | 99,4 |
| <i>p</i> -Toluidin | 88,0 | 96,6 | — | 99,2 |
| Anilin | 86,5 | 96,0 | — | 97,2 |
| <i>o</i> -Anisidin | 66,5 | 96,0 | 91,9 | 95,5 |
| <i>o</i> -Toluidin | 63,0 | 84,4 | 91,0 | 95,3 |
| Chloranisidin | 36,0 | 79,5 | 88,3 | 93,8 |

* Die Reaktion ist zwar nicht so einfach, weil die hydrolytische Spaltung ein säure-katalysierter Vorgang ist. Im vorliegenden Fall kann dies aber unberücksichtigt bleiben.

Weiter ist noch vorauszusetzen, daß sich im Gebiet tiefer Wasser- bzw. hoher Essigsäurekonzentrationen die verschiedenen Amine immer ähnlicher verhalten und deren Acylierungsausbeute 100 % zustrebt. Das ist schon aus Tab. 2 ersichtlich. Noch besser zeigt dies ein Versuch, bei welchem ein bestimmtes Essigsäure-Amin-Gemisch, unter Zusatz von wechselnden Mengen Wasser, bis zur Einstellung des Gleichgewichtes gekocht wird (Abb. 6). Die Kurven der verschiedenen Amine schneiden sich in einem Punkt, nämlich bei 100 % Ausbeute; der bestimmende Faktor ist der Wassergehalt.

Wenn es also gelingt, den Wassergehalt in der Reaktion auf null zu bringen, so muß auch mit Essigsäure eine vollständige Acetylierung möglich sein. Dabei spielt der angewandte Essigsäureüberschuß theoretisch keine Rolle; er wirkt sich jedoch durch die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit aus. Die Wahl der Essigsäuremenge im Betrieb hat so zu erfolgen, daß die Summe der Kosten für die Regeneration der Essigsäure und diejenigen für die Apparaturbelegung ein Minimum bilden.

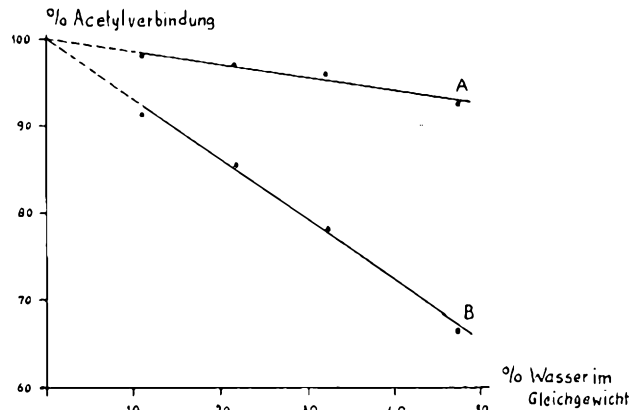


Abb. 6. Abhängigkeit der Acetylierungsausbeute vom Wassergehalt des Gleichgewichts. A: *p*-Phenetidin, B: *o*-Toluidin

Im Prinzip ist es leicht, die Reaktion wasserfrei zu führen; man braucht lediglich das sich bildende Wasser abzudestillieren. Praktisch geht das allerdings nicht so einfach, weil Essigsäure und Wasser sich auf destillativem Wege nur schlecht trennen lassen. Es müssen besondere Maßnahmen getroffen werden, um eine möglichst verdünnte Destillatessigsäure zu erhalten, die verworfen werden kann.

Das wird erreicht, indem die Reaktion in einer Destillationsblase ausgeführt wird, welche mit einer wirksamen Kolonne verbunden ist. In deren oberen Teil wird ein mit Wasser praktisch unlösliches Lösungsmittel von geeignetem Siedepunkt im Destillationskreislauf gehalten. Da das Wasser mit dem organischen Lösungsmittel ein Azotrop bildet, tritt eine günstige Beeinflussung des Wasser-Essigsäure-Destillationsgleichgewichtes ein. Außerdem findet durch das rückfließende Lösungsmittel im oberen Kolonnenteil eine Gegenstromextraktion statt. Beide Effekte bewirken, daß das Reaktionswasser nahezu essigsäurefrei abgezogen werden kann.

Der apparative und zeitmäßige Aufwand für die Acetylierung mit Essigsäure ist nicht klein, besonders im Vergleich mit der Acetanhydridacetylierung, die in einer einfachen Apparatur mit sehr kurzer Belegungszeit durchgeführt werden kann. Von einem kritischen Produktionsvolumen an vermag aber die Ersparnis beim Acetylierungsmittel die entsprechenden anderen Kosten zu decken.

Die Behandlung der Acetylierung mit Essigsäure als Gleichgewichtsreaktion gibt die Möglichkeit, mittels weniger Versuche die Unterlagen für die Berechnung der Apparatur und des Ansatzes zu gewinnen.

6. Schlußbemerkungen

Wir hoffen, daß diese wenigen Beispiele gezeigt haben, welche Möglichkeiten zur Anwendung rein wissenschaftlicher Prinzipien auf anscheinend sehr einfache und altbekannte Prozesse bestehen. Denken wir nur etwa daran, daß das Aussalzen ein Vorgang ist, der in organischen Lehr- und Handbüchern kaum erwähnt, geschweige denn eingehend behandelt wird! Und doch kann man erkennen, daß dieser einfache Prozeß einem Betriebschemiker, der nicht nur empirisch endlose Reihenversuche anstellt, sondern experimentelle Beobachtungen mit Erkenntnissen der chemischen Theorien kombinieren kann, interessante und lohnende Resultate bringen wird. Vorbedingung dafür ist allerdings, daß auch der Technologe

nicht nur Operationen und Prozesse der technischen Chemie kennen, sondern verstehen, auswerten und auf ihre wissenschaftlichen Grundlagen zurückführen lernt.

L. P. HAMMETT¹³ hat dies im Vorwort seiner *Physikalisch-organischen Chemie* mit den folgenden Worten ausgedrückt:

«Einer meiner Kollegen, ein Physiker, hat sich einmal darüber lustig gemacht, daß man sich noch Untersuchungen über das Seifensieden widmen könne. Dabei sollte sich doch heute jeder standesbewußte Chemiker auf die Kernchemie stürzen! Diese Bemerkung unterschätzt sowohl die praktische als auch die theoretische Seite der Seifenherstellung. Nicht nur ist die Seife ein keineswegs nebensächlicher Faktor der Zivilisation: Ich zweifle daran, daß wir von den Grundlagen der Seifenfabrikation, nämlich der Esterhydrolyse, mehr verstehen als über die Kerne: Ich bin überzeugt, daß etwa das Verständnis für den Mechanismus, durch den komplizierte Naturstoffe, die Enzyme, die Verseifungsgeschwindigkeit beschleunigen, einen großen Fortschritt bedeuten würde für ein zentrales Problem, das Phänomen des Lebens.»

Was HAMMETT von der Seifenfabrikation sagt, gilt sicher für jedes Gebiet der Technologie: Kein Problem ist veraltet oder uninteressant; es kommt nur darauf an, es am richtigen Ort anzupacken!

¹³ L. P. HAMMETT, *Physical-Organic Chemistry*, New York 1940.

Neue einfache Geräte im Laboratorium*

Von ROBERT A. EGLI, dipl. Chem.
Cilag AG, Schaffhausen

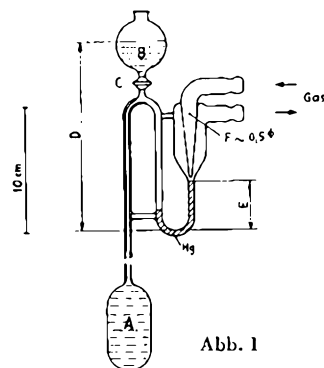
Im präparativen Labor sind die Möglichkeiten zur Automatisierung und Rationalisierung der Arbeitsvorgänge, verglichen mit dem analytischen Labor, naturgemäß viel beschränkter. Das Bedürfnis, Reaktionen unter kontrollierten und daher eher reproduzierbaren Verhältnissen durchzuführen, ist jedoch unzweifelhaft vorhanden. Als Beitrag auf diesem Gebiete sollen im folgenden einige Regelgeräte sowie auch einige andere Hilfsmittel beschrieben werden, die vom Verfasser entwickelt oder von bekannten Geräten aus weiterentwickelt wurden und die sich im praktischen Gebrauche bewährten.

1. Gas-Thermostat

Es gelingt mit diesem Thermostat, die Temperatur von Wasser- und Ölbädern auf etwa $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant zu halten, wobei aber für diese Genauigkeit die Bäder gerührt und mit möglichst kleiner Flamme geheizt werden müssen. Der Regler kann gut bis über 250°C verwendet werden.

Das Fühlergefäß *A* und das Vorratsgefäß *B* sind mit einer hochsiedenden Flüssigkeit, z. B. Dibutylphthalat, gefüllt. Bei offenem Hahn *C* hält die Flüssigkeitssäule *D* (Phthalat + Quecksilber) der Quecksilbersäule *E* das Gleichgewicht. Bei Inbetriebnahme wird das Gefäß *A* bei offenem Hahn *C* in zu regulierenden Bad aufgeheizt und bei Erreichung der gewünschten Bad-

temperatur der Hahn geschlossen. Bei weiterer Erwärmung des Phthalats wird das Quecksilber heraufgedrückt und die Gaszufuhr dadurch abgestellt. Der kleine Durchlaß *F* speist nur noch die Sparflamme des Brenners. Bei Abkühlung wird die Gaszufuhr wieder freigelegt.



2. Gasdruckregler für Gasflammen

Bekanntlich verursacht das Schwanken des Leuchtgasdruckes dem Chemiker viel Ärger. Vor allem über die Mittagszeit können dadurch die Temperaturen von z. B. gasbeheizten

* Die Geräte können von der Firma W. Büchi, Glasapparatefabrik, Flawil, bezogen werden.

Autoklaven um viele Grade steigen oder fallen. Dies läßt sich mit einer äußerst einfachen Anordnung vermeiden:

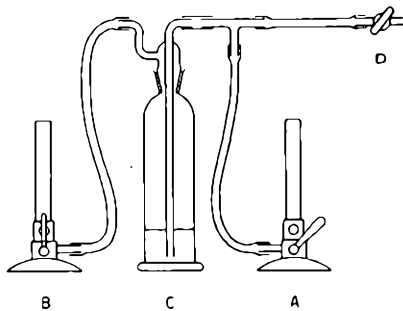


Abb. 2

Der Brenner A dient als konstant zu haltende Heizquelle. Die Flamme wird auf die ungefähr zu haltende Größe gebracht. Der Hahn D wird dabei so weit geöffnet, daß der ganz offene Brenner B etwa die Hälfte der möglichen Flammengröße erreicht. Die Waschflasche C enthält eine etwa 2 cm hohe Schicht von Phtalsäure-dibutylester oder eine andere Flüssigkeit mit geringem Dampfdruck. Sie läßt den Gasüberschuß bzw. den Überdruck entweichen, wobei dieses Gas im Brenner B vernichtet wird. Sinkt der Gasdruck, so wird die Flamme von B kleiner, steigt er, so wird sie größer, ohne daß die Flamme von A merklich beeinflusst wird. (Vorsichtshalber soll mit dem Anzünden des Brenners B etwas gewartet werden, bis die Hauptmenge der Luft in der Waschflasche durchgespült ist.)

3. Wasserstandregler

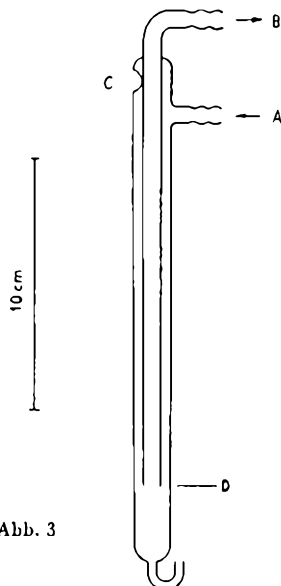


Abb. 3

Dieses Gerät dient zum steten Ersatz des in Wasserbädern verdampfenden Wassers. Es wird auf der gewünschten Höhe festgeklammert, bei A mit Wasser gespiesen und bei B an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Die Öffnung C läßt Luft eintreten. Das Wasserniveau bleibt auf diese Weise auf der Höhe D.

4. Eintropfregulator

Dieses Modell ist eine Weiterentwicklung eines von H. STÜRZINGER für diesen Zweck verwendeten Kegelventils. Da-

mit können Flüssigkeiten gleichmäßig (z. B. über viele Stunden verteilt) in Reaktionsgemische eingetropft werden. Außer der Regulierschraube A und der dazugehörigen Gewindehülse B (aus Messing) sowie den Gummischlauchverbindungen C und D besteht alles aus Glas. Die in das verdickte Rohr E genau eingepaßte Spindel wird oben mit Vaseline abgedichtet. Der Kegel F wird in den Konus G von etwa 1 mm Durchtritts-

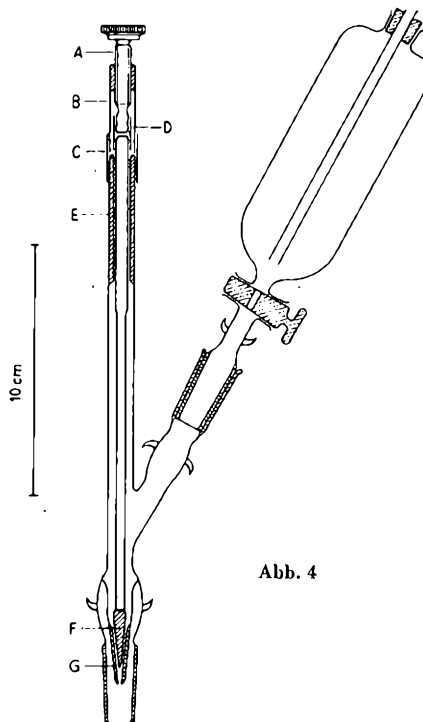


Abb. 4

öffnung eingeschliffen. Zur Konstanthaltung der Tropfgeschwindigkeit ist selbstverständlich auch die Konstanz des Flüssigkeitsdruckes über dem Ventil erforderlich. Dies erfolgt wie üblich (siehe Abb. 4). Mit Vorteil werden graduierte Tropfzylinder verwendet. Es können aber auch gewöhnliche Tropftrichter beliebiger Größe eingesetzt werden.

5. Dampfstrahlsauger

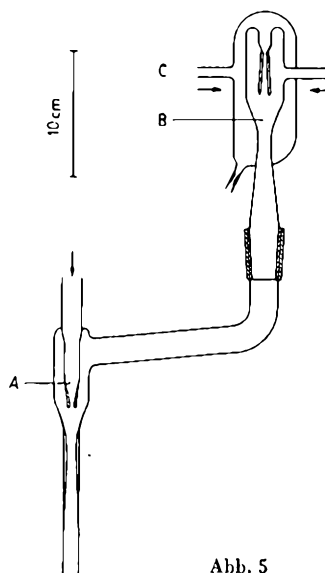


Abb. 5

Dampfstrahlsauger mit Wasserstrahlpumpen als Vorvakuum pumpen bis auf etwa 2 Torr herunter. Für käufliche Geräte müssen infolge der in einer Vertikalen angeordneten und daher hohen Bauart meistens spezielle Wasserleitungsinstallationen vorgenommen werden. Der skizzierte, vollständig aus Glas hergestellte Apparat ist dank einer Schliffverbindung in zwei leicht zu installierende und zu reinigende Teile zerlegbar. Die das Vorvakuum liefernde Wasserstrahlpumpe *A* mit der zwei- bis dreifachen Saugleistung einer gewöhnlichen Pumpe kann an den für gewöhnliche Wasserstrahlpumpen üblichen Stellen angeschlossen und auch für andere Zwecke verwendet werden. Der Düsenteil *B* wird von einem Heizmantel, der zugleich als Kondenswasserabscheider dient, umschlossen. Er verhindert Störungen durch Kondensation und Eisbildung. Bei *C* wird Dampf von Normaldruck bis wenig Überdruck (0 bis 0,5 atü) eingeleitet. Dabei muß bei einem engsten Durchmesser der Düse von z. B. 1,5 mm das unter der Düse befindliche Rohr einen engsten Durchmesser von etwa 10 bis 11 mm besitzen. Bei höherem Druck des Dampfes (z. B. 2 bis 3 atü) kann vor den Dampfeintritt ein Kapillarrohr als Blende vorgeschaltet werden.

6. Umwälzpumpe

Dieses System ist für Eiswasserkühlungen verwendbar. Die Strömungsgeschwindigkeit hängt stark von den Dimensionen der Apparatur ab und ist relativ klein. Mechanisch betätigte Umwälzpumpen sind dieser Pumpe, abgesehen vom Preis, selbstverständlich überlegen.

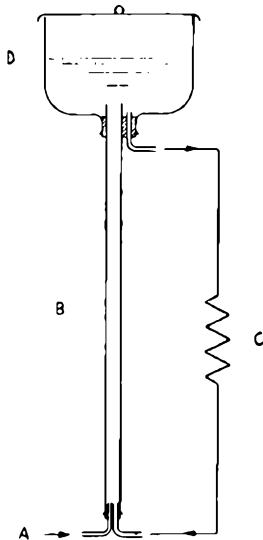


Abb. 6

Bei *A* wird Druckluft (z. B. von einem Wasserstrahlgebläse) eingeblasen, wodurch die mittlere Dichte im Rohr *B* geringer wird und eine Aufwärtsströmung stattfindet. Im schematisch skizzierten Kühler *C* fließt das Eiswasser wieder nach unten. In Gefäß *D* (z. B. mit einem großen Exsikkatordeckel improvisierbar) wird von Zeit zu Zeit wieder Eis zugegeben.

7. Vakuumsublimator

Das Wesentliche dieser einfachen Neukonstruktion liegt darin, daß bereits sublimierte Kristalle nicht mehr in den Kolben zurückfallen können. Die Ausführungsform *A* wurde vorwiegend für analytische, die Form *B* für präparative Zwecke (bis zu etwa 100 g) verwendet.

Der Schliff *e* wird an die Vakuumleitung angeschlossen und der vorteilhaft mit Silikon-Fett gedichtete Schliff *d* gut an den Kolben angepreßt. Nun wird der ganze S-Bogen bis zur Höhe *c* in das Heizbad eingetaucht.

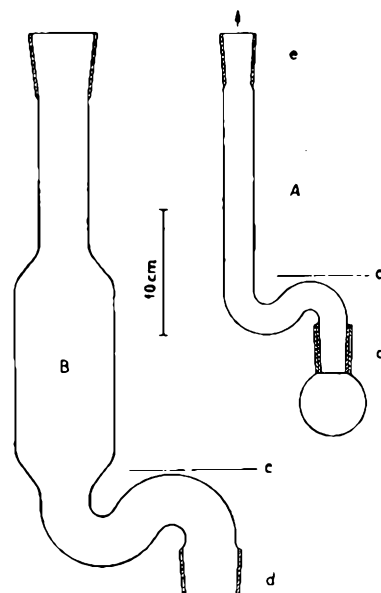


Abb. 7

Der Cilag Aktiengesellschaft, speziell den Herren Dr. H. MARTIN und Dr. C. RICHTER, sei für die Erlaubnis zur Veröffentlichung bestens gedankt. Ferner sei auch an dieser Stelle dem Glasbläser Herrn E. TSCHOPP für seine sorgfältige Mitarbeit der Dank ausgesprochen.

Chronique Chronik Cronaca

Doktorjubiläum. Dr. CASIMIR FUNK, Pionier auf dem Gebiete der Vitamine und Hormone, konnte in New York sein 50. Doktorjubiläum feiern. Er hat als erster vor 45 Jahren die Antiberiberi-Substanz isoliert, für die er damals das heute so populäre Wort *Vitamin* prägte. Er wird mit Recht als Vater der Vitamintherapie bezeichnet. Seinen Doktorgrad holte er sich als Zwanzigjähriger an der Universität Bern, wo er unter FRIEDHEIM, KOSTANECKI und TAMBOUR Chemie studiert hatte. Rund 150 wissenschaftliche Publikationen zeugen von seinem erfolgreichen Wirken, das Gegenstand einer von Professor B. HANROW verfaßten Biographie bildet.

Enrico-Fermi-Institut. Zu Ehren FERMI wurde das Institut for Nuclear Studies der Universität Chicago in ENRICO FERMI Institute for Nuclear Studies umbenannt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat in der Zeit vom 1. April 1954 bis 31. März 1955 21,4 Millionen DM für die Unterstützung von Forschungsaufgaben aufgewendet.

Chemische Gesellschaft Zürich. Der Vorstand für das Vereinsjahr 1955/1956 wurde wie folgt bestellt: Prof. Dr. M. VISCONTINI, Präsident; Prof. Dr. H. GÜNTHER, Vizepräsident; dipl. Ing.-Chem. K. WEFER, Kassier; H. WEILENMANN, Aktuar.

Gesellschaft Deutscher Chemiker. Zum neuen Präsidenten der Gesellschaft Deutscher Chemiker wurde gewählt: Prof. Dr. B. HELFERICH, Universität Bonn.

Prof. Dr. HERMANN O. L. FISCHER, Leiter des Radiochemischen Laboratoriums der University of California in Berkeley, Sohn des Nobelpreisträgers EMIL FISCHER, wurde an der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker mit der Verleihung der ADOLF-VON-BÄYEN-Denkünze ausgezeichnet, «in Anerkennung seiner Arbeiten über die Chinasäure, den

Glycerinaldehyd und verwandte Verbindungen, über die Beziehungen dieser Substanzen zu einfachen Zuckern und über neuartige Methoden zum Aufbau, zum Neubau und zur Zyklisierung einfacher Kohlenhydrate». H. O. L. FISCHER war 1934 als Extraordinarius für Chemie an die Universität Basel berufen worden, wo er bis 1937 tätig war.

Prof. Dr. L. UBBELOHDE, bekannt durch das nach ihm benannte Viscosimeter, feierte in Düsseldorf seinen 80. Geburtstag.

| | | |
|--------------|---------------|---------|
| Informations | Informationen | Notizie |
|--------------|---------------|---------|

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hält ihre Winterversammlung am Sonntag, den 26. Februar 1956, in Neuenburg ab.

Anorganische Nomenklaturkommission. Vom 11. bis 20. April 1956 findet in Reading, England, eine Tagung der Kommission der I. U. P. A. C. für Nomenklaturfragen in der anorganischen Chemie statt, wobei die Regeln von 1940 revidiert werden sollen. Provisorische Revisionsvorschläge erschienen in den *Comptes Rendus de la 17^e Conférence I. P. U. A. C.* (Stockholm 1953), S. 98 (englisch) und S. 120 (französisch). Chemiker, die an Nomenklaturfragen interessiert sind, können Kopien beim Sekretär der Kommission, Dr. G. H. CHEESMAN, Department of Chemistry, The University, Reading, verlangen. Änderungsvorschläge sind bis Ende März 1956 an Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Mitglied der Nomenklaturkommission, Institut für anorganische Chemie, Freiestraße 3, Bern, einzusenden.

Das *Third International Meeting on Reactivity of Solids* findet vom 2. bis 7. April 1956 in Madrid statt.

Das *Centre de la lutte contre la corrosion* in Paris führt im Laufe des ersten Halbjahres 1956 eine Reihe von Kursen durch über: Revêtements métalliques, Entretien, Architecture – Bâtimens – Construction, Revêtements peintures, Approvisionnements, Revêtements plastiques, Revêtements minéraux.

Die dritte *Vochema*-Fachmesse für Maschinen und Apparate der Nahrungs- und Genussmittelindustrie sowie der chemischen und pharmazeutischen Industrie wird in Utrecht vom 9. bis 17. Oktober 1956 abgehalten.

Die *Achema 1958*, 12. Ausstellungs-Tagung für chemisches Apparatewesen, findet vom 31. Mai bis 8. Juni 1958 in Frankfurt am Main statt. Die Stadt Frankfurt hat beschlossen, zu den bereits bestehenden Hallen mit 50 000 m² Grundfläche eine weitere Ausstellungshalle mit 8000 m² Grundfläche zu errichten.

Chemisches Zentralblatt 1956. Das *Chemische Zentralblatt* enthielt im Jahre 1955 rund 66 000 Referate. Die ansteigende Flut der zu referierenden Arbeiten macht für 1956 eine Umfangvermehrung um rund 4800 Seiten, d. h. um mehr als einen Drittel, notwendig. Ab 1956 werden wieder zwei Autoren- und Patentregister herausgegeben, das erste für den Inhalt der Hefte 1 bis 26, das zweite für die Hefte 27 bis 52.

Internationale Atomschule in Luxburg. In Schloß Luxburg bei Romanshorn am Bodensee wurde eine internationale Atomschule gegründet. In dieser Schule sollen Kurse über Kernphysik für Interessenten aus Handel, Industrie, Landwirtschaft, Medizin, Verwaltung und Wissenschaft durchgeführt werden. Als Gründer und Besitzer zeichnet FRITZ MEILI, Zürich.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Communications de l'Association Suisse des Chimistes

Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

Neue Mitglieder

Allmendinger Max, stud. chem., Besenrainstraße 32, Zürich 38
 Asper Hellmuth, stud. chem., Geißfluhstraße 2, Solothurn 3
 Benz Oswald, stud. chem., Hammerweg 9, Burgdorf
 Beutler Werner Dr., Ersigenstraße 9, Kirchberg BE
 Bézard von André Dr., 24, rue Vermont, Genève
 Rrandenberger Mark Konrad Dr., Seestraße 114, Küsnacht ZH
 Brennecke Hermann, stud. chem., Bellevuestraße 158, Spiegel BE
 Chemische Fabrik Uetikon, vormals Gebr. Schnorf, Uetikon (Zürich)
 Dünner Juan, stud. chem., Steinhofstraße 9, Burgdorf
 Emch Willi, stud. chem., Freiheitweg 668, Derendingen SO
 Eppenberger Walter Dr., Steinkreuzstraße 24, Binningen
 Fivian Werner Dr., Burgegweg 4, Aarberg BE
 Fluka AG, Chemische Fabrik, Buchs SG
 Friderich Heinz, stud. chem., Bläuackerstraße 25, Köniz BE
 Fürst Andor Dr., PD, dipl. Ing.-Chem., Luzernerring 91, Basel
 Givaudan L. & Cie S. A., Parfums synthétiques, Vernier-Genève
 Grenus de Bernard, stud. chem., Marienstrasse 15, Bern

Hauptli Hans, dipl. Ing.-Chem., Birkenweg 198, Rohr AG
 Hofstetter Armin, stud. chem., Beunde, Attiswil BE
 Ibl N. Dr., PD, Steinwiesstraße 52, Zürich 7
 Jegher Gaudenz, stud. chem., Bungertstraße 23, Kilchberg ZH
 Lerch Erwin, stud. chem., Sonnhalde 5, Stollberg, Luzern
 Lustenberger Maurice, stud. chem., Ballwilerstraße 5, Meyer Max Dr., Aabachstraße 6, Zug [Hochdorf LU
 Menzi Jürg, stud. chem., Hasle BE
 Moser Peter, stud. chem., Bernstraße 5, Burgdorf
 Schmid Ernst, stud. chem., Schönburgstraße 18, Bern
 Siegrist Walter, stud. chem., Baslerstraße 1038, Oftringen AG
 Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG, Dottikon AG
 Seifenfabrik Suter, Moser & Co. AG, Zürcherstr. 45, St. Gallen
 Thalman Pierre, dipl. Ing.-Chem., Stapferstraße 5, Zürich 6
 Wirz Willy, stud. chem., Zuchwilerstraße 52, Solothurn
 Zahner Hansruedi, dipl. Ing.-Chem., Friedberg, Gofbau SG
 Zaugg Ernst, stud. chem., Scheunenstraße 12, Burgdorf

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

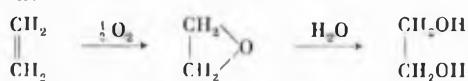
**Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen
der Technik (SVMT)**

Versammlung vom 10. Dezember 1955 in Zürich

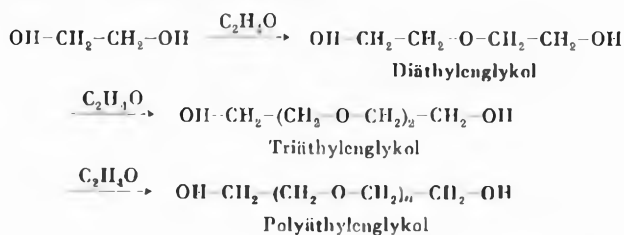
F. WETTER (Marl, Deutschland), *Äthylenglykol, seine Herstellung und Anwendung*

Im Rahmen eines vom SVMT in Verbindung mit der Schweizerischen Gesellschaft für das Studium der Motorbrennstoffe veranstalteten Diskussionstages über «Automobil-Kühlsysteme und -Kühlmittel» gab der Referent eine Übersicht über Herstellung, Eigenschaften, Nebenprodukte und Anwendung eines der wichtigsten Großprodukte der organisch-chemischen Industrie. Das 1859 von WUNTZ entdeckte *Äthylenglykol*, der einfachste Vertreter der umfangreichen Körperklasse der *Glykole* von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}(OH)_2$, erlangte erst seit etwa 1925 größere wirtschaftliche Bedeutung. Seine Produktion, inklusive Derivate, ist seither von 1000 Tonnen auf über 500 000 Tonnen pro Jahr angestiegen, während der Weltmarktpreis unterdessen von 120 auf 30 Cents pro kg gefallen ist.

Das von sieben großen Firmen der amerikanischen chemischen Industrie erzeugte *Äthylenglykol* wird heute fast ausschließlich aus *Äthylen* auf dem Weg über das *Äthylenoxyd* gewonnen:



Ein weiteres, von Formaldehyd ausgehendes und über Glykolsäure führendes Verfahren soll nur in einer einzigen Anlage ausgeübt werden. Ferner versucht man neuerdings auch durch eine Direktsynthese aus *Äthylen*, Wasser und Sauerstoff zum *Äthylenglykol* zu gelangen. Die übliche Herstellung aus *Äthylenoxyd* und Wasser beruht auf einem Hochdruckverfahren, indem das Gemisch der Ausgangsprodukte bei erhöhter Temperatur kontinuierlich durch Druckgefäße geleitet wird, worauf die Reaktionsprodukte durch Destillation getrennt und gereinigt werden. Neben dem *Äthylenglykol* entstehen durch Anlagerung von *Äthylenoxyd* auch bestimmte Mengen Di-, Tri- und Polyäthylenglykol:



Es handelt sich bei diesen ebenfalls um technisch wertvolle Produkte, und es ist daher ein großer Vorteil des Verfahrens, daß die anfallenden relativen Mengen den Marktverhältnissen

durch Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen weitgehend angepaßt werden können. Ein Teil der Glykole wird durch Verätherung oder Veresterung in die wichtigen Glykolyäther und -ester übergeführt, von denen eine große Anzahl auf dem Markte ist.

Ein erstes Anwendungsgebiet fand sich für *Äthylenglykol* in der *Sprengstoffindustrie*, wo sein als *Nitroglykol* bezeichneter Salpetersäureester als Glycerinersatz herangezogen wurde. Ein Zusatz von *Nitroglykol* zu *Sicherheitsprengstoffen* hat seinen Grund in der Herabsetzung der Gefrierbarkeit, ohne daß dabei die Sprengkraft beeinträchtigt wird. Die stark zunehmende Produktion von *Äthylenglykol* war aber vor allem eine Folge seiner Verwendung als *Gefrierschutzmittel* für Automobile. Bei einem Gefrierschutz bis zu -15° genügt die Anwendung einer wässrigen *Äthylenglykol*-Lösung von 28 Volumprozent, während bei Glycerin eine 33,5prozentige Lösung erforderlich ist. Wesentlich für diese Anwendung ist der Zusatz von Inhibitoren gegen Korrosion; die zahlreichen im Handel angebotenen Produkte unterscheiden sich nur durch die Art der Inhibitorzusätze. Auch die Luftfahrt macht von diesen Gefrierschutzmitteln ausgedehnten Gebrauch. Weitere, gegenüber den bereits erwähnten allerdings weniger ins Gewicht fallende Anwendungen findet *Äthylenglykol* für Elektrolytkondensatoren und auf Grund seiner hygroskopischen Eigenschaften als Feuchthaltungsmittel, z. B. für Tabak, und zur Trocknung von Gasen.

Die für *Äthylenglykol* erwähnten Verwendungen treffen auch für *Di-* und *Triäthylenglykol* zu; dazu kommen noch verschiedene, besonders durch die höheren Siedepunkte und Viskositäten bedingte Anwendungen, so als Lösungsmittel für Farbstoffe, als Weichmacher, Glycerinersatz, Komponenten für Kunstharze, Schmiermittel in der Textilindustrie und Desinfektionsmittel. Auch die mannigfachen Äther der Glykole finden viele Anwendungen, vor allem in der Lack- und Textilindustrie.

An die *Reinheit* der Glykole werden für viele Zwecke sehr strenge Anforderungen gestellt. In der *Sprengstoffindustrie* dürfen sie nur minimale Mengen von Wasser, Asche und Schwermetallen enthalten und müssen aus Sicherheitsgründen absolut frei von reduzierenden Substanzen sein. Sehr strengen Anforderungen muß auch das Glykol für Elektrolytkondensatoren genügen, während für Gefrierschutz Zwecke größere Toleranzen bestehen.

Die neuere Entwicklung auf dem Glykolgebiet umfaßt auch die *Polyäthylenglykole*, von denen solche mit Molekulargewichten bis zu 10000 erhalten werden. Sie dienen u. a. zur Herstellung hochwertiger Schmiermittel. Es lassen sich zahlreiche Abstufungen in den Eigenschaften erzielen, wobei Variationen nicht allein durch den Kondensationsgrad des Polyäthylenglykols, sondern auch durch Mischkondensation von *Äthylen* mit Propylenglykol in wechselnden Verhältnissen möglich sind.

A. BIJLER

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage. Band III: *Physikalische Forschungsmethoden*, Teil 2. Herausgegeben von E. MÜLLER. XXVIII + 1078 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955. Gebunden DM 186.-. - Der vorliegende, vom Verlag wiederum ausgezeichnet ausgestattete und sauber gedruckte Band des neuen Houben-Weyl ist den in der organischen Chemie verwendeten physikalischen Forschungsmethoden gewidmet, denen ja eine immer weiterreichende Bedeutung zukommt. Von verschiedenen Autoren werden in 21 (!) Kapiteln ebenso viele Methoden mit

wechselnder, ihrer gegenwärtigen Bedeutung zukommender Gründlichkeit abgehandelt. Es erscheint dem Rezensenten bei der Vielfalt des Gebotenen, die ein individuelles Eingehen auf jedes einzelne Kapitel erfordern würde, einfach unmöglich, ein kritisches Urteil über das Werk abzugeben, so daß er sich im wesentlichen auf eine kurze Angabe des Inhalts beschränken muß. Die wichtigsten Kapitel sind erwartungsgemäß der Absorptions-, Infrarot- und Raman-spektroskopie gewidmet, in denen Methodik und Anwendungsgebiete ausführlich geschildert werden. Auch die im Kommen be-

griffene Mikrowellenspektroskopie wird kurz gestreift. Es folgen Abschnitte über Refraktometrie, Polarimetrie, Lichtzerstreuung und Fluoreszenz sowie über Elektronenbeugung und röntgenographische Methoden. Für den Organiker wichtig sind weiter die Kapitel über potentiometrische und konduktometrische Titrationsen, pH-Bestimmung, Leitfähigkeitsmessung, Polarographie, Redoxpotentiale und Dipolmomente, und wer sich für Radikale interessiert, wird das Kapitel über organische Magnetochemie studieren. Schließlich sind noch die Aufsätze über die quantitative Elektrophorese und Ultraschall zu erwähnen. Eine besondere Leistung stellt das fast 80 Seiten umfassende Autoren- und Sachregister dar. Auf einen Punkt sei am Schluß noch hingewiesen: So verständlich und begrüßenswert es ist, daß sich die Autoren um die Theorie der Methodik und die theoretische Deutung der damit erzielten Resultate bemühen, so wäre es doch dem Charakter des Werkes auch angepaßt gewesen, wenn in einigen Kapiteln den rein praktischen Aspekten, z. B. durch Auf-führung von empirischen Regeln, eines größeren Zahlenmaterials u. a. m., etwas mehr Gewicht beigegeben worden wäre. Der großen Bedeutung des Bandes, die darin liegt, daß dem Organiker Anwendbarkeit und Grenzen von zahlreichen physikalischen Methoden zur Lösung seiner Probleme aufgezeigt werden, tut dieser Hinweis keinen Abbruch.

H. SCHMID

Laboratory Outlines and Notebook for Organic Chemistry. Von C. E. BOORD, W. R. BRODE und R. C. BOSSERT, 3. Auflage, 314 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Spiralheftung \$ 3.90. – Die vorliegende Einführung in die Praxis des organischen Chemikers entspricht dem üblichen amerikanischen Muster. In 79 Übungen – wovon etwa 50 (GÄTHERMANN's) Präparate sind – wird der Anfänger systematisch in die organisch-chemische Kunst eingeführt, wobei ihm alles genau vorgeschrieben wird, was er zu tun hat: wenn z. B. der Praktikant eine Apparatur zusammengesetzt hat, darf er sie erst in Betrieb setzen, nachdem er an der im Buch hierzu vorgesehenen Stelle die schriftliche Genehmigung der Assistenten erhalten hat. Nach jeder Übung werden dem Schüler einige geschickte Fragen gestellt, die er im Buch selbst schriftlich zu beantworten hat. Wünschenswert wäre, daß diese Fragen sich in vermehrtem Maße auf die Bedeutung der experimentellen Bedingungen eines jeden Experimentes beziehen würden. Bemerkenswert ist, daß die aliphatischen Präparate bewußt eine größere Bedeutung erhalten als die aromatischen, um, wie die Verfasser in der Einleitung ausdrücklich betonen, der stark zunehmenden Bedeutung der aliphatischen Chemie in der amerikanischen Industrie Rechnung zu tragen. So werden als Übungen auch die Darstellung eines synthetischen Kautschuks, des Thiokols, die Hydrolyse von Nylon, die Darstellung des Bakelits und die Polymerisation des Methacrylestere aufgegeben. Dem Schüler werden zahlreiche Nomenklaturübungen sowie die Konstruktion von Molekülmodellen vorgeschrieben. Letzteres scheint dem Referenten ein ausgezeichnetes Mittel zu sein, um eine zu formalistische Ausbildung mit realistischeren Vorstellungen zu verbessern. Einige Versuche werden mit zu einfachen Mitteln ausgeführt (so z. B. die Halbmikro-Bestimmung des Siedepunktes). Im großen und ganzen dürfte das vorliegende Buch auch für unsere Laboratorien eine Anregung und eine Bereicherung darstellen.

E. GIOVANNINI

Hefe und Alkohol sowie andere Gärungsprodukte. Von H. KRETZSCHMAR, XV + 648 Seiten, 176 Abbildungen, 3 Tafeln. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 66.–. – Das vorliegende Handbuch der Gärungstechnik behandelt in vierundzwanzig Hauptabschnitten u. a. verschiedene technische Verfahren zur Gewinnung und Verwendung von Preßhefe und Äthylalkohol, zahlreiche technisch wichtige Spezialgärverfahren zur Herstellung von Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure, Citronensäure, Glucosäure, 2-Ketogluconsäure, Aceton, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Mannit, Glycerin, Dioxyceton usw., ferner die Gewinnung von Antibiotika, wie Penicillin, Streptomycin, Aureomycin, und anderen therapeutischen Mitteln, wie Dextran, sowie die Erzeugung von Enzymen, Vitaminen, Fett und Eiweiß mit Hilfe von Mikroorganismen. In diesem Zusammenhang werden die Sulfitablaugevergärung, die Holzverzuckerung, die Schlempeverwertung und die Futterhefegewinnung berücksichtigt, während die Wein- und Bierherstellung sowie die Herstellung von Butter und Käse nicht inbegriffen sind. Ferner werden verschiedene Destillations- und Rektifikationsverfahren, Belüftungs- und Schaumbekämpfungsmethoden, zahlreiche Apparaturen zur Durchführung mikrobiologischer Prozesse in technischem Maßstabe sowie die gebräuchlichsten Methoden zur Analyse und Aufarbeitung vergorener Substrate beschrieben. Ein besonderes Kapitel ist der Behandlung, Verbesserung und Verwertung der Hefe gewidmet. Weitere Abschnitte behandeln das Betriebswasser, die Abwasserreinigung, verschiedene Energie- und Ausbeutefragen sowie Betriebsvorschriften und Kontrollapparate.

Die Publikation wird zweifellos zu den unentbehrlichen Handbüchern der Gärungstechnik zählen, weil sie den technisch orientierten Biologen, Chemikern und Physiologen gewissermaßen einen Überblick über das gesamte gärungstechnische Gebiet vermittelt. Es ist deshalb zu bedauern, daß die neuere Literatur auf den Gebieten der Chemie der Gärungen und der Biologie bzw. Physiologie der Gärungsorganismen nicht berücksichtigt worden ist. Beispielsweise enthält das Buch stark veraltete Anschauungen über den Mechanismus des biologischen Kohlehydratabbaues und die Aufnahme der Aminosäuren durch Hefe. Ferner werden die neueren Arbeiten bezüglich der Vergärung der Sulfitablaugen auf Aceton, Isopropylalkohol und Butylalkohol sowie bezüglich der Gewinnung von Fett mit Hilfe von *Rhodotorula gracilis* nicht erwähnt. Zahlreiche merkwürdige Fehler folgender Art empfindet der Leser als störend: «Die durch die Gärung gebildete Milchsäure setzt sich mit der Kreide zu Calciumacetat um...» (S. 240) oder «Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, Aceton und Butylalkohol unter Verwendung von Pentosen zu vergären...» (S. 269). Es ist ferner nicht empfehlenswert, den Pilz *Aspergillus niger* als einen «Bacillus» zu bezeichnen (S. 412). Immerhin dürfte das Handbuch allen Instituten und Industrien, welche mit gärungstechnischen Problemen beschäftigt sind, ein wertvolles Hilfsmittel sein.

T. WIKÉN

Small-Angle Scattering of X-Rays. Von A. GUINIER und G. FOURNET. Ins Englische übersetzt von CH. B. WALKER, mit einer Bibliographie von K. L. YUDOWITZ. XI + 268 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden \$ 7.50. – Die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen wird vor allem anhand der klassischen Methoden, d. h. der LAUE-, Drehkristall- und Goniometerverfahren, zur Bestimmung von Kristallstrukturen verwendet, ferner vermittels DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen für Identifikationszwecke, Realbauuntersuchungen usw. Seit etwa fünfzehn Jahren wurde nun eine weitere Methode entwickelt, welche jene Streuung des Röntgenlichtes ausnützt, die beim Durchgang durch kristalline oder amorphe Materie unter sehr kleinen Beugungswinkeln auftritt. Mit dieser Kleinwinkelstreuungsmethode untersucht man somit die Verbreiterung des primären Röntgenstrahles und erhält dabei in erster Linie Aussagen über die Form und Größe kolloidaler Teilchen, seien es Moleküle oder feindisperse Kristalle bzw. amorphe Partikel. Bereits liegen zahlreiche wertvolle Ergebnisse vor, so in biochemischer Richtung (Proteinuntersuchungen), bei Hochpolymeren (insbesondere Faserstoffen) und bei Katalysatoren (z. B. Nachweis, daß das aktivere Raney-Ni bedeutend feinkörniger ist, als das Sabatier-Ni). Ferner können submikroskopische Heterogenitäten in Kristallen untersucht werden, z. B. die ungleiche Verteilung der verschiedenen Atomarten in Mischkristallen oder feindisperse Ausscheidungen und ihre Vorstufen, wobei besonders in metallkundlicher Beziehung bereits einige beachtliche Erfolge erzielt wurden. – Das von dem bekanntesten Röntgenkristallographen GUINIER und seinem Mitarbeiter FOURNET verfaßte Werk ist die erste in Buchform gehaltene Darstellung der Kleinwinkelstreuungsmethoden, weshalb es dem Fachmann sehr willkommen ist. Es gibt Auskunft über die theoretischen und experimentellen Grundlagen und erläutert anhand ausgewählter Beispiele die Anwendungsgebiete. Da letztere ohne Mathematik und kristallographische Voraussetzungen beschrieben sind, bietet sich dem Chemiker, Biologen und Metallkundler die Möglichkeit, einen guten Überblick über die Leistungsfähigkeit und Grenzen der Methode zu gewinnen, ohne sich mit theoretischen Grundlagen beschäftigen zu müssen. Das Buch ist daher jedem zu empfehlen, der sich mit Partikeln kolloidaler Größenordnung zu befassen hat. Für Fachleute indessen wird es das Standardwerk der Kleinwinkelstreuungsmethoden sein.

W. EPPENHEIT

Grundriß der technischen Chemie. Teil V: Technische Pflanzen- und Tierstoffchemie. Von C. KRÖGER. 235 Seiten und 1 Tafel. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1955. Broschiert DM 19.80. – Der vorliegende fünfte Teil dieser Sammlung umfaßt ein Sachgebiet, das nicht nur den im technischen Betrieb arbeitenden Chemiker angeht, sondern auch für alle diejenigen, die sich mit Ernährungsproblemen befassen, von zentraler Bedeutung ist. Dies vor allem deshalb, weil sich Konservierungsmaßnahmen und korrigierende Eingriffe an einer Reihe von Lebensmitteln nicht umgehen lassen und die Art, wie diese Eingriffe vorgenommen werden, andererseits praktische wichtige Konsequenzen nach sich zieht. Der Stoff ist in drei Kapitel unterteilt und umfaßt als erstes eine systematische Darstellung der pflanzlichen und tierischen Rohstoffe, wobei vor allem die praktischen Gesichtspunkte hervorgehoben werden, die chemischen Aspekte dagegen nur summarisch zur Darstellung gebracht werden konnten. Der zweite Abschnitt betrifft die Stoffveredelung, worin die in der Technologie immer wieder angewandten Arbeitsprozesse, wie das Auspressen, Emulgierung, Extraktion, in ihrem

Zusammenhang abgehandelt werden. Der dritte Abschnitt umfaßt eine eingehende Darstellung der verschiedensten Verfahren der «Stoffwandlung», d.h. enzymatische, kolloidchemische, hydrolytische oder oxydative Prozesse, wie sie zur Herstellung gereinigter, raffinierter Naturerzeugnisse für Technik und Ernährung angewandt werden. Mit Recht weist der Verfasser in der Einleitung darauf hin, daß die Verwendung von Naturprodukten für industrielle Zwecke, die ebensogut der Ernährung zugeführt werden könnten – speziell heutzutage angesichts der Nahrungsknappheit und Überbevölkerung Westeuropas – nach Möglichkeit eingeschränkt werden sollten. Sehr zu loben an diesem handlichen Werk ist die Art der Darstellung. Die zahlreichen Zeichnungen, die sich durch Klarheit auszeichnen, wie auch die vielen Tabellen, die übersichtlichen Schemen und Formelbilder erlauben es auch dem Außenstehenden, sich rasch über eine bestimmte Fragestellung zu orientieren. Die gelegentlich noch vorhandenen Druckfehler (z. B. Catechinformel S. 101; Brenzcatechingerüst!) werden sich in der nächsten Auflage ausmerzen lassen. Der Betriebschemiker wird dieses Buch gut als Leitfaden verwenden können; dem «Theoretiker» und andern Außenstehenden vermittelt es eine Fülle interessanter Einblicke in die komplizierten Verfahren, welche der Technik zur Aufarbeitung und Isolierung von Naturprodukten zur Verfügung stehen.

H. AEDI

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 6. Band: Dimethyläther bis Extraktion (mit Beilage: Zwischenregister zu Bänden 3 bis 5, 59 Seiten, geheftet). Herausgegeben von W. FOERST. XI + 827 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1955. Gebunden DM 108.–. – Der Herausgeber fügt der Enzyklopädie einen neuen Prachtband bei. Die Behandlung der zwei Stichworte «Eisen» (146 Seiten) und «Erdgas und Erdöl» (213 Seiten) nehmen – der Bedeutung dieser Rohstoffe Rechnung tragend – fast die Hälfte des Bandes in Anspruch. Trotz der räumlichen Ausdehnung dieser Abschnitte wirken sie dennoch in keiner Weise überladen. Die Autoren beschränken sich auf das Wesentliche. Das Kapitel «Eisen» befaßt sich mit den Eigenschaften des Metalles, der Herstellung des Roheisens und der Gewinnung von Stahl mit Betonung der chemischen und thermodynamischen Grundlagen. Text und Bild vermitteln eine vorzüglich dokumentierte, abgerundete Darstellung des neuesten Standes der Technologie. – Unter dem Stichwort «Erdgas und Erdöl» orientiert der «Ullmann» in erster Linie über die Gewinnung und die Eigenschaften von Erdgas und Erdöl, deren Zerlegung in Fraktionen und die Verarbeitung dieser Fraktionen auf Treibstoffe und Schmiermittel durch Kracken, Reformieren und Veredeln. Der Text wird durch Beifügen von Patentübersichten vorteilhaft ergänzt. Interessante Angaben über die wirtschaftliche Seite vervollständigen auch hier den Inhalt. – Auch der Abschnitt über «Drogen» enthält eine Fülle von Wissenswertem. Dank dem vorangestellten alphabetischen Verzeichnis der Drogen bleibt der Überblick gewahrt. B. STIEGFRIED (Zofingen) behandelt das Thema «Aufarbeitung der Drogen». – Das Kapitel «Düngemittel» gelangt auf 87 Seiten zur Darstellung. – Unter den Stichworten «Elektrolyse», «Emulsion» und «Explosion» findet der Chemiker viele nützliche Angaben, im letzteren Falle auch im Hinblick auf die Sicherung des Betriebes. – Die «Synthetisierung von Edelsteinen (einschließlich Elektrokorund)» verdient ebenfalls besondere Beachtung (Ankersteine, Schleifmittel, Piezoquarze). – «Edelgase», «Einschlußverbindungen», «Elektronenaustauscher», «Email», «Seltene Erden», «Essigsäure (und -Verbindungen)» und Essigsäureanhydrid (und gemischte und höhere Fettsäureanhydride)» sind einige weitere Stichworte, über welche der neue Band des «Ullmanns» ausgiebig informiert. – Gleichzeitig mit Band 6 ist das angekündigte Sachregister für die Rände 3 bis 5 erschienen. Es ist eine glückliche Idee, den Inhalt der früher herausgegebenen Bände dieses Standardwerkes der technischen Chemie dem Leser schon jetzt durch Lieferung eines Zwischenregisters im vollen Umfang zugänglich zu machen.

H. AMMANN

Handbuch der technischen Elektrochemie. Herausgegeben von G. EGER, 3. Band; 2. Auflage. Die technische Elektrolyse im Schmelzfluß. XV + 720 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1955. Gebunden DM 56.–. – Eines der klassischen Handbücher der technischen Wissenschaften, der «Engelhardt», ist seit längerem vergriffen und wurde gegen Kriegsende von den Alliierten im Photodruckverfahren nachgedruckt. Nun ist der langjährige Mitarbeiter von V. ENGLHARDT, G. EGER, mit der Neuherausgabe beauftragt worden. Nach dem 4. Band über die Anwendung des elektrischen Ofens in der metallurgischen Industrie ist in 2. Auflage zunächst der dritte Band, Die technische Elektrolyse im Schmelzfluß, erschienen; weitere Bände sollen folgen. – Im Grundaufbau geblieben, erfolgte eine teilweise sehr weitgehende Überarbeitung. Literatur und Patente sind bis etwa 1940 berücksichtigt. Geändert

wurde die Reihenfolge der einzelnen Kapitel. Nach dem einleitenden theoretischen Teil sind die behandelten Metalle nach ihrer Bedeutung geordnet worden. – H. V. STEINWIRTH bringt im theoretischen Teil die Grundlagen der Elektrochemie mit besonderer Berücksichtigung der Eigenheiten der Schmelzflußelektrolyse. Neu oder erweitert sind besonders die Abschnitte über «Leitfähigkeit» und «elektrolytische Zerlegung chemischer Verbindungen in ihre Elemente». – A. V. ZEERLEDER hat sein Kapitel über Aluminium wesentlich erweitert und ergänzt. Die letzte Entwicklung zu den Großzellen ist berücksichtigt. Im Teil «Allgemeine Grundlagen» sind im Abschnitt über Tonerdegewinnung nun auch die neueren Verfahren eingehend behandelt. Wesentlich erweitert sind zudem die Abschnitte über elektrochemische Vorgänge und die Raffination des Aluminiums. Begrüßenswert ist der neu dazugekommene Anhang über Analysenverfahren und über die Legierungstheorie. Die Abklärung durch die ausgedehnte Literatur- und Patentübersicht sei dankbar vermerkt. – Das Kapitel über Magnesium wurde von E. BAUER und A. SCHMIDT neu bearbeitet und erweitert. Auch hier sind die Entwicklungen und die neueren Erkenntnisse entsprechend berücksichtigt. Hinzugekommen ist als bedeutsame Bereicherung ein Beitrag von H. VOSSKÜHLER über Magnesiumlegierungen, ihre Eigenschaften und Verwendung. – G. GOSSHAU überarbeitete das Kapitel über Calcium, Strontium, Barium. – I. J. MOLTKEHANSEN zog für die Bearbeitung des Kapitels über Natrium, Kalium, Lithium, Rubidium und Caesium S. K. DAHL bei. Im bedeutend erweiterten Abschnitt über Natrium wurden die wesentlichen Neuerungen bis in die letzte Zeit und besonders die Entwicklung von der Ätznatron- zur Kochsalzelektrolyse berücksichtigt. – Auch beim Kapitel über Beryllium fand der Beitrag von K. ILLIG und H. FISCHER durch W. BIRRETT eine Überarbeitung und Bereinigung besonders auch im Abschnitt über Eigenschaften und Anwendungsgebiete. – Die übrigen Kapitel über Schwermetalle von G. EGER, Cermetalle von H. SUCHANEK und das Schlußkapitel von V. ENGELHARDT und G. EGER blieben im wesentlichen unverändert. – Ein ausgedehntes Namen- und Sachregister beschließt die vorliegende Neuauflage des für Studium und Praxis gleich bedeutsamen und bewährten Handbuches.

J. SCHIESS

Water Supply and Waste-Water Disposal. Von G. M. FAIR und J. CH. GEYER, XII + 973 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1954. Gebunden S 15.00. – In der ersten Hälfte des vorliegenden Werkes werden Fassung des Wassers und seine Verteilung sowie die Stadtentwässerung und die Klärung des Abwassers behandelt, während in der zweiten Hälfte Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung zur Sprache kommen. Ein spezielles, von J. C. MORRIS verfaßtes Kapitel ist der Chemie des Wassers gewidmet. FAIR verfügt über eine mehr als dreißigjährige Erfahrung und ist durch seine grundlegenden, zum Teil gemeinsam mit K. IMHOFF, dem deutschen Abwasserfachmann, publizierten Arbeiten in Europa bestens bekannt. Auch J. C. GEYER verfügt über vieljährige Spezialtätigkeit. Beide Autoren sind seit Jahren als Hochschuldozenten tätig. Daher ist das Werk streng wissenschaftlich fundiert und macht von statistischen Methoden reichlich Gebrauch. Auf dieser Grundlage ermöglicht es dem Bau- und Gesundheitsingenieur, an welche es sich in erster Linie richtet, eine solide praktische Anwendung. Aber auch der Chemiker wird an diesem vorzüglichen Werk einen guten und zuverlässigen Ratgeber finden. Die Darstellung ist sehr klar und die Ausstattung ausgezeichnet.

H. MOHLER

Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band II: Verwendung der Radioaktivität in der Mikrochemie: Radiochemische Methoden der Mikrochemie, von E. BRODA und T. SCHÖNFELD. Messung radioaktiver Strahlen in der Mikrochemie, von T. BERNERT, B. KAULIK und K. LINTNER. Photographische Methoden in der Radiochemie, von H. LAUDA. Herausgegeben von F. HECHT und M. K. ZACHERL, 423 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1955. Gebunden Fr. 83.– (bei Abnahme des gesamten Werkes Fr. 66.40). – Der zweite der fünf geplanten Handbuchbände (vgl. *Chimia* 9 [1955] 70) umfaßt ein echt mikrochemisches Gebiet, denn einerseits läßt sich der Nachweis radioaktiver Strahlung mit ungewöhnlicher Feinheit ausführen, andererseits ist bei radiochemischen Arbeiten Verwendung möglichst geringer Strahlenintensitäten Gebot, und zwar nicht nur als Vorsichtsmaßregel der biologischen Wirkung wegen, sondern auch um Selbstzersetzung der Stoffe und andere strahlenchemische Einflüsse zu vermeiden. So entstand als eine ins Extreme getriebene Mikrochemie die Behandlung der «gewichtslosen» Mengen, die häufig ganz neue Wege der chemischen Arbeit erfordert. Seit der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität (1934) haben Indikatorermethode, Aktivierungsanalyse und radioaktive Reagenzien auch inaktive Stoffe aller Art der radiochemischen Analyse zugeführt, und es ist bemerkenswert,

wie zahlreich und vielfältig deren Anwendungsgebiete heute schon sind. – Im ersten, etwa drei Viertel des Bandes umfassenden Teil werden die Grundlagen und Besonderheiten der strahlenchemischen Arbeit, die Behandlung der Stoffe und die mannigfachen Methoden der radiochemischen Analyse ausführlich geschildert und eine Anzahl analytisch interessanter künstlicher und natürlicher radioaktiver Stoffe besprochen. Genaue Arbeitsvorschriften gibt es nicht, wohl aber eine Fülle von Literaturzitate. Ein eigenes Kapitel behandelt die biologischen Wirkungen der radioaktiven Strahlung und gibt dem Chemiker ein Bild der gesundheitlichen Gefahren, die um so ernster zu nehmen sind, als radioaktive Strahlen keinerlei Sinnesempfindungen auslösen. Die Aufzählung der Verhaltensmaßregeln gibt einen Begriff von der großen Verantwortlichkeit, die mit der Bearbeitung radioaktiver Stoffe übernommen wird. Die Radioelemente sind durch die internationale Kommission für Strahlenschutz nach Gefährlichkeit klassifiziert worden; ^{14}C z. B. gehört zu den mäßig gefährlichen Elementen, bei welchen im Laboratorium besondere Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung von Ingestion und Inhalation noch unerlässlich sind. – Im zweiten Teil des Bandes werden die zur Messung der radioaktiven Strahlung dienenden Apparaturen, die physikalischen Grundlagen der Methoden sowie Prinzip und Auswertung der Messungen beschrieben. – Der dritte Teil des Bandes ist den photographischen Methoden gewidmet. Diese eignen sich besonders für Laboratorien, die nicht für regelmäßige Messungen eingerichtet sind. Vorteilhaft ist die über längere Zeit hin integrierende Wirkung der photographischen Methode, welche die Messung sehr schwacher Intensitäten ermöglicht, ferner die gute Lokalisierungsmöglichkeit, z. B. bei histologischen Schnitten, Papierchromatogrammen oder in Gesteinen. – Den vom Verlag schon ausgestatteten Band bereichern eine Inhaltsübersicht, ausführliche Inhaltsverzeichnisse, zahlreiche Abbildungen und Tabellen sowie ein sorgfältig geführtes Register und ein Autorenverzeichnis mit Hinweisen auf die Schrifttumsverzeichnisse. Diese umfassen mehr als 2300 Zitate und stellen eine gigantische Arbeit vor. Der inhaltsreiche und gut redigierte Band wird dem *Handbuch der mikrochemischen Methoden* als beste Empfehlung dienen. GERTRUD BUSSMANN

Seifen und Waschmittel. Definitionen, Untersuchungsmethoden und Anforderungen. Bearbeitet von O. ALBRECHT, E. JAAG, E. ISELIN, H. STURM, G. WEDER und O. WYLER. 139 Seiten. Verlag Hans Huber, Bern. Gebunden Fr. 12.–. – Die zweite Auflage dieser von der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie herausgegebenen Methodensammlung zur Analyse von Wasch- und Reinigungsmitteln hat die von Fachkreisen an ihr Erscheinen geknüpften Erwartungen befriedigt. Sie stellt eine wesentlich erweiterte, dem Stand der Dinge Rechnung tragende grundlegend neu bearbeitete Publikation dar. Auf relativ kleinem Umfang sind die wichtigsten analytischen Methoden übersichtlich, durch Dezimalklassifikation gut gegliedert, so dargestellt, daß die praktische Ausführung keine Schwierigkeiten bietet. Im großen teilt sich der Inhalt in Definitionen, Probenahme, analytische Untersuchungsmethoden (unterteilt in Kapitel für Seifenprodukte und synthetische Waschmittel, Gebrauchswertbestimmungen, Anforderungen, Tabellen und das Sachregister. Der neuen Entwicklung Rechnung tragend, handeln z. B. 21 Seiten über die Analyse synthetischer Waschmittel, sind qualitative und quantitative Analytik polymerer Phosphate beschrieben und gibt eine kurze chemische Charakteristik über die Gruppen grenzflächenaktiver Stoffe Übersicht. Durch Aufnahme von

ausschließlich bewährten und einfach durchzuführenden Methoden gewinnt der Wert für die Praxis. Der Stil ist knapp, prägnant und verständlich. Im Vergleich mit den deutschen Einheitsmethoden der DGF und den amerikanischen der ASTM ist der Charakter des vorliegenden Buches durch größere Einfachheit, Vermeiden weitgetriebener Normisierung den spezifisch schweizerischen Verhältnissen im positiven Sinne angepaßt. Unentbehrlich ist das Buch für die Wasch- und Reinigungsmittelindustrie, wichtig für die Hersteller waschaktiver Rohstoffe und empfehlenswert für Großverbraucher, wie z. B. die Textilindustrie. In der Hand des Fachmannes, Chemikers, Laboranten, Chemielehrlings, aber auch des Einkäufers wird es von Nutzen sein. Stichproben zeigen die Sorgfalt bei der Anlage des Sachregisters. Eine stärkere Aufgliederung des gut detaillierten Inhaltsverzeichnisses nach Seitenzahlen würde das Auffinden der gesuchten Methode erleichtern. Das Buch ist so wohl gelungen, daß kleinere Unebenheiten, wie z. B. die irrtümliche Formulierung der Äthylenoxydaddukte mit einem inneren Äthersauerstoff auf den Seiten 14, 15 und 16, die uneinheitliche Schreibweise der Literaturzitate, die Formel des Natriumperborates auf Seite 85 als echtes Peroxyd, seinem Wert keinen Abbruch tun können. Es mag die Unsicherheit über die Übereinstimmung der bekannten Laboratoriumsmethoden mit der Praxis gewesen sein, daß die «Gebrauchswertbestimmungen» etwas schmal ausgefallen sind und wichtige Tests, wie z. B. auf Schaumvermögen, Abwascheffekt (Entfettungskraft) und Schmutztragevermögen, so kurz oder gar nicht behandelt wurden. Vermehrte Hinweise auf Originalliteratur und andere die Analytik behandelnde Monographien wären sicher manchem Chemiker willkommen gewesen. Bei der Bestimmung der Waschkraft wird die Differenz der Weißgehaltsausmessung angegeben, während sämtliche anderen Methodensammlungen sowie die neuere Literatur sich des Quotienten bedienen. – Handlich, solid und repräsentativ ist die äußere Ausstattung; Papier, Druck und Satzspiegel sind, dem Inhalt entsprechend, erfreulich gediegen. H. STÜPEL

Histochemische Methoden. Von W. LIPP. Lieferung VIII, 24 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1955. DM 6.–. – Es werden hier die Methoden zur Untersuchung von Proteinen, zur Darstellung von basischen Proteinen und die Jodreaktion zum Nachweis von Glycogen dargelegt. An eine kurze Einteilung und Charakteristik der Proteine schließen sich die bekannten Farbreaktionen auf bestimmte Aminosäuren und Aminosäuregruppen, die Bestimmung des isoelektrischen Punktes der Eiweiße (durch Färbung mit gepufferten Farbstofflösungen oder auf Grund der geringsten Löslichkeit), die auf der Löslichkeit basierende Analyse der Gewebsproteine und schließlich als spezifische Reaktion die enzymatische Verdauung von Proteinen an. Für die histochemische Darstellung basischer Proteine werden die Pufferfärbung, die Arginin-Reaktion und die Millon-Reaktion vorgeschlagen. – Auch hier wiederum kurze Darstellung von Prinzip, Spezifität und Fehlerquellen sowie ein kurzes Literaturverzeichnis. R. SPICHTIG

Kunststoffe – Plastics. 2. Jahrgang, Nr. 1. 103 Seiten. Vogt-Schild AG, Solothurn 1955. Broschiert Fr. 4.–. – Das zuerst 1954 als Jahrbuch erschienene Werk soll nun in Form einer Zeitschrift erscheinen. Das erste Heft enthält zahlreiche Aufsätze schweizerischer Autoren, die sich auf die Chemie, technische Verarbeitung und Anwendung der Kunststoffe verteilen und auch den wirtschaftlichen Teil berücksichtigen. A. BIELER

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schweizerisches Patentgesetz

Am 1. Januar 1956 ist das neue schweizerische Patentgesetz in Kraft getreten. Für die Leser der Patentrubrik dürfte vor allen andern Neuerungen diejenige von Interesse sein, daß es nunmehr möglich ist, eine chemische Erfindung generell zu schützen, d. h. nicht mehr wie bisher nur in der Form eines auf die Herstellung eines einzigen Endstoffes beschränkten Verfahrens. Praktisch wird sich das etwa so auswirken, daß heute durch ein einziges Patent dasjenige geschützt werden kann, was bisher die Entnahme eines Hauptpatentes und einer kleineren oder größeren Zahl von diesem zugeordneten Zusatzpatenten erforderte. – Im weitern sei noch darauf aufmerksam

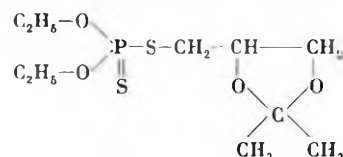
gemacht, daß die maximale Schutzdauer für alle Erfindungen, auch für solche für Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln, auf achtzehn Jahre verlängert worden ist. E. MEYER

Schädlingsbekämpfung, Unkrautvertilgung

1. Phosphorhaltige Mittel

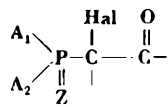
Ciba AG, Basel:

308894 (52). Schädlingsbekämpfungsmittel der Formel



Durch Umsetzung von Diäthyl-chlor-thiophosphat mit (γ -Mercapto-propylen)-isopropylidendioxyd.

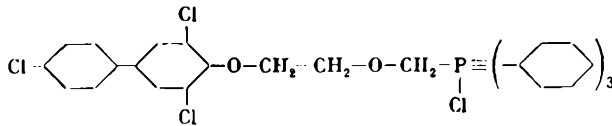
307235 (51). Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an einer Verbindung mit der Atomgruppierung



worin A_1 und A_2 über ein Heteroatom an das Phosphoratom gebundene organische Reste, Z Sauerstoff oder Schwefel und Hal ein Halogenatom bedeuten.

J. R. Geigy AG, Basel:

306054 (52). Quaternäre Phosphoniumverbindung der Formel



Durch Behandlung von (4-Phenyl-phenoxy-äthyl-oxymethyl)-triphenylphosphoniumchlorid mit chlorabgebenden Mitteln.

2. Andere Mittel

Imperial Chemical Industries Limited, London:

307568 (P 51). Raucherzeugende Mischung, enthaltend ein verdampfbares Schädlingsbekämpfungsmittel, Ammoniumbichromat und Kaliumpersulfat.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

308271 (P 51). Methylenäther der 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-penta-chlortriphenylmethan-3"-sulfonsäure. Man setzt 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-4"-penta-chlortriphenylmethan mit Dihalogenmethanen um und sulfoniert den erhaltenen Methylenäther.

Chipman Chemical Company, Inc., Bound Brook «USA»:

310437 (P 50). Unkrautvertilgungsmittel, enthaltend ein Alkali-chlorat und ein Alkaliborat.

Union Carbide and Carbon Corporation, New York:

307232 (P 51). Unkrautvertilgungsmittel, enthaltend einen Ester aus 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-äthanol und einer organischen Säure.

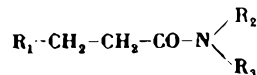
E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington:

308824 (P 49 und 50). Pflanzenvertilgungsmittel, enthaltend einen polysubstituierten Harnstoff mit der Atomkonfiguration

$\text{Ar} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---}$, worin Ar ein aromatisches Radikal und X
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{X} \end{array}$
 Sauerstoff oder Schwefel ist und mindestens eine der freien Valenzen an den Rest eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes mit 1 bis 3 C-Atomen gebunden ist.

Dr. Gustav Eduard Utzinger, Basel:

309847 (52). Insektizid, enthaltend eine Verbindung mit der Konfiguration



worin R_1 ein substituiertes Arylradikal und R_2 und R_3 Alkylradikale bedeuten.

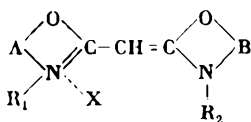
Textilveredlung

1. Optische Bleichmittel

J. R. Geigy AG, Basel:

307627 (52). 2-(Stilbyl-4")-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-6',2'',3'''-trisulfonsäure. Man diazotiert 2-(4'''-Amino-stilbyl-4")-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-6',2'',2'''-trisulfonsäure und ersetzt die Diazo-gruppe durch Wasserstoff.

308268 (52). Optisches Aufhellungsmittel, enthaltend eine fluoreszierende Substanz mit der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 gesättigte aliphatische Reste, X ein Anion einer starken Säure, A den Rest eines Naphthalinringes und B einen isozyklisch-aromatischen Rest bedeuten.

309921 (52). 6-Methoxy-2-(stilbyl-4")-1,2,3-benzotriazol-2'-sulfonsäure. Man kuppelt diazotierte 4-Aminostilben-2-sulfonsäure mit 4-Methoxy-1,3-diaminobenzol, oxydiert den erhaltenen o-Aminoazofarbstoff zur 1,2,3-Triazolverbindung, diazotiert diese und ersetzt die Diazo-gruppe durch Verkohlung in Alkohol durch Wasserstoff.

Sandoz AG, Basel:

307298 (52). In Wasser leicht lösliches Aufhellungsmittel, enthaltend eine in Wasser lösliche oberflächenaktive Substanz und darin gelöst mindestens 5% 4-Methyl-7-diäthylaminocumarin als solches oder in Salzform.

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

307325 (P 50). Man behandelt 4,4'-Dibenzoylamino-3,3'-dimethoxydiphenyl mit einem sauren Kondensationsmittel, wobei sich ein Bisoxazol bildet.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

309174 (P 51). Triazinringhaltige Stilbenverbindung. Man läßt auf 1 Mol 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure 2 Mol Cyanurchlorid einwirken und setzt das erhaltene Reaktionsprodukt mit 2 Mol Äthanolamin und 2 Mol Ammoniak in beliebiger Reihenfolge um.

2. Andere Mittel

Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main:

307297 (P 51). Mittel mit guter Reinigungswirkung für Textilien, die mit Öl und pigmentartigem Schmutz beladen sind, enthaltend Waschbenzin und einen oberflächenaktiven Abkömmling der Phosphorsäure.

307603 (P 49 und 50). Waschpulver, enthaltend einen organischen Abkömmling einer Phosphorsäure und ein Waschmittel oder Waschlösungsmittel.

Armin Blumenthal, Yeoville/Johannesburg:

307605 (52). Herstellung eines Waschmittels in Stückform. Man trägt ein von Seife verschiedenes Waschmittel, z. B. ein Alkylarylsulfat, in ein erhitztes Bindemittel ein, welches bei normaler Temperatur fest, bei der Arbeitstemperatur jedoch flüssig ist und eine bei normaler Temperatur feste höhere aliphatische Säure, einen Harzester und ein Wachs enthält, läßt dann die Mischung abkühlen und bringt sie in Stückform.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

309177 (P 51). Produkt zum Fixieren von substantiven Farbstoffen auf Textilfasern. Man kondensiert eine Mischung aus Diacyldiamid und Guanidinsulfat in Gegenwart eines Ammoniumsalzes in schwach saurer oder neutraler Lösung mit Formaldehyd.

Badiache Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein:

310221 (P 51). Produkt zur Veredlung von Fasermaterialien, enthaltend ein wasserlösliches Polyammoniumsalz eines Polymerisates und eine alkalisch reagierende Puffersubstanz.

308869 (P 51). Mischung zur Herstellung naßfester Überzüge, Imprägnierungen, Drucke und dergleichen auf faserigem Material, enthaltend Polymerisate, die ersetzbare Halogenatome und Säureamidgruppen enthalten, und nicht auskondensierte härtbare Kondensationsprodukte in wässriger Dispersion.

Ciba AG, Basel:

310222 (52). Färbepreparat, enthaltend eine Metallverbindung eines Sulfonsäureamidgruppen aufweisenden Monoazofarbstoffes, die weniger als ein Atom Metall pro Molekül enthält, und ein wasserlösliches phosphorsaures Salz.

310223 (52). Färbepreparat, enthaltend eine wasserlösliche Chromverbindung eines Azofarbstoffes, die pro chromierbare Gruppe 1 Atom Chrom komplex gebunden aufweist, und eine niedrigmolekulare Aminosäure.

Compagnie Française des Matières Colorantes (S. à r. l.), Paris:

306972 (P 51). Färbepreparat, enthaltend ein Oxydationsmittel, einen Oxydationskatalysator und ein Salz der 1,4-Diaminobenzol-N-sulfonsäure.

A. HÄLTER

Le dosage chimique des corticostéroïdes urinaires*

Par R. BORTH

Laboratoire d'Endocrinologie de la Clinique universitaire de Gynécologie et d'Obstétrique

(Professeur H. DE WATTEVILLE), Genève

I. Introduction

S'il y a eu une période, dans l'histoire de la médecine, où l'endocrinologie clinique se bornait à décrire les monstres, aussi rares que spectaculaires, qu'engendre la dysfonction grave ou l'absence totale d'une glande endocrine, cette période appartient au passé. Nous savons aujourd'hui que la plupart des hormones exercent leurs effets subtiles et continus non seulement sur quelques organes récepteurs proprement dits mais partout dans l'organisme. On s'est rendu compte que les troubles endocriniens accompagnent, ou même provoquent, souvent des affections dont l'aspect clinique, à première vue, ne fait pas nécessairement supposer une composante hormonale. C'est pourquoi le clinicien ressent de plus en plus le besoin de pouvoir disposer de moyens qui lui permettent d'explorer les fonctions hormonales, que ce soit pour aider le diagnostic, pour guider une thérapeutique hormonale ou encore pour contribuer à la recherche scientifique dans le domaine de l'endocrinologie humaine.

L'exploration hormonale en clinique peut se faire selon trois principes différents :

1. par l'étude clinique en observant dans l'organisme d'un malade les réactions à une hormone endogène ou administrée ;
2. par le dosage biologique en observant et, de préférence, en mesurant les effets qu'exercent sur les animaux de laboratoire les substances actives contenues dans les urines ou le sang des patients ;
3. par le dosage chimique qui donne directement le taux d'une hormone ou de ses métabolites dans l'humeur analysée.

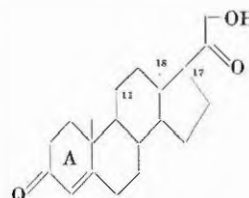
Chacun de ces trois principes a ses mérites et ses défaillances et il ne peut être question d'abandonner entièrement l'un en faveur des autres. Notons cependant, sans entrer dans les détails, que seuls le deuxième et le troisième principe peuvent fournir une réponse quantitative. D'une manière générale, on peut dire que les méthodes chimiques sont souvent moins coûteuses, plus simples, plus rapides et plus précises que les méthodes biologiques, tandis que celles-ci possèdent une spécificité et une sensibilité remarquables. La plupart des hormones sont éliminées dans les urines sous forme de métabolites inactifs ou à activité biologique réduite : c'est là la plus importante des raisons qui nous obligent à avoir

recours aux méthodes chimiques. Ces dernières ne seront pourtant applicables qu'à condition d'avoir pu établir au préalable l'existence d'une corrélation constante entre les hormones en question et les substances chimiques dosées. Nous pensons qu'il faut exiger de cette corrélation qu'elle soit prouvée par des observations cliniques aussi bien que par des études métaboliques.

II. Principes du dosage chimique

En voulant définir le groupe de substances auquel nous avons affaire, nous remarquons que le terme « corticostéroïdes », bien qu'employé universellement, n'a pas une signification très précise. Il est certain qu'il comprend, outre les huit stéroïdes à activité corticale (tableau 1) que l'on a isolés à partir de la surrénale de

Tableau 1. - Hormones surrénaliennes



| Nom usuel | Groupement en | | | Substance de REICHSTEIN | Compound de KENDALL |
|----------------------------|---------------|------|------|-------------------------|---------------------|
| | C-11 | C-17 | C-18 | | |
| Cortexone . . . | | | | Q | - |
| Corticostérone . | CHOH | | | II | B |
| Aldostérone . . | CHOH | | CHO | - | - |
| 11-Déhydrocorticostérone . | CO | | | - | A |
| 17-Hydroxycortexone . . . | | COH | | S | - |
| Cortisol | CHOH | COH | | M | F |
| «Allo-tétrahydrocortisol»* | CHOH | COH | | C | C |
| Cortisone | CO | COH | | Fa | E |

* Saturé au cycle A

bœuf^{1,2}, encore d'autres stéroïdes trouvés dans cette glande ainsi que leurs métabolites urinaires. D'autre part, on ne voudrait inclure dans la définition ni des substances comme la progestérone ou l'œstrone (trouvées dans la surrénale) et leurs métabolites urinaires, ni les

* Travail d'habilitation présenté à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève (novembre 1955).

¹ T. REICHSTEIN, *Chimia* 4 (1950) 21, 47.

² T. REICHSTEIN, *Acta Endocr.* (Copenhague) 17 (1954) 375.

17-cétostéroïdes neutres, groupe de stéroïdes en C₁₀ dont une partie représente également des métabolites surrénaliens³.

Le biochimiste au laboratoire clinique trouvera pratique d'appeler *corticostéroïdes* les stéroïdes en C₂₁ que l'on n'a trouvés que dans la surrénale et, en même temps, éventuellement dans l'urine, ainsi que leurs dérivés hydrogénés. Il est, en plus, utile de distinguer clairement les termes suivants : *stéroïdes surrénaliens* (tous les stéroïdes isolés à partir des surrénales), *hormones surréna-liennes* (les huit stéroïdes à activité corticale) et *corticoïdes* (substances ressemblant aux corticostéroïdes par une propriété biologique ou chimique et contenues dans les tissus et les humeurs) (cf. NORZYMBERSKI et coll.⁴).

Même en limitant ainsi les «corticostéroïdes» à certains dérivés du prégnane et de l'allopérgnane, un simple dosage chimique de l'ensemble de ces substances ne sera jamais possible. Toute réaction spécifique étant liée aux groupements fonctionnels de la molécule et à leurs positions, ces propriétés varient trop d'un corticostéroïde à l'autre pour permettre de les caractériser par une seule réaction chimique. Les quantités d'urine disponibles au laboratoire clinique et les concentrations présentes ne permettent pas non plus l'isolement des substances individuelles, leur pesée et leur identification par les méthodes classiques de la chimie organique. (Le prégnandiol, en tant que métabolite principal de la progestérone, est la seule exception à cette règle qui soit réalisable en pratique.) Par les *réactions colorées* servant actuellement au dosage des corticostéroïdes urinaires, on ne dose que l'un ou l'autre sous-groupe de ces métabolites, caractérisé par un arrangement semblable des groupements fonctionnels qui les fait réagir de façon identique aux mêmes réactifs et dans des conditions d'essai données.

Ce dosage colorimétrique qui représente la mesure finale sera toujours précédé d'une *extraction* et d'un *fractionnement* qui ont pour but de concentrer suffisamment les corticostéroïdes dans l'extrait et d'éliminer le plus possible les substances urinaires dites non spécifiques qui pourraient gêner, inhiber ou même imiter la réaction colorée utilisée. La concentration des stéroïdes dans les urines est minime par rapport à beaucoup d'autres substances et ne permet évidemment pas leur dosage direct comme on le pratique p. ex. pour la créatinine ou l'urée. L'extraction commencera toujours par un partage entre la phase aqueuse qu'est l'urine et un solvant approprié, non miscible à l'eau. On se débarrasse ainsi d'un seul coup de la presque totalité des substances inorganiques et les stades suivants de l'extraction viseront à l'élimination, plus difficile, des substances organiques non désirables.

Lors du premier partage, on peut extraire les stéroïdes soit comme glucuro- ou sulfo-conjugués (c'est-à-dire, liés à l'acide glucuronique ou sulfurique), soit comme sté-

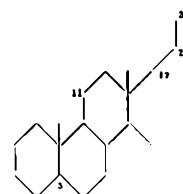
roïdes libres. La plupart des stéroïdes étant excrétés sous forme conjuguée, l'extraction à l'état libre doit être précédé d'une *hydrolyse* pour rompre la liaison estérique avec l'acide sulfurique ou la liaison glucosidique avec l'acide glucuronique*, modifiant ainsi le coefficient de partage en faveur des solvants organiques peu polaires qui seront employés pour l'extraction.

Hydrolyse, extraction et réaction colorimétrique sont les stades essentiels du dosage des corticostéroïdes urinaires. Ce schéma classique a été modifié par la mise au point de *méthodes sans hydrolyse* et par l'emploi de réactifs à action spécifique qui *transforment, avant l'hydrolyse*, une partie des corticostéroïdes en 17-cétostéroïdes dosables, eux, par la réaction de ZIMMERMANN⁶ ou une de ses modifications⁷⁻¹⁰.

Notre travail traite de plusieurs aspects choisis du dosage des corticostéroïdes urinaires. L'ordre des sujets présentés correspondra au bref exposé qui précède.

III. Réactions colorimétriques

A quelques exceptions près non utilisées dans la routine, toutes les réactions colorimétriques des corticostéroïdes sont des réactions de la chaîne latérale et de l'éventuel groupe hydroxyle en position 17. Il est important de noter que les réactions colorimétriques n'indiquent aucune des autres différences de constitution,



telles que l'absence ou la présence d'un groupe hydroxyle ou cétonique en C-11 ou la formule spciale, p. ex. 5 α (allopérgnane) ou 5 β (prégnane). (Pour la nomenclature des stéroïdes, voir *Helv. Chim. Acta* 34 [1951] 1680.) Pour mettre en évidence toutes ces importantes différences structurales et pour savoir même si, oui ou non, nous avons affaire à des stéroïdes, nous devons employer d'autres critères. Nous répétons que les réactions colorimétriques dites des corticostéroïdes ne font intervenir que les groupements fonctionnels en positions 17, 20 et 21.

Conformément à la définition que nous avons donnée, les corticostéroïdes possèdent deux ou trois atomes d'o-

* La grande majorité des corticostéroïdes semble être présente sous ces deux formes. Nous ne parlerons pas ici de la possibilité, encore peu étudiée, d'autres formes de conjugaison⁵.

³ S. LIEBERMAN et K. DOBRINER, *Recent Progr. Hormone Res.* 3 (1948) 71.

⁴ W. ZIMMERMANN, *Schweiz. med. Wschr.* 76 (1946) 805.

⁷ MRC Committee on Clinical Endocrinology, *Lancet* 2 (1951) 585.

⁸ P. L. MUNSON et A. D. KENNY, *Recent Progr. Hormone Res.* 9 (1954) 135.

⁹ H. L. MASON, *Recent Progr. Hormone Res.* 9 (1954) 443.

¹⁰ H. L. MASON, *J. Clin. Endocr.* 13 (1953) 1009.

³ R. I. DOBMAN, *Recent Progr. Hormone Res.* 9 (1954) 5.

⁴ J. K. NORZYMBERSKI, R. D. STUBBS et H. F. WEST, *Lancet* 1 (1953) 1276.

xygènes en position 17, 20 ou 21; l'un, toujours présent (sous forme d'un groupe hydroxyle ou cétonique) se trouve en C-20; le ou les autres se fixent en C-21, en C-17 ou simultanément à ces deux endroits. Il existe donc six différentes constitutions de cette partie de la

molécule*. Nous les reproduisons ici schématiquement et nous en citons quelques représentants typiques parmi les stéroïdes urinaires¹². Il n'est pas inutile de souligner qu'il s'agit d'exemples et de rappeler que le nombre des stéroïdes urinaires s'élève au moins à une centaine¹³.

Tableau 2. — Réactions colorimétriques des corticostéroïdes

| Réactifs | Nom donné au groupe dosé | Chaîne latérale | | | | | |
|--|--|---|--|---|--|---|--|
| | | I | II | III | IV | V | VI |
| | | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ |
| Ion cuprique ou Acide phospho-molybdique ou Dérivés du tétrazolium | Stéroïdes réducteurs ¹⁴⁻²² | + | | + | | | |
| Phénylhydrazine en milieu acide | 17,21-Dihydroxy-20-cétostéroïdes ^{23,21} | + | | | | | |
| 2,4-Dinitrophénylhydrazine en milieu alcalin | Cétostéroïdes ²⁵ | - | | + | | (+) | |
| Periodate; m-dinitrobenzène | 17,20-Dihydroxystéroïdes ^{26,27} | | + | | | | + |
| Periodate; acide chromotrope | Stéroïdes formaldéhydogènes ²⁸⁻³⁰ | + | + | + | + | | |
| Periodate; 4-hydroxydiphényle | Stéroïdes acétaldéhydogènes ³¹ | | | | | | + |
| Bismuthate; m-dinitrobenzène | Stéroïdes 17-cétogènes ^{4,32} | + | + | | | | + |
| Borohydrure sodique; bismuthate; m-dinitrobenzène | 17-Hydroxycorticostéroïdes totaux ^{33,34} | + | + | | | + | + |
| Bismuthate; borohydrure sodique; bismuthate; m-dinitrobenzène | 21-Désoxy-17-hydroxy-20-cétostéroïdes ³⁵ | | | | | + | |
| Acide chromique; m-dinitrobenzène | 17-Hydroxy- et 17-cétostéroïdes totaux ³⁶ | + | + | | | + | + |

* LIEBERMAN et coll.¹¹ ont isolé deux stéroïdes d'origine surrénale probable qui ne portent qu'une fonction oxygène à la chaîne latérale: la 5 β -prégnane-3 α ,20 α -diol-11-one et la 5 β -prégnane-3 α -ol-11,20-dione. Des substances de ce type échapperont à toutes les techniques colorimétriques employées à présent dans ce domaine.

¹¹ S. LIEBERMAN, D. K. FUKUSHIMA et K. UODINER, *J. Biol. Chem.* 182 (1950) 299.

¹² L. T. SAMUELS et C. D. WEST, *Vitamins & Horm.* 10 (1952) 286.

¹³ S. LIEBERMAN et S. TEICH, *Pharmacol. Rev.* 5 (1953) 340.

¹⁴ N. B. TALBOT, A. H. SALTZMAN, R. L. WIXOM et J. K. WOLFE, *J. Biol. Chem.* 160 (1945) 535.

¹⁵ R. D. H. HEARD et H. SOBEL, *J. Biol. Chem.* 165 (1946) 687, 699.

¹⁶ R. D. H. HEARD, H. SOBEL et E. H. VENNING, *J. Biol. Chem.* 165 (1946) 699.

¹⁷ H. STAUDINGER et M. SCHMEISSER, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 283 (1948) 54.

¹⁸ H. STAUDINGER et M. SCHMEISSER, *Biochem. Z.* 321 (1950) 83.

¹⁹ C. CHEN et H. E. TEWELL, *Fed. Proc.* 10 (1951) 377.

²⁰ R. B. BURTON, A. ZAFFARONI et E. H. KEUTMANN, *J. Biol. Chem.* 188 (1951) 763.

²¹ A. A. HENLY, *Nature (London)* 169 (1952) 877.

²² G. OERTEL, *Acta Endocr. (Copenhague)* 16 (1954) 267.

²³ C. C. PORTER et R. H. SILBER, *J. Biol. Chem.* 185 (1950) 201.

²⁴ R. H. SILBER et C. C. PORTER, *J. Biol. Chem.* 210 (1954) 923.

²⁵ A. G. GORNALL et M. P. MACDONALD, *J. Biol. Chem.* 201 (1953) 279.

²⁶ N. B. TALBOT et I. V. EITINGTON, *J. Biol. Chem.* 154 (1944) 605.

²⁷ L. F. FIESER, M. FIELDS et S. LIEBERMAN, *J. Biol. Chem.* 156 (1944) 191.

²⁸ W. H. DAUGHADAY, H. JAFFE et R. H. WILLIAMS, *J. Clin. Endocr.* 8 (1948) 166.

²⁹ A. C. CORCORAN et I. H. PAGE, *J. Lab. Clin. Med.* 33 (1948) 1326.

³⁰ H. L. MASON, *J. Clin. Endocr.* 11 (1951) 743.

³¹ R. I. COX, *Biochem. J.* 52 (1952) 339.

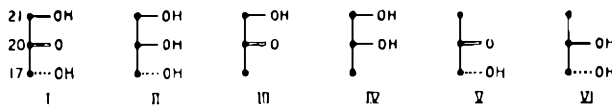
³² J. K. NORBYMERSKI et R. D. STUBBS, *Lancet* 2 (1954) 386.

³³ J. I. APPLEBY, G. GIBSON, J. K. NORBYMERSKI et R. D. STUBBS, *Biochem. J.* 57 (1954) xiv.

³⁴ J. I. APPLEBY, G. GIBSON, J. K. NORBYMERSKI et R. D. STUBBS, *Biochem. J.* 60 (1955) 453.

³⁵ J. I. APPLEBY et J. K. NORBYMERSKI, *Biochem. J.* 60 (1955) 460.

³⁶ H. WILSON et R. FAIRDANKS, *Arch. Biochem. Biophys.* 53 (1954) 71.

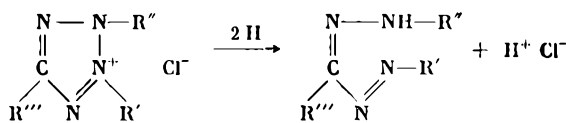


- I «Tétrahydrocortisone» (5 β -prégnane-3 α , 17 α , 21-triol-11,20-dione)
 II «Héxahydrocortisol» (5 β -prégnane-3 α , 11 β , 17 α , 20,21-pentol)*
 III Δ^4 -prégnén-3 β ,21-diol-20-one
 V 5 β -prégnane-3 α ,17 α -diol-20-one
 VI 5 β -prégnane-3 α ,17 α ,20-triol

A notre connaissance, des substances possédant une chaîne latérale du type IV n'ont pas encore été isolées à partir de l'urine; probablement parce qu'elles se trouvent dans la fraction non cétonique, encore relativement peu explorée.

Il est évident que les six types de chaîne latérale ne réagissent pas tous de la même façon avec les réactifs tels qu'ils sont employés pour le dosage colorimétrique de ces stéroïdes (tableau 2).

Le groupement cétonique (types I et III) confère à la molécule un pouvoir réducteur semblable à celui de certains saccharides (p.ex. fructose) et c'est en effet au moyen des réactifs des sucres réducteurs ou encore des dérivés du tétrazolium



que l'on dose les corticostéroïdes réducteurs. Soulignons que la substance colorée qui permet de faire la mesure colorimétrique ne renferme aucun atome de carbone provenant des stéroïdes dosés; ces derniers ne fournissent que les électrons et atomes d'hydrogène nécessaires à la réduction de l'ion cuprique et de l'acide phosphomolybdique** ou à la transformation du chlorure de tétrazolium en formazane.

La réaction du groupement dihydroxy-acétonique (type I) avec la phénylhydrazine en milieu sulfurique correspond à la formation des osazones des cétoles et cétoles et permet le dosage colorimétrique des 17,21-dihydroxy-20-céto-stéroïdes; leur squelette de 21 atomes de carbone semble participer intégralement à la constitution des produits colorés qui paraissent être des bisphénylhydrazones²⁴. La réaction est employée dans deux méthodes qui ont rapidement acquis une grande importance clinique: le dosage des corticostéroïdes du sang²⁷, dont nous parlons dans un autre travail²⁸, et le dosage des chromogènes PORTER-SILBER butylosolubles de l'urine²⁹, méthode sans hydrolyse qui sera traitée au chapitre VI.

* Récemment isolé par BUSH (communication personnelle).

** L'acide phospho-molybdique est réduit aussi par le groupement Δ^4 -3-cétonique; des stéroïdes avec ce groupement se trouvent dans les urines en quantité très faible.

²⁷ D. H. NELSON et L. T. SANUELS, *J. Clin. Endocr.* 12 (1952) 519.

²⁸ E. ENGEL, M. L. HELMREICH, J. HERTOEGHE et R. BORTH, *Sem. Hôp. Paris* 31 (1955) 70.

²⁹ W. J. REDDY, D. JENKINS et G. W. THORN, *Metabolism* 1 (1952) 511.

Les 2,4-dinitro-phénylhydrazones se forment facilement à partir de beaucoup de groupes cétoniques et leur couleur foncée en milieu alcalin sert depuis longtemps au dosage de l'acétone, de l'acide pyruvique, etc. Appliquée aux *cétostéroïdes* (type I, III et V), la réaction manque évidemment de spécificité, mais elle est remarquable par le fait que chacun des groupements fonctionnels contribue pour une part fixe à l'absorption globale de l'hydrazone. L'extinction due aux groupements Δ^4 -3-cétonique et 17-dihydroxy-acétonique (type I) dépasse de loin celle de toutes les autres fonctions étudiées; il existe donc, dans ce sens, une certaine spécificité d'ordre quantitatif, sinon qualitatif, pour les hormones surrénaliennes.

Les ions periodate et bismuthate attaquent d'une façon très spécifique le groupement α -cétonique ou glycolique, c'est-à-dire tous les types de chaîne latérale à l'exception du type V. La réaction est une oxydation avec dégradation, la liaison entre les deux atomes de carbones voisins étant rompue en même temps. Les deux réactifs diffèrent quant à leur action sur le type I; contrairement au periodate, le bismuthate attaque également les α -hydroxy-acides qui sont formés au premier stade de l'oxydation et, par conséquent, la réaction ne s'arrête pas à ce stade. Les produits de la réaction qui se prêtent au dosage colorimétrique sont le formaldéhyde (réaction à l'acide chromotropique) ou l'acétaldéhyde (réaction au 4-hydroxy-diphényle), d'une part, et les 17-cétostéroïdes (réaction de ZIMMERMANN), d'autre part. Les groupes correspondants de stéroïdes dosés sont appelés *stéroïdes formaldéhydrogènes* (type I, II, III et IV), *acétaldéhydrogènes* (type VI) ou *17-cétogènes* (type I, II et VI), *17,20-dihydroxystéroïdes* (type II et VI), *17-hydroxy-corticostéroïdes totaux* (type I, II, V et VI) et *21-désoxy-17-hydroxy-20-céto-stéroïdes* (type V). Le type V est compris dans les deux derniers groupes grâce à l'hydrogénisation préalable des groupes cétoniques par le borohydrure sodique ou potassique qui transforme le type V en type VI, attaquant, lui, par le bismuthate. Ces réactions étant faites avant l'hydrolyse, nous en parlerons au chapitre VI.

L'acide chromique transforme en 17-cétostéroïdes beaucoup de stéroïdes ayant un groupe hydroxyle en C-17. Sur ce fait bien connu dans la chimie des stéroïdes est basée une méthode pour le dosage global des *stéroïdes porteurs d'un oxygène en C-17*, y compris les stéroïdes à 19 atomes de carbone. Mais l'acide chromique, par l'oxydation d'autres groupes de la molécule, transforme les 17-cétostéroïdes vrais (c'est-à-dire, ceux qui sont déjà excrétés sous cette forme par l'organisme) en dérivés plus chromogènes. De ce fait, la méthode ne permet pas de distinguer la part d'absorption due uniquement aux 17-cétostéroïdes formés à partir de corticostéroïdes par le réactif. Ce manque de spécificité est à notre avis un désavantage qui n'est pas compensé par la simplicité et la précision, indéniables, de cette technique.

Tableau 3. - Pouvoir chromogène comparé de quelques corticostéroïdes dans plusieurs réactions colorées

Les chiffres indiquent les densités optiques, par rapport à celle de la cortisone posée égale à 100, provoquées par des quantités pondérales égales et mesurées au maximum de la courbe d'absorption

| Groupe dosé | Corti- sone | Cortisol | 17- Hydroxy- cortexone | «Tétrahydro- cortisone» | «Tétrahydro- cortisol» | «Tétrahydro- 17-hydroxy- cortexone» | Auteurs |
|---|----------------|----------|------------------------------|----------------------------|---------------------------|---|---|
| <i>17,21-Dihydroxy- 20-cétostéroïdes</i> | | | | | | | |
| Méthode de 1950 | 100 | 32 | 34 | 79 | 2 3* | 4 | BROOKS et NORYMBERSKI ⁴⁰ WILSON et FAIRBANKS ³⁰ |
| Méthode de 1954 | 100 | 94 | 98 | 91 | 69 | | SILBER et PORTER ²⁴ |
| <i>Stéroïdes 17-cétogènes</i> | | | | | | | |
| Colorimétric selon CALLOW et coll. ⁴¹ | 100 | 77 | 119 | 111 | 85 58** | 104 | WILSON ⁴² |
| Colorimétrie selon WILSON | 100 | | 107 | 103 | 57 40** | 82 | WILSON ⁴² |
| <i>Cétostéroïdes</i> | 100 | 104*** | 92 | 56** | | | GORNALL et MACDONALD ²⁵ |

* Stéréo-isomère 5 α , 3 β ** Stéréo-isomère 5 α *** Acétate

On voit, résumé par le tableau 2, que de ces dix groupes de corticostéroïdes dosables, aucun ne comprend exactement les mêmes types de stéroïdes. Il est donc évident que les taux trouvés varieront selon la méthode employée.

Dans la plupart de ces groupes, un autre fait vient encore compliquer l'aspect quantitatif. Le dosage colorimétrique est une comparaison des absorptions de deux solutions : l'une contient un corticostéroïde pur servant d'étalon ; l'autre contient l'extrait, c'est-à-dire, un mélange renfermant, dans le cas particulier, un nombre inconnu de différents corticostéroïdes en proportion inconnue et variable (sans parler des substances urinaires non stéroïdiques présentes). Or, on a démontré que le pouvoir chromogène peut varier énormément d'un stéroïde à l'autre. Nous en donnons quelques exemples, calculés d'après des indications de la littérature, dans le tableau 3.

Il en ressort que l'on n'obtient souvent qu'une approximation plus ou moins grossière des quantités recherchées, lorsqu'on exprime le résultat du dosage en équivalents pondéraux de l'étalon employé. Le tableau montre également que, heureusement, les équivalents chromogènes peuvent être modifiés par les changements de technique et qu'un certain progrès a été réalisé récemment dans ce domaine. Mais il s'agit malgré tout d'une difficulté inhérente, inévitable tant qu'on a affaire

à des mélanges et non à un seul stéroïde à la fois. C'est donc aux procédés d'extraction et de fractionnement qu'incombe la tâche de trancher cette difficulté.

Lors du dosage des stéroïdes acét- ou form-aldéhydogènes, cette complication n'existe pas. Dans ces groupes, la substance dans l'extrait réagissant avec le réactif pour donner la couleur spécifique, est rigoureusement identique à celle de l'étalon, une molécule d'aldéhyde HCHO ou CH₃CHO étant formée pour chaque molécule de stéroïde ; la constitution du noyau n'importe pas puisque seulement la partie scindée prend part à la réaction.

Nous ne parlerons pas ici de la technique et théorie colorimétriques. Soulignons, cependant, qu'il sera souvent utile, même indispensable, d'éliminer l'absorption due aux chromogènes non spécifiques des extraits au moyen d'une équation de correction d'après GIBSON et EVELYN⁴³ (lectures à deux longueurs d'ondes) ou, mieux, d'après ALLEN⁴⁴ (trois longueurs d'ondes).

IV. Extraction et fractionnement

L'extraction et la purification des corticostéroïdes urinaires se font en premier lieu au moyen de l'ampoule à décanter, c'est-à-dire par partage entre deux phases liquides. Pour pouvoir adopter une technique appropriée, il est utile d'examiner les lois physico-chimiques qui gouvernent ce simple procédé classique.

Lorsqu'un volume d'une solution, contenant la quantité Q d'une certaine substance, a été extrait n fois avec

⁴⁰ C. J. W. BROOKS et J. K. NORYMBERSKI, *Biochem. J.* 55 (1953) 371.

⁴¹ N. H. CALLOW, R. K. CALLOW et C. W. EMMENS, *Biochem. J.* 32 (1938) 1312.

⁴² H. WILSON, *Arch. Biochem. Biophysics* 52 (1954) 217.

⁴³ J. G. GIBSON et K. A. EVELYN, *J. Clin. Invest.* 17 (1938) 153.

⁴⁴ W. M. ALLEN, *J. Clin. Endocr.* 10 (1950) 71.

chaque fois $\frac{1}{p}$ volume* d'un solvant non miscible, la quantité de substance restant encore dans la solution est égale à

$$Q \cdot \left(\frac{K \cdot p}{K \cdot p + 1} \right)^n,$$

K étant le coefficient de partage de la substance entre les deux solvants. Ce coefficient est le quotient des concentrations dans les deux phases à l'état d'équilibre :

$$K = \frac{\text{concentration dans la solution extraite}}{\text{concentration dans le solvant d'extraction}}^{**}$$

Soulignons que c'est le produit $K \cdot p$ qui est déterminant ; on ne peut considérer le seul coefficient de partage sans tenir compte de la quantité de solvant en même temps.

La fraction P_n de la substance récupérée dans les portions réunies de solvant est, par conséquent,

$$P_n = \frac{Q - Q \left(\frac{Kp}{Kp + 1} \right)^n}{Q} = 1 - \left(\frac{Kp}{Kp + 1} \right)^n = 100 P_n \%$$

La figure 1 montre la relation entre le nombre d'extractions successives (n) et la récupération totale ($100 P_n \%$) pour quelques valeurs typiques de K et du volume $\frac{1}{p}$.

Après quatre extractions avec 200 cm³ par litre ($p = 5$), on récupérera au moins 99 % des substances dont la valeur de K ne dépasse pas 0,10 ; deux extractions avec $\frac{1}{2}$ volume auront presque le même effet. Même des substances ayant un coefficient de partage peu favorable ($K = 1,00$) seront extraites presque totalement (97 %) par cinq extractions avec un volume égal à celui de la solution à extraire ($p = 1$).

Il est évident que la récupération s'améliore si le nombre d'extractions augmente. Nous nous sommes demandé quel sera le gain obtenu en faisant deux ou plusieurs extractions au lieu d'une. On peut facilement démontrer que la récupération additionnelle

$$\Delta P_n = P_n - P_1 = \frac{Kp}{Kp + 1} - \left(\frac{Kp}{Kp + 1} \right)^n$$

ne peut dépasser des valeurs maxima $(\Delta P_n)_{\max}$ qui ne seront atteintes que pour certaines valeurs du produit $K \cdot p$:

$$(\Delta P_n)_{\max} = \frac{n-1}{n \cdot \sqrt[n]{n}} \quad \text{et} \quad (K \cdot p)_{\max} = \frac{1}{\sqrt[n]{n-1}}$$

* En parlant de « volume de solvant » nous entendons, dans la discussion qui suit, toujours le volume relatif, par rapport au volume de la solution à extraire, ce dernier étant considéré comme égal à l'unité.

** Selon la définition usuelle,

$$K = \frac{\text{concentration dans la couche supérieure}}{\text{concentration dans la couche inférieure}}$$

Nous ne l'avons pas adoptée dans ce travail pour simplifier la comparaison entre les solvants plus légers ou plus lourds que l'eau.

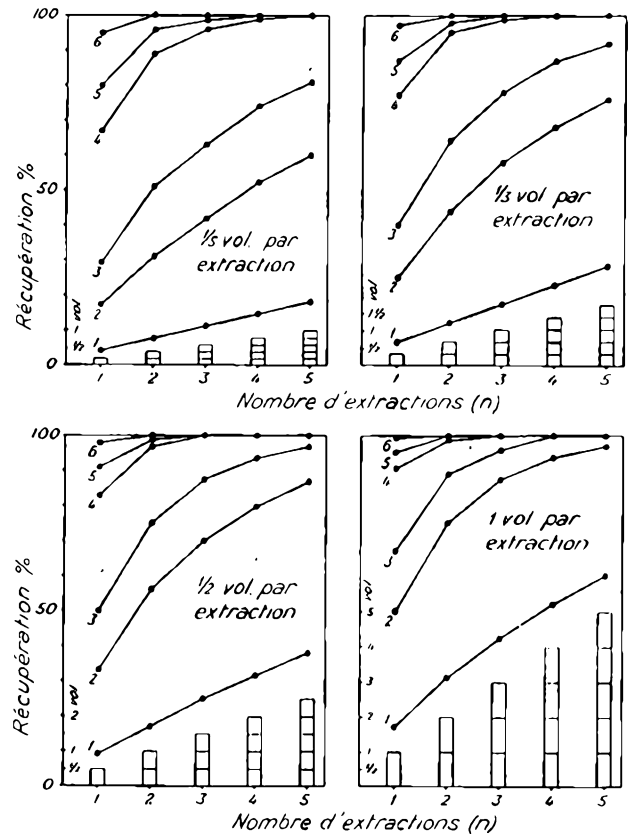


Fig. 1. - Effet du nombre d'extractions et de la quantité de solvant sur l'efficacité de l'extraction par partage entre deux phases liquides

Courbes: Récupération de substances avec le même coefficient de partage (K)

Colonnes: Quantité totale de solvant par rapport à la solution à extraire

Chaque extraction est faite avec, respectivement, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{1}$ du volume de la solution à extraire

| | | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| Courbe n° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Valeur de K : | 5,00 | 1,00 | 0,50 | 0,10 | 0,05 | 0,01 |

Les valeurs numériques sont données dans le tableau 4. Nous en retenons que les extractions à partir de la deuxième seront le plus efficace dans des conditions relativement peu favorables ($K \cdot p > 1$), c'est-à-dire, lorsque la première extraction n'aura abouti qu'à une récupération de 50 % ou moins.

Tout le monde sait que « trois extractions avec 100 cm³ valent mieux qu'une avec 300 cm³ ». Si cela est incontestable, l'analyse mathématique du problème donne néanmoins des résultats assez surprenants et fournit des précisions utiles.

Nous nous demandons quelle est la récupération obtenue après n extractions avec n portions égales de volume $\frac{v}{n}$, le volume total (v) du solvant étant fixe.

Comme $v = n \cdot \left(\frac{1}{p} \right) = \frac{n}{p}$ et $p = \frac{n}{v}$, on obtient

$$P_n = 1 - \left(\frac{K \cdot \frac{n}{v}}{K \cdot \frac{n}{v} + 1} \right)^n = 1 - \left(\frac{Kn}{Kn + v} \right)^n$$

Tableau 4. - Récupération additionnelle réalisable au maximum par plusieurs extractions au lieu d'une, avec des volumes égaux de solvant par extraction

| Nombre total d'ex-tractions <i>n</i> | Récupération additionnelle maximum (ΔP_n) _{max} % * | (K·p) _{max} | Volume de solvant par extraction, l/p ** | | | | Récupération après la première extraction *** % * |
|---|--|----------------------|--|------|------|------|--|
| | | | 1/5 | 1/3 | 1/2 | 1/1 | |
| | | | Coefficient de partage, K | | | | |
| 2 | 25 | 1,000 | 0,20 | 0,33 | 0,50 | 1,00 | 50 |
| 3 | 38 | 1,366 | 0,27 | 0,46 | 0,68 | 1,37 | 42 |
| 4 | 47 | 1,702 | 0,34 | 0,57 | 0,85 | 1,70 | 37 |
| 5 | 53 | 2,020 | 0,40 | 0,67 | 1,01 | 2,02 | 33 |

* pour cent de la quantité totale présente dans la solution à extraire

** $p = \frac{\text{cm}^3 \text{ de solution à extraire}}{\text{cm}^3 \text{ de solvant d'extraction}}$

*** Dans les mêmes conditions (même valeur du produit K·p) qui permettent d'obtenir le maximum de récupération par l'ensemble des extractions suivantes

Nous représentons la relation entre le nombre (*n*) de portions du solvant d'extraction et la récupération obtenue (100 P_n %) dans la figure 2, en choisissant, comme pour la figure 1, quelques valeurs typiques de *v* et K. Là aussi, coefficient de partage et volume de solvant ne peuvent être considérés indépendamment l'un de l'autre ; c'est le quotient $\frac{v}{K}$ qui compte. On voit que l'effet de la sousdivision (et du travail supplémentaire qui en résulte) est pratiquement nul dans les conditions peu favorables ($\frac{v}{K} < 0,5$) ou très favorables ($\frac{v}{K} > 20$) et qu'il est relativement modeste dans les conditions intermédiaires. C'est la division en deux qui est la plus efficace, le rendement des sousdivisions suivantes (de 2 à 3, de 3 à 4, etc.) allant en diminuant.

On peut calculer la récupération additionnelle (ΔP_n) obtenue en employant une quantité donnée (*v*) de solvant en deux ou plusieurs (*n*) portions égales au lieu d'une portion :

$$\Delta P_n = P_n - P_1 = \frac{K}{K+v} - \left(\frac{Kn}{Kn+v}\right)^n$$

La maximum (ΔP_n)_{max} de ce gain est réalisé pour les valeurs de $\frac{v}{K}$ qui remplissent la condition suivante :

$$\left(1 + \frac{v}{Kn}\right)^{n+1} - \left(1 + \frac{v}{K}\right)^2 = 0$$

ce que l'on peut aussi écrire ainsi :

$$\sum_{r=0}^{n-2} \left| \binom{n+1}{r} n^r \left(\frac{v}{K}\right)^{n-r} \right| - \frac{n^n (n-1)}{2} \frac{v}{K} - n^n (n-1) = 0$$

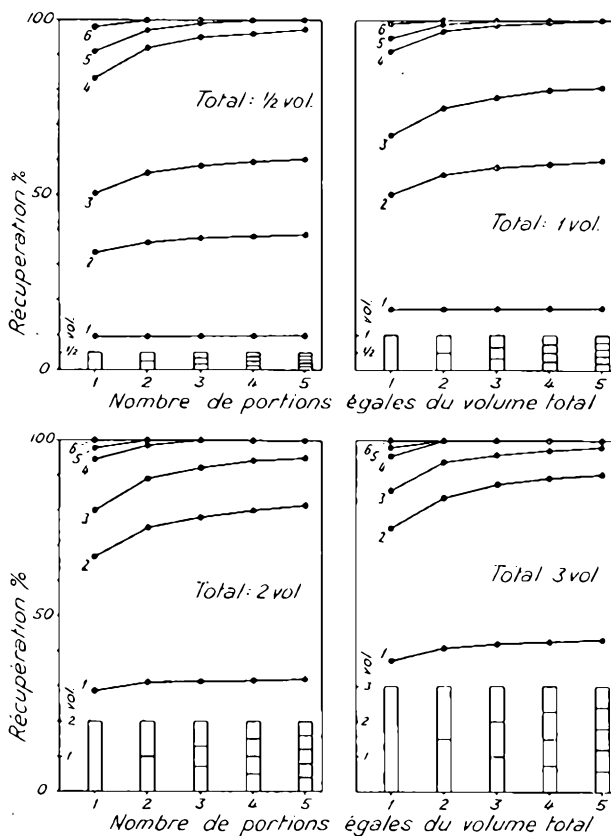


Fig. 2. - Effet de la sousdivision d'une quantité fixe du solvant en plusieurs portions sur l'efficacité de l'extraction par partage entre deux phases liquides

Courbes: Récupération de substances avec le même coefficient de partage (K)

Colonnes: Quantité totale de solvant par rapport à la solution à extraire

| | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| Courbe n° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Valeur de K: | 5,00 | 1,00 | 0,50 | 0,10 | 0,05 | 0,01 |

Ce sont des équations du *n*^{ème} degré en $\frac{v}{K}$. On peut obtenir les valeurs numériques de $\frac{v}{K}$ par approximation itérative ; en les insérant dans l'expression pour ΔP_n , on obtient les maxima des récupérations additionnelles réalisables (tableau 5). Il est intéressant de noter que même en augmentant indéfiniment le nombre de portions ($n \rightarrow \infty$), la récupération additionnelle maximum tend rapidement vers une limite déterminée par la condition

$$\frac{v}{K} - 2 \ln \left(1 + \frac{v}{K}\right) = 0$$

Contrairement au tableau 4, les valeurs optimales de $\frac{v}{K}$

se situent dans une région intermédiaire, plutôt favorable, permettant déjà une récupération de 75 % avec une seule extraction.

Il va de soi que toutes ces considérations théoriques se basent sur quelques suppositions qui en pratique ne sont pas remplies rigoureusement (non miscibilité des phases, indépendance entre coefficient de partage et concentration, etc.) ; mais l'approximation est suffisam-

Tableau 5. - Récupération additionnelle réalisable au maximum par sousdivision d'un volume fixe de solvant d'extraction en plusieurs portions égales, au lieu d'une seule extraction avec le même volume

| Nombre de portions <i>n</i> | Récupération additionnelle maximum (P_n) _{max} % * | $\left(\frac{v}{K}\right)_{max}$ | Volume total de solvant v^{**} | | | | Récupération par une extraction ^{***} % * |
|--------------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|------|------|------|---|
| | | | 1/2 | 1 | 2 | 3 | |
| | | | Coefficient de partage, <i>K</i> | | | | |
| 2 | 9 | 3,236 | 0,15 | 0,31 | 0,62 | 0,93 | 76 |
| 3 | 12 | 3,000 | 0,17 | 0,33 | 0,67 | 1,00 | 75 |
| 4 | 14 | 2,880 | 0,17 | 0,35 | 0,69 | 1,04 | 74 |
| 5 | 15 | 2,808 | 0,18 | 0,36 | 0,71 | 1,07 | 74 |
| ∞ | 20 | 2,513 | 0,20 | 0,40 | 0,80 | 1,19 | 72 |

* pour cent de la quantité totale présente dans la solution à extraire

** $v = \frac{\text{cm}^3 \text{ de solvant d'extraction}}{\text{cm}^3 \text{ de solution à extraire}}$

*** Dans les mêmes conditions (même valeur du quotient $\frac{v}{K}$) qui permettent d'obtenir le maximum de récupération additionnelle par sousdivision en plusieurs portions égales

ment proche de la réalité pour se demander quelles sont les conclusions pratiques se dégageant de cette analyse.

Dans des conditions très favorables ($K \cdot p < 0,05$) où l'on récupère 95 % ou plus par la première extraction, toutes les subtilités discutées n'auront aucune importance pratique. Une ou deux extractions suffiront à réaliser une récupération pratiquement complète; on extraira, par exemple, avec deux fois $\frac{1}{5}$ volume les substances dont $K < 0,01$.

Le choix judicieux du solvant permettra souvent d'éviter les conditions nettement défavorables. Mais si elles sont inévitables, il faut abandonner l'ampoule à décantier et avoir recours à un dispositif à extraction continue, puisque même après dix extractions avec chaque fois un volume, il restera encore 16 % non extraits si le coefficient de partage est de 5,00, en faveur de la solution à extraire.

Dans les conditions intermédiaires, disons pour les valeurs de K entre 0,1 et 1,0, nous recommandons de fixer d'abord la quantité totale (v) de solvant que l'on veut employer. Elle sera la plus grande encore manipulable sans difficulté et ne s'opposant pas à d'autres considérations d'ordre technique, et elle dépassera rarement un ou deux volumes. Pour l'extraction, elle sera divisée en trois portions égales.

Les coefficients de partage des corticostéroïdes urinaires (dans les systèmes eau/solvant employés pour l'extraction et le fractionnement) n'ont pas été publiés dans la littérature. Cependant, il existe des indications qui nous permettent de supposer que l'on se trouve en présence, pour la plupart des corticostéroïdes, de valeurs intermédiaires, en partie même favorables, si une phase aqueuse est extraite par l'acétate éthylique ou par un solvant chloruré. D'après une remarque de SILBER et

PORTER²⁴, on peut calculer que, pour le système eau/chloroforme (qui serait pratiquement identique au système urine/chloroforme), les coefficients de partage de la cortisone, du cortisol, de leurs acétates et dérivés tétrahydrogénés se situent entre 0,02 et 0,3, mais il est probable que la valeur la plus favorable correspond à un acétate et ne peut être prise en considération ici. Selon un calcul basé sur une remarque de BAGGETT⁴⁵, la tétrahydro-cortisone aurait un coefficient de partage de 0,7 dans le système urine/chloroforme. Quelques valeurs plus exactes, déterminées par L. L. ENGEL et par H. CARSTENSEN (communications personnelles) au moyen de distributions à contre-courant, sont données dans le tableau 6.

Tableau 6. - Coefficients de partage de quelques corticostéroïdes

| Phase aqueuse | H ₂ O | Tampon pH 5,1 | H ₂ O | Tampon pH 5,1 | NaHCO ₃ 8 % | Tampon pH 5,1 | H ₂ O |
|--|-------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|-------------------------------|
| Solvant | CHCl ₃ | CHCl ₃ | CH ₂ Cl ₂ | CH ₂ Cl ₂ | CH ₂ Cl ₂ | (C ₂ H ₅) ₂ O | C ₂ H ₆ |
| Cortisone | 0,06* | | 0,07* | | | | 0* |
| Corticostérone | | | | | | | 0,10** |
| 17-Hydroxycortisone | | | | | | | 0,11** |
| Cortisone | | | | | | | 1,09** |
| Cortisol | 0,11* 0,19* | | 0,13* 0,12* | 0* | | 0,59* | 2,86* 3,12** |
| 5 α -Prégnane-3 β , 11 β , 17 α -20, 21-pentol | | | 5,4* 4,6* | 1,5* | | | |

* Communiqué par L. L. ENGEL, Huntington Laboratories, Massachusetts General Hospital, Boston

** Déterminé à 22° et communiqué par H. CARSTENSEN, Institut de Physiologie de l'Université d'Upsal

Des solvants comme le benzène ou l'éther semblent se prêter moins bien à l'extraction des stéroïdes relativement polaires que sont les corticostéroïdes urinaires. HEARD et coll.^{15, 16, 40} ont recommandé le mélange chloroforme-éther 1 : 4 ou 1 : 5 qui est un moyen d'extraction très efficace, tout en conservant l'avantage d'une couche organique plus légère que l'eau.

Le *n*-butanol est le solvant classique pour l'extraction des stéroïdes conjugués de l'urine^{47, 48}. Son pouvoir d'extraction varie selon le pH de l'urine et il est peu volatil (p. d'é. 118°). Le mélange éther-éthanol 3:1 récemment introduit par EDWARDS et coll.⁴⁰ semble posséder plusieurs avantages et sera probablement appelé à remplacer le *n*-butanol.

La loi de partage n'est pas le seul point à considérer dans l'extraction des corticostéroïdes urinaires.

⁴⁵ B. BAGGETT, *Recent Progr. Hormone Res.* 9 (1954) 297.

⁴⁶ R. D. H. HEARD, *Recent Progr. Hormone Res.* 9 (1954) 441.

⁴⁷ S. L. COHEN et G. F. MARRIAN, *Biochem. J.* 30 (1936) 57.

⁴⁸ E. H. VENNING et J. S. L. BROWNE, *Proc. Soc. Exp. Biol.* (N. Y.) 34 (1936) 792.

⁴⁰ R. W. H. EDWARDS, A. E. KELLIE et A. P. WADE, *Mem. Soc. Endocr.* (London) 2 (1953) 53.

Si l'on veut, à tout prix, éviter les émulsions et les centrifugations emuycuses qu'elles nécessitent, on sera parfois tenté d'extraire en agitant doucement, sans mouvements brusques. Cette manière de faire pourra invalider toutes nos conclusions précédentes parce qu'elle risquerait d'abolir la condition essentielle du raisonnement en empêchant que l'équilibre entre les deux phases soit établi à chaque extraction. Nous croyons que c'est une erreur de vouloir éviter les émulsions de cette façon. Il est préférable de se servir d'un dispositif d'extraction mécanique qui permet l'établissement rapide de l'état d'équilibre sans formation d'émulsion, comme p.ex. l'extracteur de COHEN⁵⁰ ou le tapis roulant de JAYLE et CRÉPY⁵¹.

Si l'emploi d'une grande quantité de solvant assure une extraction complète et aide à éviter les émulsions, il prolonge aussi la durée de la distillation qui doit suivre pour obtenir l'extrait concentré. On a discuté (p.ex.⁵²) la possibilité de pertes appréciables que pourrait entraîner une distillation prolongée, même sous vide partiel dans un bain-marie de 40 ou 50°. Il est évident que cela limiterait le volume utile de solvant pour les extraits préparés en vue d'un dosage quantitatif.

L'extrait brut contient encore plus de substances indésirables, empêchant une réaction colorimétrique valable. Après des lavages alcalins et aqueux, suivis de l'évaporation du solvant, on obtient ce que l'on appelle couramment l'extrait des stéroïdes neutres bien que son poids dépasse, bien entendu, encore de beaucoup sa teneur en stéroïdes. Pour la majorité des analyses courantes au laboratoire clinique, la purification se termine à ce stade. Le résultat obtenu au moyen du dosage colorimétrique donnera une valeur globale.

Mais la purification et le fractionnement de l'extrait peuvent être poussés beaucoup plus loin, voir même jusqu'à la séparation en stéroïdes individuels, à l'aide d'un ou de plusieurs des procédés suivants :

- (a) partage entre benzène et eau^{14, 28, 53, 54};
- (b) séparation en substances cétoniques et non cétoniques moyennant la transformation en hydrazones hydrosolubles avec le réactif T de GIRARD (SPRECHLER⁵⁵);
- (c) séparation en substances hydroxyliques et non hydroxyliques au moyen des héli-esters hydrosolubles formés avec l'acide succinique⁵⁶;
- (d) séparation en 3 α - et 3 β -hydroxy-stéroïdes par précipitation de ces derniers à l'aide de la digitonine⁵⁷;
- (e) chromatographie sur silicagel⁵⁸;
- (f) chromatographie sur papier dans un système à imprégnation (p.ex.²⁰);

(g) chromatographie sur papier dans un système équilibré en phase vapeur (p.ex.⁶⁰).

Grâce à des combinaisons judicieuses de ces techniques, nos connaissances sur le taux normal ou pathologique des corticostéroïdes urinaires individuels sont en plein développement.

Une méthode remarquable, publiée par ROMANOFF et coll.⁵⁸, combine les techniques (a), (e) et toute une série de chromatogrammes selon (f) pour déterminer, dans un extrait correspondant à l'excrétion de 48 heures, 35 substances pour la plupart non encore identifiées, mais apparaissant avec une régularité étonnante dans les urines d'hommes et femmes de tous les âges; selon leurs propriétés connues jusqu'à présent, il s'agit probablement à quelques exceptions près de stéroïdes. — La méthode, moins complexe, décrite par DE COURCY et coll.⁵¹ utilise les techniques (a) et (g) et permet de déceler, dans un extrait correspondant à 1/10 ou 1/4 de l'excrétion de 24 heures, environ 14 stéroïdes soit α -cétoniques (donc réducteurs), soit Δ^4 -3-cétoniques (donc montrant une fluorescence jaune après traitement avec NaOH⁵⁹), dans des quantités allant de 5 à 4000 μ g/24 h. — Grâce aux méthodes de NEHER et WETTSTEIN⁶⁰ et DE COURCY et GRAY⁵³, nous avons pu réaliser le dosage semiquantitatif de l'aldostérone dans un extrait correspondant à l'excrétion de 24 heures⁶¹, en appliquant les techniques (a), (e), (f) et (g).

Nous nous bornons à citer ces trois exemples qui mettent en relief toute l'importance qu'a prise aujourd'hui la chromatographie sur papier dans l'analyse des stéroïdes urinaires comme dans beaucoup d'autres domaines. Si la chimie organique classique, pour identifier une substance inconnue avec un stéroïde donné au moyen des points de fusion simples et mixte et des rotations optiques, avait besoin de quelques milligrammes de cristaux, le centième, parfois même le millième de cette quantité sera suffisant, sous forme d'une tache sur papier, pour l'identification chromatographique. Celle-ci se fera au moyen des valeurs R_F (ou d'autres mesures du déplacement chromatographique) dans plusieurs systèmes de solvants, à l'aide d'une série de réactions colorées spécifiques et de la spectrophotométrie dans l'ultraviolet, le visible ou l'infrarouge. Pour les détails techniques, nous renvoyons aux publications de DENT⁶², BLOCK et coll.⁶³, CRAMER⁶⁴.

Il est cependant nécessaire de formuler ici une restriction importante : la chromatographie sur papier est

⁵⁰ S. L. COHEN, *J. Lab. Clin. Med.* 36 (1950) 769.

⁵¹ M. F. JAYLE et O. CRÉPY, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (Paris) 34 (1952) 435.

⁵² A. M. ROBINSON, H. L. MASON et G. F. MARRIAN, *Recent Progr. Hormone Res.* 9 (1954) 279, 281.

⁵³ C. DE COURCY et C. H. GRAY, *J. Endocr.* 9 (1953) 391.

⁵⁴ C. DE COURCY, I. E. BUSH, C. H. GRAY et J. B. LUNNON, *J. Endocr.* 9 (1953) 401.

⁵⁵ M. SPRECHLER, *Acta Endocr.* (Copenhague) 4 (1950) 205.

⁵⁶ G. PINCUS et W. H. PEARLMAN, *Endocrinology* 29 (1941) 413.

⁵⁷ R. M. HASLAM et W. KLYNE, *Lancet* 1 (1952) 285.

⁵⁸ L. P. ROMANOFF, R. S. WOLF, M. CONSTANCE et G. PINCUS, *J. Clin. Endocr.* 13 (1953) 928.

⁵⁹ I. E. BUSH, *Biochem. J.* 50 (1952) 370.

⁶⁰ R. NEHER et A. WETTSTEIN, *Acta Endocr.* (Copenhague) 18 (1955) 386.

⁶¹ M. L. HELMREICH, A. RIONDEL et R. BORTH, Communication présentée à la réunion de la Société suisse d'Endocrinologie du 26 février 1955 à Bâle, *Schweiz. med. Wschr.* 85 (1955) 660.

⁶² C. E. DENT (Edit.), *Chromatography*, in *Brit. Med. Bull.* 10 (1954) 161-252 (numéro spécial).

⁶³ R. J. BLOCK, E. L. DURRUM et G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, Academic Press, New York 1955.

⁶⁴ F. CRAMER, *Papierchromatographie*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1954.

avant tout une technique de séparation (comme l'ampoule à décanter), basée (comme celle-ci) sur les différences des coefficients de partage qui se reflètent dans les valeurs R_f . Elle facilite l'identification, mais à elle seule ne suffit pas. En effet, il est utile de se rappeler que, même après une purification poussée, un extrait dit stéroïdique contient encore d'autres substances et que parmi celles-ci il peut y en avoir qui ressemblent par plusieurs points à l'un ou l'autre stéroïde. La caféine,

par exemple, est éliminée dans les urines et reste avec la corticostérone jusqu'au dernier chromatogramme⁵⁸. ZANDER et SIMMER⁶⁵ ont vu une impureté inconnue provenant des solvants, qui se déplaçait sur le chromatogramme comme la progestérone. Seul l'emploi des moyens d'identification les plus divers pourra nous mettre à l'abri d'erreurs pénibles.

⁶⁵ J. ZANDER et H. SIMMER, *Klin. Wschr.* 32 (1954) 529.

(A suivre)

Bestimmung von Phosphorsäuren

Von H. ESCHMANN und R. BROCHON

Kantonales Laboratorium Bern

I. Allgemeines

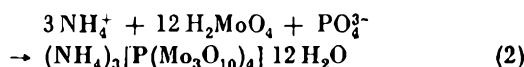
Die hervorragende Bedeutung, die dem Element Phosphor in der analytischen Praxis zukommt, wird besonders in den letzten Jahren durch eine große Anzahl Publikationen betont. Die Untersuchung von biologischem Material steht dabei an erster Stelle. Bei vielen Stoffwechselfvorgängen nehmen die Phosphorverbindungen dank ihrer Reaktionsfähigkeit eine Schlüsselstellung ein. Dementsprechend ist der Phosphorgehalt von Nahrungsmitteln von großer Wichtigkeit. Der Phosphorgehalt kann als Ganzes oder in besonderer Bindungsform eine charakteristische Zahl für die Beurteilung eines bestimmten Nahrungsmittels abgeben. Wegen der leichten Spaltbarkeit der organischen Phosphorverbindungen kann zudem die Feststellung der relativen Bindungsverhältnisse Auskunft über den Zustand des Lebensmittels, d. h. der Frische oder der Verderbnis des Produkts geben. Da der Phosphorgehalt vieler Nahrungsmittel durch den Phosphatgehalt des Ackerbodens beeinflusst wird, ist in der Agrarkulturchemie die Kenntnis des Phosphatgehaltes von Böden und Düngemitteln notwendig. Zu erwähnen ist außerdem die wichtige Rolle der Phosphate in der modernen Seifen- und Kosmetikindustrie.

Im Prinzip beruht die Bestimmung der Phosphorsäure auf folgenden Umsetzungen:

- a) Fällung der Orthophosphate als Magnesiumammoniumphosphat mit anschließender gravimetrischer oder maßanalytischer Bestimmung:



- b) Fällung als Ammoniumphosphormolybdat und gravimetrische oder maßanalytische Bestimmung des Niederschlages:



- c) Direkte oder indirekte maßanalytische Bestimmung durch Fällen als Silbersalz:



- d) Kolorimetrische Bestimmung durch Reduktion in den Phosphormolybdänblaukomplex.

Daneben gibt es eine Anzahl weniger häufig angewandte Verfahren, wie z. B. Fällung als Phosphor-Strychnin-Molybdän-Komplex. Die wichtigsten Methoden sind im folgenden kurz besprochen.

II. Übersicht über die verschiedenen Verfahren

A. Gravimetrische Methoden

Magnesiumammoniumphosphat: Wir haben bei der Entwicklung der komplexometrischen Bestimmungsart Versuche mit der klassischen Fällung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat¹ mit anschließender Verbrennung des Niederschlages und Bestimmung als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ausgeführt. Einmal mehr zeigte sich, daß diese Methode äußerst genaue Resultate liefert. Der große Zeitaufwand hat jedoch diese Bestimmungsform aus den meisten Laboratorien verbannt. Eine ganze Reihe von Wissenschaftlern versuchte deshalb die gravimetrischen Methoden zu vereinfachen.

So schlägt LEDERLE² vor, die Magnesiumammoniumphosphat-Fällung mit Aceton zu trocknen und anstelle der Überführung in Pyrophosphat direkt als $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu wägen. Zur Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes dient ein empirisch ermittelter Faktor. UHL³ bezeichnet die bei der Überprüfung dieser Methode erhaltenen Resultate trotz Abweichungen bis 1,4% von den Werten der Glühmethode als sehr zufriedenstellend.

TERLET und BRIAN⁴ fällen die Phosphorsäure mit Magnesiummischung in Gegenwart von Ammoniumcitrat. Auch H. und W. BILTZ⁵ benutzen das Citratverfahren. Die Citronensäure hat die Aufgabe, das Mitfällen von Eisen und Aluminium zu verhindern, d. h. dreiwertige Metalle komplex zu binden. Wie wir später sehen wer-

¹ F. P. TREADWELL, *Quantitative Analyse II*, Verlag Deuticke, Leipzig/Wien 1922.

² P. LEDERLE, *Z. anal. Chem.* 121 (1939) 241.

³ F. A. UHL, *Z. anal. Chem.* 122 (1940) 398.

⁴ H. TERLET und A. BRIAN, *Ann. Falsific.* 27 (1934) 541.

⁵ H. und W. BILTZ, *Ausführung quantitativer Analysen*, Verlag Hirzel, Leipzig 1930.

den, ist diese Komplexbildung bei Anwesenheit von Calcium ungenügend, und der Niederschlag nicht frei von Fremdionen.

Ammoniumphosphormolybdat: Schon sehr früh wurde der Vorschlag gemacht, die Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat zu fällen. Grundlegend sind die Arbeiten von WOY⁶, JORGENSEN⁷ und von KITAJIMA⁸. WOY weist speziell darauf hin, daß bei der Molybdatmethode die Phosphorsäure in Anwesenheit von Metallen gefällt werden kann. Dies bedingt allerdings eine Umfällung und in der Folge eine verlängerte Analysenzeit.

SARUDI⁹ untersuchte die gravimetrische Methode von WOY sehr ausführlich und bringt folgende Korrekturen an: Der Niederschlag muß länger als eine Viertelstunde stehengelassen werden und soll durch ein Porzellan-A2-Filter filtriert werden, da nach seiner Beobachtung 1G4-Glasfiltertiegel leicht durchlässig sind. Dabei erhält er gegenüber TREADWELL eine stärkere Annäherung des Faktors zum theoretischen Wert.

NYDAHL¹⁰ schrieb eine grundsätzliche Arbeit über die Ammoniumphosphormolybdatmethode. Außer einer speziellen Untersuchung über den Einfluß der Konzentration des Molybdäns weist diese Arbeit ein sehr umfangreiches Literaturverzeichnis auf.

SPENGLER¹¹ untersuchte die Veränderungen der Molybdatfällungen beim Filtrieren und Auswaschen mit Aceton sowie beim Trocknen. Der Molybdatniederschlag scheint auf äußere Einflüsse viel leichter zu reagieren als der Magnesiumammoniumniederschlag. Normale Werte werden nur beim Absaugen mit reduziertem Vakuum von 15 bis 20 mm Hg erhalten, während höhere Drucke höhere Werte liefern. Zudem enthält der Niederschlag 5 Moleküle Aceton an Stelle von Wasser und 1 Molekül NH₃ mehr, als normalerweise angenommen wird.

Die Temperatureinflüsse bei der Fällung sind Gegenstand der Untersuchungen von FREY¹².

Weitere Methoden: Daß die Variationen der Molybdatmethode nicht immer zu befriedigenden Resultaten führten, ergibt sich aus den Versuchen von EMDEN¹³, der die gravimetrische Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphor-Strychnin-Molybdän-Komplex vornimmt. Der Vorteil, eine stöchiometrische Zusammensetzung des Niederschlages zu erhalten, wird durch folgende Nachteile wieder aufgehoben: Die Ermittlung eines Blindwertes ist unumgänglich. Die Art des Aufschließens von biologischem Material ist von starkem Einfluß. Selenkatalysatoren und Perhydrol können erhebliche Fehler verursachen.

Auch KESCHAN¹⁴ versuchte neue Wege zu gehen und fällt die Phosphorsäure mit basischem Wismutnitrat in salpetersaurer Lösung. Diese Methode nimmt sehr viel Zeit in Anspruch, wird doch die Bestimmung in zwei Abschnitten, einer Haupt- und einer Nachfällung ausgeführt. Zudem besteht der Nachteil, daß Erdalkali- und Alkalimetalle zum Teil mitgerissen werden.

Als letzte Möglichkeit der gravimetrischen Bestimmung möchten wir die schwerlösliche Verbindung von Ammoniummolybdat und Oxin nach SCHARRE¹⁵ erwähnen.

B. Maßanalytische Methoden

Daß Versuche angestellt wurden, durch titrimetrische Verfahren schneller und ebenso genau wie mit den gravimetrischen Methoden zu arbeiten, versteht sich von selbst. So versuchte LEITHE¹⁶ eine direkte Titration der mineralischen Lösung mit Natronlauge bei Anwesenheit eines Ca-Ionenüberschusses und einem Mischindikator, der sowohl die Umwandlung der Phosphorsäure in Dihydrogenphosphat als auch dessen Umwandlung in Hydrogenphosphat anzeigt. Wie bei manchen andern Methoden stören Eisen und Aluminium die Bestimmung.

FLATT und BRUNISHOLZ¹⁷ haben mit Erfolg zwei titrimetrische Analysengänge ausgearbeitet. Entweder wird die Phosphorsäure, die als Anion vorliegt, bei einem pH von 9,2 bis 9,3 (Boraxpuffer) mit AgNO₃ titriert oder in Anlehnung des Verfahrens von KOLTHOFF¹⁸ mit überschüssigem AgNO₃ gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und der Überschuß an AgNO₃ zurücktitriert.

NEU¹⁹ fällt die Phosphorsäure zuerst als MgNH₄PO₄ und dann das überschüssige Magnesium mit einem Überschuß an Arsenat. Die Fällung wird in HCl gelöst und das Arsenat jodometrisch bestimmt. Eine weitere Titrationmethode arbeitet mit Bismutylchloratlösung²⁰. Im neuen schweizerischen Seifenbuch²¹ finden wir u. a. eine praktische maßanalytische Bestimmung des Gesamtphosphatgehaltes in Seifen und seifenhaltigen Waschmitteln. Man fällt in der Hitze mit einer Ammoniummolybdatlösung, filtriert den Niederschlag ab, löst die Fällung mit NaOH auf und titriert die überschüssige Lauge mit HCl zurück.

Sowohl HUDITZ und FLASCHKA²⁴ als auch SCHWARZENBACH^{22, 23} bestimmen das Phosphat auf komplexometrischem Wege. Sie fällen die Orthophosphate nach der

¹⁴ A. KESCHAN, *Z. anal. Chem.* 125 (1943) 6.

¹⁵ K. SCHARRE, *Biochem. Z.* 261 (1933) 444.

¹⁶ W. LEITHE, *Mikrochim. Acta* 33 (1947) 200.

¹⁷ R. FLATT und G. BRUNISHOLZ, *Anal. Chim. Acta* 1 (1947) 124.

¹⁸ M. KOLTHOFF, *Die Maßanalyse II*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1931.

¹⁹ R. NEU, *Fette u. Seifen* 52 (1950) 298.

²⁰ W. RATHJE und W. THISTLETHWAITE, *Analyst* 77 (1952) 48.

²¹ Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, *Seifen und Waschmittel*, Verlag Huber, Bern 1955.

²² *Die Komplexe*, Broschüre der Siegfried AG, Zofingen 1953.

²³ G. SCHWARZENBACH, *Die komplexometrische Titration*, Verlag Enke, Stuttgart 1955.

²⁴ F. HUDITZ und H. FLASCHKA, *Z. anal. Chem.* 135 (1952) 333.

⁶ R. WOY, *Chem.-Ztg.* 21 (1897) 442.

⁷ G. JORGENSEN, *Z. anal. Chem.* 107 (1936) 161 und 108 (1937) 190.

⁸ S. KITAJIMA, *Chem. Zbl.* 1932, I, 1270.

⁹ J. SARUDI, *Z. anal. Chem.* 129 (1948) 100.

¹⁰ F. NYDAHL, *Lantbruks Högskolans Ann.* 10 (1942) 109.

¹¹ W. SPENGLER, *Z. anal. Chem.* 124 (1942) 241.

¹² M. FREY, *Bull. Soc. Chim. France* 1950, 685.

¹³ G. EMDEN, *Z. physiol. Chem.* 113 (1921) 138.

klassischen Methode als Magnesiumammoniumphosphat, lösen den Niederschlag in Säure auf, gehen eine genau bekannte Menge Komplexon zu und titrieren bei pH 10 das überschüssige Komplexon mit einer Magnesiumstandardlösung zurück. Das Verfahren ist im III. Abschnitt Gegenstand einer näheren Untersuchung.

C. Kolorimetrische Methoden

Durch die Möglichkeit, die Phosphorsäure als Molybdänblaukomplex kolorimetrisch zu bestimmen, wurde der Analysengang bedeutend verkürzt²⁵. Dieser Zeitgewinn geht allerdings auf Kosten der Genauigkeit. Einen primären Fehler, denjenigen der ungenauen Ablesung, eliminiert THEORELL²⁶ weitgehend durch Anwendung des PULFRICH-Spektrophotometers. Auch ZINDZADZE²⁷ und andere Autoren²⁸ weisen darauf hin, daß sich bei der erforderlichen großen Verdünnung kleinste Meßabweichungen bereits zu Fehlern von mehreren Prozenten bei der Berechnung des Endresultates ausweiten. RINGBOM²⁹ untersuchte die möglichen Fehler der kolorimetrischen Methoden und gibt fünf grundsätzliche Schwierigkeiten an: Meß- und Wägefeler bei der Herstellung der Lösungen – ungewisser chemischer Verlauf der Reaktion – ungenaues Verhalten der Farblösung gegenüber dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz – Unkonstanz der Lichtintensität – Fehler bei der Ablesung.

In einer Reihe von Laboratorien³⁰⁻³⁴ wurde versucht, die Genauigkeit der kolorimetrischen Bestimmung zu erhöhen. E. und E. TSCHOPP³⁵ z. B. entwickeln den Molybdänblaukomplex unter stets gleichbleibenden Bedingungen im siedenden Wasserbad, während WUHRMANN und HÖGL³⁰ in der Kälte entwickeln und nach genau 13 Minuten die Ablesung im Pulfrich vornehmen. Auch bei dieser Vorschrift ist jedoch mit Fehlern von mehreren Prozenten zu rechnen.

Neuere Datums sind die Versuche von GERICKE und KURMIES³⁷ über eine kolorimetrische Bestimmung mit Vanadat-Molybdat. Ihre Behauptung, daß dadurch die LORENTZ-Methode³⁸ auch in bezug auf Genauigkeit ersetzt werden kann, wird allerdings von SCHEFFER und PANJEMKAMP³⁹ scharf zurückgewiesen. EPPS⁴⁰ bestimmt

²⁵ M. FISKE-SUBBAROW, *J. Biol. Chem.* 66 (1925) 375.

²⁶ T. THEORELL, *Biochem. Z.* 230 (1931) 1.

²⁷ R. ZINDZADZE, *Z. anal. Chem.* 82 (1930) 383.

²⁸ M. POPP und H. WESTERHOFF, *Z. Bodenkunde, Pflanzenernährung* 4 (1937) 19.

²⁹ A. RINGBOM, *Z. anal. Chem.* 115 (1938/39) 332.

³⁰ R. KITSON und M. MELLON, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* 16 (1944) 379.

³¹ G. KORTÜM, M. KORTÜM-SEILER und B. FINK, *Z. angew. Chem.* 58 (1945) 37.

³² M. ZIMMERMANN, *Z. angew. Chem.* 55 (1942) 29.

³³ G. HEDRICH, *Die Wärme* 67 (1944) Nr. 4/5.

³⁴ W. HOLMAN und A. POLLARD, *Handbook of Colorimetric Chemical Analytical Methods*, Tintometer Ltd. 1953.

³⁵ E. und E. TSCHOPP, *Helv. Chim. Acta* 15 (1932) 793.

³⁶ H. WUHRMANN und O. HÖGL, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 35 (1944) 273.

³⁷ S. GERICKE und B. KURMIES, *Z. anal. Chem.* 137 (1952/53) 15.

³⁸ M. LORENTZ, *Anal. Falsific.* (août 1934).

³⁹ F. SCHEFFER und H. PANJEMKAMP, *Z. anal. Chem.* 138 (1953) 266.

⁴⁰ A. EPPS, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1062.

den Gehalt an wasser- und citratlöslicher Phosphorsäure durch ein direktes, spektralphotometrisches Verfahren, unter Anlehnung an die übliche USA-Vorschrift⁴¹ und die Vanadomolybdatmethode von BARTON⁴². Auch WINKLER⁴³ empfiehlt zur Bestimmung des Eigehaltes von Lebensmitteln eine Vanadomolybdänmethode. Die Färbung entsteht in stark saurem Milieu und gibt mit dem Zeiß-Spektralphotometer gute Werte.

Zusammenfassend lassen sich die Vor- und Nachteile bei den bisher bekannten Methoden folgendermaßen umschreiben:

1. Die Fällung als Magnesiumammoniumphosphat ist sehr exakt, darf jedoch nur in reinen Lösungen angewendet werden. Mehrwertige Kationen, speziell Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} stören. Praktische Anwendung findet sie heute noch bei der Beurteilung von Düngemitteln (Thomasmchl) und in den offiziellen Laboratorien, in denen kein Photometer zur Verfügung steht.

2. Der Niederschlag bei der Molybdatmethode ist schwer mit einer genau definierten Zusammensetzung zu erhalten, und die darin enthaltenen Phosphate entsprechen nicht genau dem theoretischen Wert. Es muß deshalb mit einem empirischen Faktorgerechnet werden. Der Vorteil dieser Fällungsart liegt in ihrer Unempfindlichkeit gegen störende Kationen. Bei Boden und Düngemittelanalysen wird deshalb oft mit Molybdat gefällt, der erhaltene Niederschlag wieder aufgelöst und die Phosphorsäure nach der Magnesiumammoniumphosphatmethode bestimmt.

3. Die Kolorimetrie bringt einen großen Zeitgewinn, der aber auf Kosten der Genauigkeit geht. Ein wichtiger Vorteil der Kolorimetrie liegt in der Möglichkeit, kleinste PO_4^{3-} -Mengen (einige γ) wie sie in Böden und Ernteprodukten auftreten, ohne Schwierigkeiten zu bestimmen. In den meisten offiziellen Laboratorien der Schweiz wird nach einem kolorimetrischen Verfahren gearbeitet.

4. Die Argentometrie ist auf reine Lösungen beschränkt. Die Phosphatlösung soll keine andern mit Silberion fällbaren Anionen enthalten. An Kationen dürfen nur die Ionen der Alkalimetalle und das Wasserstoffion zugegen sein. Zudem muß der Silberphosphatniederschlag vor Licht geschützt werden.

III. Die komplexometrische Phosphorsäurebestimmung

Die von HUDITZ und FLASCHKA²⁴ beschriebene Methode gab nach der Einführung verschiedener Modifikationen recht gute Resultate. Das Prinzip der Analyse ist dabei folgendes:

Bei einem pH von ungefähr 8,5 bis 9,0 wird das PO_4^{3-} als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Damit die andern in der Lösung vorhandenen mehrwertigen Kationen nicht auch als Phosphate oder Hydroxyde aus-

⁴¹ USA Assoc. Offic. Agr. Chemists, *Official and Tentative Methods of Analyses*, 1945.

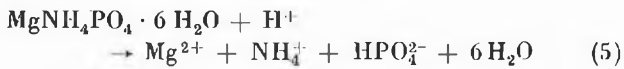
⁴² J. BARTON, *Anal. Chem.* 20 (1948) 1068.

⁴³ O. WINKLER, *Z. Lebensmittelunters. Forsch.* 100 (1955) 111.

fallen, wird eine genügend große Menge Komplexon III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) zugesetzt, um die störenden Metalle als lösliche Komplexe zu binden:



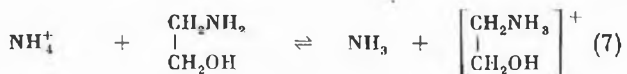
Von allen in Betracht fallenden Komplexen ist der Magnesiumkomplex am schwächsten, so daß überschüssiges Magnesium frei in Lösung bleibt und mit dem Phosphat entsprechend Gleichung (1) unter Bildung von MgNH_4PO_4 reagieren kann. Der Phosphatniederschlag wird abfiltriert, in einer starken Säure gelöst und das Magnesium komplexometrisch, durch indirekte Titration bestimmt.



Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß die Fällung des MgNH_4PO_4 nach TREADWELL⁴¹ die besten Resultate liefert. Bei einer Einwaage von 140 mg KH_2PO_4 wurden maximale Abweichungen von 0,2 mg, d. h. 1,5⁰/∞ erhalten. Die Methode hat allerdings zwei grundsätzliche Nachteile: Die Fällung muß in der Hitze erfolgen und lange stehengelassen werden.

In der Literatur wurde ein Verfahren gefunden⁴⁵, das in der Kälte eine rasche, vollständige Fällung aus homogener Lösung gestattet. Unter Zugrundelegung dieser Fällungsart wurde die komplexometrische Phosphorsäurebestimmung modifiziert. Durch die Fällung in der Kälte, durch die Anwendung eines speziellen kombinierten Fällungs- und Filtriergerätes, die Beseitigung von störendem Eisen und Aluminium mit einer einfachen Extraktion und durch die Verschärfung des Indikatorumschlages wurde eine komplexometrische Phosphatbestimmung ausgearbeitet, die bei größerer Präzision eine wesentliche Zeitersparnis bringt und die recht allgemeine Anwendbarkeit besitzt.

Prinzip des modifizierten Verfahrens: Das Magnesiumammoniumphosphat wird bei Zimmertemperatur aus der schwach sauren Lösung mit Aminoäthanol gefällt. Die pH-Änderung durch das Aminoäthanol nimmt einen Verlauf, wie er in den Abb. 1 und 2 grafisch dargestellt ist. Auf Grund der Reaktionen 7, 8 und 9 steigt bei Zusatz



von Aminoäthanol das pH bis zu dem für die Fällung günstigen Wert. Bei größeren Mengen von Phosphor-

säure (100–150 mg) beginnt die Fällung bei pH 6,5 und ist bei pH 9 beendet. Der Beginn der Fällung zeichnet sich durch einen pH-Sprung aus (Abb. 2). Kleine Mengen von PO_4^{3-} (1–3 mg) ergeben eine Verzögerung der Fällung, die erst bei pH 8–8,5 beginnt.

Eine Reihe praktischer Versuche⁴⁶ hat bewiesen, daß die Fällung unter einem pH von 8,5 noch unvollständig ist. Leider haben wir in diesem pH-Bereich keinen günstigeren Indikator als Phenolphthalein und sind deshalb gezwungen, Aminoäthanol bis zur starken Rotfärbung zuzusetzen.

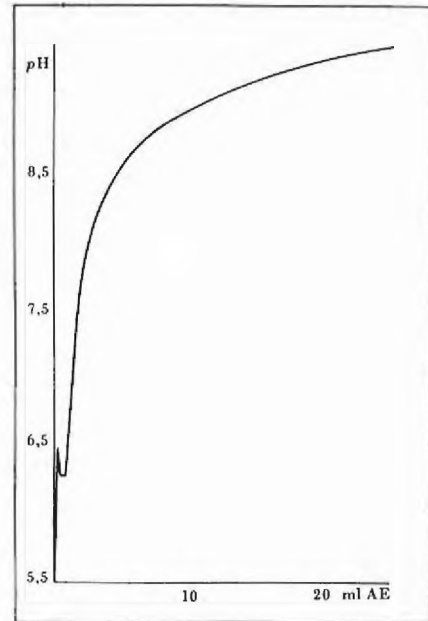


Abb. 1. Verlauf des pH-Wertes bei Zugabe von Aminoäthanol während der Fällung von MgNH_4PO_4

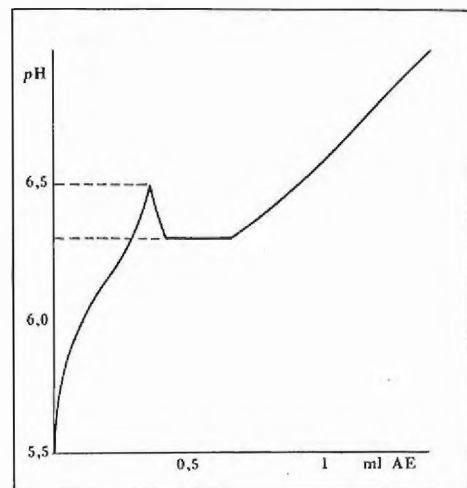


Abb. 2. pH-Verlauf beim Beginn der Ausfällung von MgNH_4PO_4

Die Pufferwirkung des NH_4Cl zeigt Abb. 3. Je mehr NH_4Cl vor der Fällung der Lösung zugesetzt wurde, desto langsamer steigt das pH an.

⁴¹ W.D.TREADWELL, *Tabellen zur quantitativen Analyse*, Verlag Deuticke, Wien 1947.

⁴⁵ ST-CHANANT und R.VIGIER, *Bull. Soc. Chim. France* 1954, 180.

⁴⁶ H.ESCHMANN und R.BROCHON, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 47 (1956) (im Druck).

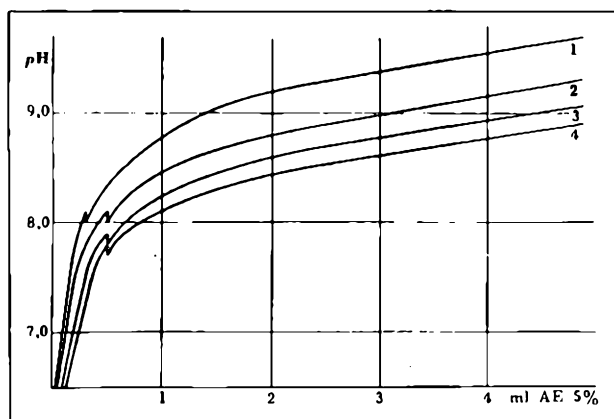


Abb. 3. Einfluß der NH_4Cl -Konzentration auf den pH-Verlauf bei der Fällung von MgNH_4PO_4 mit Aminoäthanol (1 = 0 g; 2 = 0,35 g; 3 = 0,70 g; 4 = 1,0 g NH_4Cl)

Um das Überführen des Niederschlages auf einen Glasfiltertiegel und die damit evtl. verbundenen Verluste zu vermeiden, haben wir in Abänderung des bei der komplexometrischen Zuckerbestimmung benützten Filterkolbens nach POTTERAT und ESCHMANN⁴⁷ einen ähnlichen Filterkolben* mit flachem Boden konstruiert (Abb. 4). Darin kann die Fällung mit Hilfe eines Magnetrührers leicht vorgenommen werden und Verluste bei der Filtration sind praktisch ausgeschlossen.

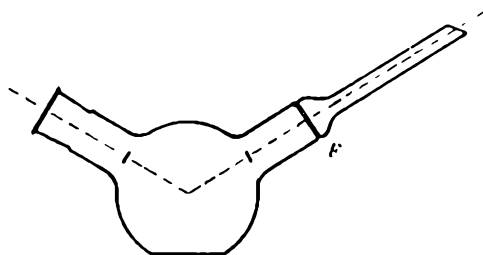


Abb. 4

Der in Salzsäure gelöste Niederschlag wird im Kolben mit einer bekannten Menge Äthylendiamintetracessigsäure (AcDTE) versetzt, alkalisch gemacht und das überschüssige Komplexon mit Magnesiumsulfat zurücktitriert. Zu dieser Komplexontitration benützt man als Indikator Erio-T-Schwarz. Bei der Halbmikro- und Mikrotitration ist der Umschlag von Blau nach Violett oft nur undeutlich wahrnehmbar. Eine wesentliche Verschärfung des Umschlages erhält man jedoch durch Hinzufügen von 6 bis 8 Tr. Methylrot. Die Titrationslösung bekommt dadurch eine grüne Farbe und der Umschlag nach Rotviolett ist sehr deutlich sichtbar.

Hydrolyse von Meta- und Pyrophosphat: Damit das Phosphat quantitativ gefällt werden kann muß es in der Lösung als Orthophosphat vorliegen. Bei der Verbrennung von organischem Material können Meta- und

* Wird in Lizenz von der Firma C. Kirchner AG, Bern, hergestellt.

⁴⁷ M. POTTERAT und H. ESCHMANN, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 45 (1954) 329.

Pyrophosphate entstehen. Ausführliche Versuche⁴⁸ zeigten, daß diese durch Kochen mit Schwefelsäure in Orthophosphat übergeführt werden können. Als einfaches praktisches Hilfsmittel hat sich dabei ein Acetylierungskolben von 150 ml Inhalt mit NS 12 und einem aufgesetzten Rohr von 50 cm Länge erwiesen. (Abb. 5). Zur Hy-



Abb. 5

drolyse wird die Lösung mit H_2SO_4 1-n versetzt und inert weniger Minuten auf 4–5 ml eingedampft. Der Rückstand enthält jetzt nur noch Orthophosphate.

Beseitigung störender Ionen: Das wichtigste Problem bei der Fällung der Phosphorsäure liegt in der Eliminierung von störenden Kationen. Bei Anwesenheit mehrwertiger Metalle ist der Niederschlag nicht rein. Auch wird die Bestimmung des Kationengehaltes durch eine Vortitration bei Gegenwart von Eisen gestört. Um störende Kationen abzutrennen oder zu binden, gibt es folgende Möglichkeiten:

- Der Niederschlag wird umgefällt (JORGENSEN⁷, LORENTZ³⁸, WOY⁸ AOAC⁴¹).
- Die Kationen werden mit Hilfe von Ionenaustauschern abgetrennt (SAMUELSON⁴⁹, GOUDIE und RIEMANN⁵⁰, KLEMENT⁵¹, SALMON⁵²).
- Die störenden Kationen werden als Komplexe gebunden:
 - mit Hilfe von Ammoniumcitrat. Dieses hat allerdings den Nachteil, daß anwesendes Calcium als Calciumcitrat ausgefällt werden kann.
 - Mit Komplexon. Sie lassen sich zum Teil jedoch mit Komplexon nur ungenügend binden und können eventuell als Hydroxyde oder Phosphate ausfallen.

⁴⁸ R. BROCHON und H. ESCHMANN, *Mitt. Lebensm. Hyg.* (im Druck).

⁴⁹ O. SAMUELSON, *Svensk. Kem. Tidskr.* 54 (1942) 124, zit. bei G. BRUNISHOLZ, *Chimia* 9 (1955) 97.

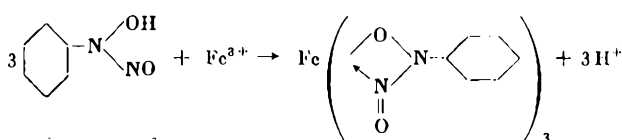
⁵⁰ A. J. GOUDIE und W. RIEMANN, *Anal. Chem.* 24 (1952) 1067.

⁵¹ R. KLEMENT, *Z. anal. Chem.* 127 (1944) 2.

⁵² J. E. SALMON, *J. Chem. Soc.* 1952, 2316.

3. Mit Milchsäure können kleine Mengen von Eisen und Aluminium (unter 9 mg) maskiert werden. Bei der Vortitration dürfen allerdings nicht mehr als 100 γ Eisen vorhanden sein, da sonst der Farbumschlag schleppend wird.

d) Eisen und Aluminium werden als Kupferronkomplex extrahiert. Große Mengen an Eisen und Aluminium lassen sich in sehr eleganter Weise durch das Ausschütteln mit Kupferron⁵³⁻⁵⁷ abtrennen. Das Kupferron (Nitrosophenylhydroxylamin) bildet mit Eisen und Aluminium eine in H₂O schwer lösliche Verbindung, die normalerweise abfiltriert und zur Eisen- oder Aluminiumbestimmung verascht wird. Die Kupferronverbindungen der beiden Metalle sind in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äther oder Essigester gut löslich und lassen sich durch einmaliges Ausschütteln im Scheidetrichter praktisch weitgehend abtrennen.



In wenigen Minuten wird auf diese Art eine Lösung erhalten, in der sich die Phosphorsäure ohne Schwierigkeiten bestimmen läßt. Restliche Spuren von Eisen (maximal 20 γ) werden mit Hilfe der Milchsäure gebunden.

IV. Experimentelles

Die Methode wurde bei Anwesenheit von folgenden Ionen ausprobiert:

K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, CH₃COO⁻

A. Reagenzien

Die große Empfindlichkeit der Komplexonmethode bedingt ein genaues Beachten des Reinheitsgrades der Reagenzien. Prinzipiell sind nur Reagenzien *pro analysi* zu verwenden. Für die Lösungen benützt man bidestilliertes oder Ionenaustauschwasser.

HCl 1-n und evtl. H₂SO₄ 1-n

NH₄OH 2-n

Milchsäure 90 %

Methylrot 0,5 %

Phenolphthalein 1 %

Kupferron 0,2-m: 0,31 g Kupferron + 10 ml H₂O durch Kohlefilter filtrieren.

Aminoäthanol 5 %: 10 ml Äthanolamin puriss «Fluka» werden mit H₂O auf 200 ml verdünnt.

Ammoniakalische Waschlösung: 5 g NH₄Cl + 80 ml NH₄OH_{konz} pro Liter (NH₄Cl m/10 + NH₄OH n/1).

⁵³ Organische Reagenzien für die anorganische Analyse, Merck, Darmstadt, Verlag Chemie, Weinheim 1952.

⁶⁴ A. PINKUS und E. BELCHE, *Bull. Soc. Chim. Belgique* 36 (1927) 277.

⁵⁶ R. FRESENIUS und G. JANDER, *Handbuch der analytischen Chemie*, 3. Teil, Band III, Springer-Verlag, Berlin 1942.

⁵⁸ H. FURNAN, B. MASON und S. PEKOLA, *Anal. Chem.* 21 (1948) 1325.

⁵⁷ E. GASTINGER, *Z. anal. Chem.* 139 (1953) 1.

Erio T in fester Verdünnung 1 : 100: 5 g NaCl werden in einem Mörser fein zerkleinert und mit 50 mg Erio T vermischt. Der Indikator ist in einem gut verschlossenen Glas aufzubewahren.

0,1-m Komplexon: 37,21 g Komplexon III «Siegfried» werden in 1 Liter Wasser gelöst. Besonders nach längerem Aufbewahren ist es empfehlenswert, das Produkt 6 bis 8 Stunden bei 50°C zu trocknen.

0,01-m-Komplexon: 3,721 g Komplexon III pro Liter Wasser.

0,1-m-MgSO₄-Lösung: 24,649 g MgSO₄ · 7 H₂O werden in 1 Liter Wasser gelöst. Das Salz ist sehr oft nicht formelrichtig zusammengesetzt. Es wird deshalb folgendermaßen kontrolliert: 1 g werden in einen Platintiegel genau eingewogen und je 1 Stunde bei 105°C, 130°C und 200°C getrocknet und anschließend in einen regulierbaren Ofen gebracht und eine Stunde bei 450°C belassen. Den Platintiegel bringt man in einen Vakuumexsikkator, läßt ¼ Stunden unter Vakuum abkühlen und wägt in einem verschlossenen Glas. Die Trocknung wird bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

0,01-m-MgSO₄-Lösung: 2,4649 g MgSO₄ · 7 H₂O pro Liter Wasser.

B. Bestimmung der Faktoren der Maßlösungen

Es ist empfehlenswert, die Faktoren der Komplexon- und Magnesiumsulfatlösungen zu bestimmen. Unerlässlich ist jedoch die Ermittlung eines Blindwertes, wie im folgenden beschrieben:

25 ml Komplexon III 0,01-m werden mit 10 ml HCl 1-n, 20 ml NH₄OH 2-n und 100 ml H₂O versetzt, und mit der 0,01-m-MgSO₄-Lösung nach Zugabe einer Spatelspitze Erio T (10–30 mg) und 6–8 Tr. Methylrot zurücktitriert.

C. Geräte

An speziellen Geräten benützt man:

Filterkolben mit flachem Boden, oder

100-ml-Recherglas und Filtertiegel G 4,

25-ml-Büretten (wenn möglich mit automatischer Nullpunkt-einstellung),

Magnetührwerk,

Absaugflasche nach Witt.

D. Analysengang

Die Lösung soll in 20 ml 0–20 mg PO₄³⁻ und maximal 100 γ Eisen enthalten.

1. *Bestimmung der Azidität:* Diese Operation ist notwendig, um eine bekannte Menge NH₄⁺-Ionen in der Lösung zu haben, Ist also der Gesamtsäuregehalt unbekannt, so muß zuerst mit einem aliquoten Teil die Azidität bestimmt werden. 20 ml Lösung sollen einen Überschuß von etwa 10 ml 1-n-Säure enthalten.

2. *Entfernung von Eisen und Aluminium.* Enthält die Lösung viel Aluminium und Eisen, so wird dieses auf folgende Weise entfernt: Die Lösung wird auf 5 bis 10 ml eingedampft und je nach Azidität zuerst mit einer starken Lauge und dann mit 2-n-Ammoniak, oder direkt mit 2-n-Ammoniak auf Methylrot neutralisiert (hier beginnt Eisen auszufallen). Dann fügt man 1 ml 1-n-HCl zu und bringt die Lösung zusammen mit 20 ml Äther in einen kleinen Scheidetrichter und fügt aus einer Bürette tropfenweise Kupferron zu. Beim Schütteln löst sich die ausgefallene Kupferronverbindung im Äther. Der Prozeß wird solange wiederholt, bis sich in der wäßrigen Phase kein Niederschlag mehr bildet. Die beiden Phasen werden getrennt, und der Äther noch dreimal mit 3 ml Wasser gewaschen. Die Lösung gibt man anschließend in einer Schale eine Viertelstunde aufs siedende Wasserbad und darauf in einen 50- oder 100-ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf.

3. *Komplexometrische Vortitration:* 5 ml der aufgefüllten Lösung werden mit 0,5 ml 0,1-m-MgSO₄ und 100 ml H₂O ver-

setzt, mit NH_4OH 2-n auf Methylrot neutralisiert und 5 ml Pufferlösung pH 10 zugegeben. Nach Zusatz einer Spatelspitze Erio T wird mit 0,1-m-Komplexon die Summe der Kationen bestimmt. Bei der Fällung der Phosphorsäure gibt man die vierfache Menge Komplexon 0,1-m zur vollständigen Bindung sämtlicher Fremdionen zu. Enthält die Lösung Kupfer, Kobalt oder Nickel, so müssen die Kationen durch indirekte Titration bestimmt werden, d. h. man fügt zuerst eine bekannte Menge Komplexon zu und titriert den Überschuss, mit der 0,1-m- MgSO_4 -Lösung zurück.

4. Die Bestimmung der Phosphorsäure: 20 ml Lösung, die zwischen 0 und 20 mg PO_4^{3-} enthalten soll, werden in einen flachen Filterkolben abpipettiert. Man fügt 5 ml MgSO_4 0,1-m, 0,5 ml Milchsäure und das aus der Vortitration ermittelte Quantum Komplexon 0,1-m zu. Hierauf wird zuerst unter ständigem Umrühren (Magnetrührer) mit 2-n- NH_4OH auf

Tab. 1

| Zugesetzte Kationen | mg PO_4^{3-} vorgelegt | mg PO_4^{3-} gefunden | Differenz in mg |
|--|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| | 19,00 | 19,02 | + 0,02 |
| | 9,50 | 9,49 | - 0,01 |
| | 9,50 | 9,50 | 0 |
| | 4,75 | 4,72 | - 0,03 |
| | 4,75 | 4,80 | + 0,05 |
| | 1,90 | 1,85 | - 0,05 |
| 5 mg Ca^{2+} | 9,50 | 9,49 | - 0,01 |
| 10 mg Ca^{2+} | 9,50 | 9,47 | - 0,03 |
| 20 mg Ca^{2+} | 9,50 | 9,43 | - 0,07 |
| 5 mg Cu^{2+} | 9,50 | 9,46 | - 0,04 |
| 10 mg Cu^{2+} | 9,50 | 9,47 | - 0,03 |
| 2,5 mg Mn^{2+} | 9,50 | 9,47 | - 0,03 |
| 5 mg Mn^{2+} | 9,50 | 9,45 | - 0,05 |
| 2,5 mg Fe^{3+} | 9,50 | 9,42 | - 0,08 |
| 5 mg Fe^{3+} | 9,50 | 9,46 | - 0,04 |
| 1 mg Al^{3+} | 9,50 | 9,47 | - 0,03 |
| 2 mg Al^{3+} | 9,50 | 9,32 | - 0,18 |
| 10 mg Ca^{2+} + 5 mg Cu^{2+} + 2,5 mg Mn^{2+} + 2,5 mg Fe^{3+} + 1 mg Al^{3+} | 9,50 | 9,52 | + 0,02 |
| 20 mg Ca^{2+} + 5 mg Cu^{2+} + 2,5 mg Mn^{2+} + 2,5 mg Fe^{3+} + 1 mg Al^{3+} | 9,50 | 9,43 | - 0,07 |

Methylrot neutralisiert, dann werden 2 Tr. Phenolphthalein zugefügt. Schließlich läßt man aus einer Bürette tropfenweise Aminoäthanol 5 % bis zur starken Rotfärbung zufließen (etwa 5 ml \rightarrow pH 9).

Der Niederschlag wird 20 bis 30 Minuten stehengelassen, darauf abfiltriert und dreimal mit etwa 10 ml ammoniakalischer Waschlösung ausgewaschen. Anschließend gibt man 5 ml HCl 1-n in den Filterkolben, erhitzt, löst den Niederschlag auf, und filtriert mittels des WITTSCHEN Absaugtopfes in einen Erlensmeyer-Kolben. Zuerst wird einmal mit 20 ml H_2O + 5 ml HCl 1-n und darauf einige Male mit heißem Wasser, dem man 1 Tr. HCl 1-n beifügt, nachgewaschen.

Falls keine Fällung erhalten wurde, wiederholt man die Operation indem man 10 ml 0,01-m- KH_2PO_4 -Lösung zufügt.

Zur titrimetrischen Bestimmung wird aus einer Bürette 25 ml Komplexon 0,01-m zugegeben, mit 20 ml NH_4OH 2-n alkalisch gemacht (pH 9,5-9,7), 6 bis 8 Tropfen Methylrot und eine Spatelspitze Erio T (10-30 mg) zugefügt und mit der eingestellten 0,01-m- MgSO_4 -Lösung der Komplexonüberschuss zurücktitriert.

5. Berechnung: 1 ml 0,01-m-Komplexon entspricht:

0,3098 mg P
0,9498 mg PO_4
0,7098 mg P_2O_5

6. Beleganalysen: Tab. 1 gibt Beleganalysen mit reinen Phosphatlösungen sowie mit Phosphatlösungen, denen verschiedene mehrwertige Kationen in bekannten Mengen zugesetzt wurden. In Tab. 2 werden Phosphatbestimmungen in einigen Lebensmitteln nach der modifizierten komplexometrischen Methode mit der kolorimetrischen Methode nach WUHRMANN und HÖGL³⁶ verglichen.

Tab. 2

| Lebensmittel | % PO_4^{3-} gefunden (nach obiger Methode) | % PO_4^{3-} gefunden (kolorimetrisch ³⁶) |
|--------------------|---|--|
| Eipulver | 2,43 | 2,34 |
| Diätkäse | 3,05 | 3,17 |
| Milch | 0,26 | 0,26 |
| Ruchmehl | 0,87 | 0,95 |
| Weißmehl | 0,56 | 0,50 |
| Zichorie | 0,83 | 0,83 |

Résumé

Les auteurs présentent d'abord une étude critique des diverses méthodes de dosage de l'ion PO_4^{3-} . Ils arrivent à la conclusion que le procédé le plus adéquat consiste en une précipitation sous forme de phosphate ammoniacomagnésien, suivie d'une titration complexométrique du magnésium contenu dans le précipité. Le mode opératoire proposé est une combinaison de la précipitation à froid selon ST-CHAMANT-VIGIER et du titrage complexométrique selon HUDITZ-FLASCHKA.

Chronique Chronik Cronaca

Die Hauptversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft fand am 26. Februar 1956 in Neuenburg unter dem Vorsitz von Herrn Prof. Dr. CH. BOISSONNAS statt. Über die Verhandlungen im geschäftlichen und wissenschaftlichen Teil wird in der April-Nummer der *Chimia* berichtet.

Unser Mitarbeiter Dr. R. H. HENZOG, Chefchemiker bei der Firma Dätwyler AG, ist von der «Institution of the Rubber Industry» in ihrer Sitzung vom 24. Januar 1956 zum F. I. R. I. (Fellow of the Institution of the Rubber Industry) ernannt worden. Dr. HENZOG hat sich auf dem Gebiete der Normung

sowie der Nachwuchsschulung in der schweizerischen Kautschukindustrie und – wie diese für einen Nichtbritten seltene Auszeichnung beweist – auch im Ausland einen Namen gemacht.

Ing.-Chem. MARC POTTERAT, Chemiker beim Eidgenössischen Gesundheitsamt, wurde vom Bundesrat zum Chef der chemisch-technischen Abteilung der Eidgenössischen Alkoholverwaltung gewählt.

Universität Basel. Dr. P. BAERTSCHI, Assistent an der physikalisch-chemischen Anstalt, hat sich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät für das Gebiet der physikalischen Chemie habilitiert.

Universität Genf. Dr. R. BORTU, Chemiker an der Maternité in Genf, hat sich an der Faculté des Sciences für das Gebiet der klinischen Hormonanalyse habilitiert.

Universität Zürich. Prof. Dr. H. SCHMID, Abteilungsvorstand am Chemischen Institut, wurde zum Dekan der philosophischen Fakultät II gewählt.

Am 16. September 1955 fand im Deutschen Museum in München eine Gedenkfeier für RICHARD WILLSTÄTTER und HANS FISCHER statt. An der Feier beteiligte sich von schweizerischer Seite Prof. Dr. A. STOLL, Basel, mit einem Vortrag über «Untersuchungen in der Tropfanreihe».

Prof. Dr. K. FREUDENBERG konnte in Heidelberg seinen 70. Geburtstag feiern. Aus diesem Anlaß wurde er von der technischen Hochschule in Darmstadt zum Ehrendoktor ernannt: «In Anerkennung seiner außergewöhnlichen wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiete der Gerbstoffe, der Zucker und Polysaccharide, insbesondere der Cellulose, des Lignins, sowie für seine grundlegenden Arbeiten auf stereochemischem Gebiet.» Die *Chemischen Berichte* und die *Angewandte Chemie* widmeten ihm ein Sonderheft. An der akademischen Geburtstagsfeier beteiligte sich Prof. Dr. W. KUHN aus Basel mit einem Vortrag über «Normale und anormale (durch Strukturen bewirkte) Gefrierpunktniedrigung».

Dr. I. LANGMUIR (Dr.-Ing. E.h.), ehemaliger Direktor der Forschungsabteilung der General Electric Co., Nobelpreisträger für Chemie 1932, konnte in Schenectady (USA) seinen 75. Geburtstag feiern.

Ihren 60. Geburtstag feierten Prof. Dr. W. HIEDER, München, und Prof. Dr. W. KLEMM, Münster. Die *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* widmet jedem der beiden Jubilare ein Sonderheft.

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker erreichte im Januar einen Bestand von zehntausend Mitgliedern.

Informations Informationen Notizie

Tagungen auf dem Gebiete der Korrosion 1956: 12. und 13. April: Tankerkorrosionstagung der Schiffbautechnischen Gesellschaft in Hamburg. – Anfang Oktober: Symposium der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde (Köln) «Zur Deutung der Spannungskorrosion von Nicht Eisenmetallegerungen» in Frankfurt am Main. – 22. November bis 3. Dezember: Erster Kongress der Europäischen Föderation für Korrosion, durchgeführt von der Société de Chimie Industrielle in Paris.

IV^e Salon de Chimie. In Paris wird vom 22. November bis 3. Dezember 1956 der «IV^e Salon de Chimie» unter den Hauptthemen «Caoutchouc – Matières Plastiques» durchgeführt.

Rassemblements des Arts Chimiques. Während der Dauer des «IV^e Salon de Chimie» werden eine Reihe von Kongressen abgehalten: «Le 29^e Congrès International de Chimie Industrielle»; «Le 1^{er} Congrès Européen de la Corrosion»; «La Conférence Européenne de Génie Chimique»; «Les Journées Techniques de Paris».

Russische Zeitschriften. Das Consultants Bureau in New York offeriert für 1956 komplette englische Übersetzungen der wichtigsten russischen Zeitschriften auf dem Gebiete der Biologie, Medizin, Elektronik, Physik sowie der reinen und angewandten

Chemie. Ebenfalls angeboten wird eine Übersetzung des vollständigen Berichtes über die russische Atomenergiekonferenz vom 1. bis 5. Juli 1955.

Index Internacional da Literatura Técnica e Científica. Ein internationaler Index über Neuerscheinungen auf dem Gebiete von Technik und Wissenschaft soll ab 1956 in Belo Horizonte (Brasilien) unter der Redaktion von Dr. JOSÉ BURGER erscheinen.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Burger Walter, dipl. Chem., Untere Bahnhofstraße 138, Domat-Ems GR

Isler Paul, cand. chem., Mariasteinstraße 7, Basel
Schwander Hans Dr., Peter-Rot-Straße 106, Basel

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 11. Januar 1956

A. ESCHENMOSE (Zürich), *Stereochemische Betrachtungen zur biogenetischen Isoprenregel*

Nach der klassischen Isoprenregel lassen sich die Terpenmoleküle in Isoprenreste zerlegen. Dies ist jedoch für Lanosterin, dessen Konstitution vor einigen Jahren aufgeklärt wurde, nicht der Fall. Nach neueren experimentellen Ergebnissen kam man zur Annahme, daß für die Biosynthese des Cholesterins außer Squalen auch Lanosterin eine hypothetische Zwischenstufe darstelle. 1953 haben L. RUZICKA und der Referent darauf hingewiesen, daß sich außer Lanosterin auch

die andern pentazyklischen Triterpene formell aus Squalen ableiten lassen. Diese Annahme sowie auch die möglichen Formulierungen analoger Zusammenhänge bei den Mono-, Sesqui- und Triterpenen gaben Veranlassung zur Aufstellung der «biogenetischen Isoprenregel», welche zu einem hypothetischen Schema der Biogenese der Terpenverbindungen geführt hat.

Seither ist die Konstitution mehrerer weiterer Triterpene aufgeklärt worden, so von Euphol, Tirucallol, Friedelin und Onocerin. Diese lassen sich alle nicht in Isoprenreste zerlegen, stehen aber in Übereinstimmung mit der biogenetischen Isoprenregel. Diese hat bis jetzt für die Ableitung der Strukturformeln von zyklischen Terpenen gute Dienste geleistet. Nun ist vom Referenten versucht worden, sie auch für die Deutung

der Konfiguration zu verwenden, um die Squalen-Hypothese stereochemisch zu interpretieren. Zu diesem Zweck sind die Regeln über den sterischen Verlauf von säurekatalysierten Zyklisationen angewandt worden. Da experimentelle Unterlagen in der Hauptsache fehlen, war man auf theoretische Überlegungen angewiesen. Die Zyklisationen, bei denen «Sessel»- oder «Wannen»-Faltungen der Kette erfolgen, wurden anhand eines umfangreichen Materials von stereochemischen Formeln und Schemata erklärt¹.

Aus den Überlegungen ergab sich, daß unter gewissen Voraussetzungen die Konstitutionsformeln der zyklischen Triterpene in einheitlicher Weise aus der Formel des Squalens abgeleitet werden können. Als Beispiele hierfür dienen die Konstitutionsformeln von Euphol, Tirucallol, Lupeol, Taraxasterol, Germanicol, β -Amyrin, Taraxerol und Friedelin. Zusammenfassend wurde festgestellt, daß sich ein Formelschema aufstellen läßt, welches einen Zusammenhang zwischen der Squalen-Formel und der Struktur der Stammvertreter aller Typen der polyzyklischen Triterpene zeigt. Wenn auch die Folgerungen zurzeit auf Annahmen beruhen, so lassen sie sich damit rechtfertigen, daß sie die Grundlage für eine geschlossene Ableitung der Struktur und Konfiguration der Triterpene bilden. Das Resultat der Betrachtungen ist ein Argument zugunsten der biogenetischen Isoprenregel.

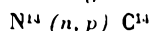
¹ Für die Formeln und Schemata, die hier nicht wiedergegeben werden können, sei auf eine kürzlich erschienene Publikation verwiesen: A. ESCHENMOSE, L. RUZICKA, O. JECER und D. ARIGONI, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1890–1904.

Sitzung vom 18. Januar 1956

G. GIACOMELLO (Rom), *Les effets chimiques qui accompagnent les transformations nucléaires*

In einem kurzen Überblick über die Kernreaktionen (n, γ), (n, p) und (n, α) zeigte der Referent, welchen Rückstoßenergien die sich bei solchen Reaktionen bildenden Atome ausgesetzt sind. Es handelt sich meistens um Energien, die ein Vielfaches der chemischen Bindungsenergien betragen. Wenn daher ein umzuwandelndes Atom Bestandteil eines Moleküls ist, besteht die Wahrscheinlichkeit des Bruches der chemischen Bindungen. Bei den vor 1951 durchgeführten diesbezüglichen Untersuchungen wurden hauptsächlich Spaltungseffekte festgestellt, und die nach der Kernumwandlung isolierten Moleküle waren gewöhnlich einfacher aufgebaut als die mit Neutronen bestrahlten Ausgangsstoffe.

Der Referent hat 1951 mit einer Serie von Versuchen begonnen, welche die Umwandlung



betreffen, wobei der Stickstoff Bestandteil eines organischen Moleküls ist. Es sollte dabei festgestellt werden, ob die als Folge des Rückstoßes von C^{14} sich bildenden Produkte von ähnlicher oder komplexerer Struktur sind als die mit Neutronen bestrahlten Verbindungen. Die Untersuchungen beschränken sich auf kristallisierte Verbindungen.

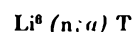
Aus Pyridinoxalat wurden durch Bestrahlung mit Neutronen radioaktive Formen von Benzol, Pyridin und Oxalsäure neben geringen Mengen $C^{14}O$ und $C^{14}O_2$ sowie ziemliche Mengen von radioaktiven, harzigen Produkten erhalten. Chinolinoxalat lieferte in ähnlicher Weise radioaktive Formen von Naphthalin, Oxalsäure und Chinolin neben radioaktiven basischen Stoffen von höherem Molekulargewicht als jenes des Ausgangsstoffes.

Unter der Leitung des Referenten sind im «*Centro di Chimica Nucleare*» in Rom weitere Stoffe mit Neutronen bestrahlt worden, so die Oxalate von Isochinolin, Dimethylanilin, Anilin und Hydrazin, ferner das Benzamid und der Komplex $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$. In allen Fällen bildeten sich radioaktive Verbindungen nach bestimmten Schemata, zum Teil unter Auftreten von Verdrängungseffekten. Es wurden dabei immer auch Polymerisationsprodukte erhalten, da das naszie-

rende Atom C^{14} infolge seiner Reaktionsfähigkeit benachbarte Moleküle zu binden vermag. Daraus geht die Bedeutung der Bildung von C^{14} für biologische Vorgänge und technische Prozesse hervor.

Um festzustellen, ob die erwähnten Vorgänge dem naszierenden C^{14} zuzuschreiben sind, wurden Substanzen mit C^{14} -Ionen mit einer Energie von 30 000 bis 40 000 Elektronenvolt bestrahlt. Es ergaben sich dabei die gleichen Effekte der Spaltung, Verdrängung und Polymerisation wie bei der Bestrahlung der stickstoffhaltigen Substanzen mit Neutronen. So wurden aus Cholesterin radioaktives Produkt und aus Natriumbenzoat radioaktive Benzoesäure erhalten.

Schließlich wurden noch Versuche anderer Autoren aus den letzten zwei Jahren erwähnt, die zu ähnlichen Resultaten kamen. WOLF und ANDERSON erhielten aus Acridin radioaktive Formen von Acridin und Anthracen, SCHRODT und LIBBY aus Pentan radioaktives Pentan und höhere Kohlenwasserstoffe, ferner aus Anilin radioaktive Basen. ROWLAND und TURTON bestrahlten eine Mischung von Lithiumcarbonat und Glucose mit Neutronen und erhielten nach der Reaktion



Glucose mit an Kohlenstoff gebundenen Tritium.

Die Chemie der Bestrahlung von Stoffen ist ein neues, erst seit fünf Jahren intensiver bearbeitetes Gebiet. Die bisherigen Resultate bilden die erste Grundlage für seine noch vielversprechende Entwicklung.

A. BIELER

Farbenchemisches Kolloquium Basel

Institut für Farbenchemie, 20. Januar 1956

H. ZAHN (Heidelberg), *Über Oligomere des Perlon-, Nylon- und Terylenetyps*

Oligomere bestehen im Vergleich zu Polymeren nur aus einigen wenigen Grundeinheiten. Die Aufbauprinzipien sind aber im wesentlichen identisch mit denen der Polymeren.

Auf dem Nylongebiet war bei Aufnahme der Arbeiten (P. RATHGEBER, Diplomarbeit 1952) noch kein Oligomeres beschrieben worden. Im Verlauf von drei Jahren wurden dann zahlreiche derartige Körper dargestellt. Je nach den Ausgangsbedingungen wurden verschiedene Oligomere erhalten, die sich in der Gliederzahl und der Verknüpfungsart unterscheiden: Bei den linearen Vertretern können sich Hexamethyldiamin und Adipinsäure in verschiedener Weise anordnen, so daß Oligomere vom Typ eines Diamins, einer Dicarbonsäure oder Aminosäure auftreten, wenn nur die Endgruppen betrachtet werden. Die zyklischen Oligamide unterscheiden sich durch die Zahl der Ringglieder. – Derartige Oligomere des Nylontyps wurden bis zu einer Gliederzahl von 7 dargestellt, wobei die siebengliedrigen linearen Oligamide einen dem Nylon ähnlichen Schmelzpunkt zeigten. Mit der Zunahme der Gliederzahl war allgemein ein regelmäßiges Wachsen der Schmelzpunkte und weitere Veränderungen der Eigenschaften festzustellen, wie es sich besonders deutlich anhand der Röntgenstrukturen zeigte. Die zwei zyklischen Oligamide ließen sich mit Lithiumalanat in Tetrahydrofuran zu Aminen reduzieren, die dann noch weiteren Reaktionen zugänglich waren (vgl. Tab. 1).

Oligomere des Perlontyps waren schon in größerer Anzahl bekannt. Auf Grund des Aufbaues aus ϵ -Aminocapronsäure sind hier die zyklischen Oligamide sehr viel häufiger anzutreffen. Sie konnten in derselben Weise wie die zyklischen Nylon-Oligomeren in zyklische Amine überführt werden. Röntgenographische Untersuchungen an 1,8,15,22-Tetra-aza-cyclo-octacosan zeigten, daß dieses Molekül die Form eines gestreckten Ringes von etwa 15 Ångström Länge aufweist.

Oligomere des Terylenetyps wurden ebenfalls in größerer Anzahl dargestellt. Auch hier wurden je nachdem ganz verschiedene Oligomere nach Art der Verknüpfung erhalten. Aus

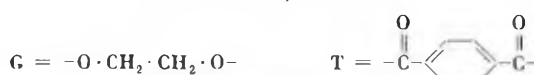
Tab. 1. Oligomere vom Nylontyp
P. RATHGEBER, W. LAUER, P. MIRON, F. SCHMIDT



| Diamine | | | Dicarbonsäuren | | | Dicarbonsäureester | | | Aminosäuren | | Zyklische Oligamide | |
|----------------------------|------|---------|------------------------------|------|---------|---|------|---------|-------------------------|------|---------------------|------|
| H [B-A] _n B · H | | | HO [A-B] _n A · OH | | | H ₅ C ₂ O [A-B] _n A · OC ₂ H ₆ | | | HO [A-B] _n H | | [A-B] _n | |
| n | F | L. P. Å | n | F | L. P. Å | n | F | L. P. Å | n | F | n | F |
| 1 | 141° | 22 | 1 | 197° | 20 | 1 | 116° | 32 | 1 | 190° | 1 | 248° |
| 2 | 230° | 38 | 2 | 205° | 33 | 2 | 181° | 47 | 2 | 208° | 2 | 245° |
| 3 | 241° | 56 | 3 | 231° | 65 | 3 | 212° | 60 | | | | |

(L. P. = Langperiode)

Tab. 2. Oligomere vom Terylenetyp
R. KRZIKALLA, B. SEIDEL



| Diolo | | | Dicarbonsäuren | | Dicarbonsäuremethylester | | | Dicarbonsäurebenzylester | | | Oxysäuren | | Oxysäurebenzylester | |
|----------------------------|------|---------|------------------------------|-------|---|------|---------|--------------------------------|------|---------|-------------------------|------|--------------------------|------|
| H · G [T-G] _n H | | | HO [T-G] _n T · OH | | CH ₃ O [T-G] _n T · OCH ₃ | | | BzO [T-G] _n T · OBz | | | HO [T-G] _n H | | BzO [T-G] _n H | |
| n | F | L. P. Å | n | F | n | F | L. P. Å | n | F | L. P. Å | n | F | n | F |
| 1 | 109° | 13 | 1 | >300° | 1 | 167° | 48 | 1 | 141° | 27,0 | 1 | 175° | 1 | 65° |
| 2 | 170° | 21 | 2 | 281° | 2 | 180° | 29 | 2 | 176° | 38,0 | 2 | 230° | 2 | 141° |
| 3 | 200° | 57 | 3 | 270° | | | | 3 | 195° | 50,5 | 3 | 254° | | |
| 4 | 220° | 73 | | | | | | 4 | 214° | | | (?) | | |
| | | | | | | | | 5 | 235° | | | | | |

(L. P. = Langperiode)

den Grundeinheiten Glykol und Terephthalsäure wurden so Diolo, Dicarbonsäuren und Oxysäuren erhalten. Röntgenographische Untersuchungen bestätigten, daß hier schon die niederen Oligomeren eine ähnliche gestreckte Struktur besitzen wie die polymere Faser selbst (Tab. 2).

Für die Darstellung der Oligomeren wurden verschiedene Wege eingeschlagen: die Nylon- und Perlontypen ließen sich nach den bekannten Methoden der Eiweißchemie (Peptidsynthesen) darstellen. Für Oligomere des Terylenetyps entwickelte R. KRZIKALLA (Doktorarbeit 1955) eine neue Methode, die relativ gute Ausbeuten liefert: Terephthalsäure-diglykolester wird unter bestimmten Bedingungen erhitzt. Je nach der angewendeten Temperatur entstehen bestimmte Oligomere. Die Reaktion kann also bequem gesteuert werden und entspricht einer Polykondensation unter Austritt von Glykol. Diese Methode konnte auch auf die Synthese von Oligomeren des Nylontyps angewendet werden, so daß nun definierte Oligamide besser zugänglich geworden sind. - Eine weitere Darstellungsmethode für Oligomere des Perlontyps stammt aus der Eiweißchemie: polymeres Perlon wird mit Salzsäure unter Bedingungen der Partialhydrolyse hydrolysiert. Es entsteht ein Gemisch von Oligamiden, die mittels Ionenaustau-

schern und Absorptionssäulen in die einzelnen Anteile getrennt werden können.

Die Konstitutionsaufklärung der Oligomeren bereitete Schwierigkeiten, da sehr oft die ungünstigen physikalischen Eigenschaften, wie die Schwerlöslichkeit, die Bestimmung zutreffender Molekulargewichte unmöglich machten. Am ehesten ließ sich die Ultrarotspektroskopie anwenden. Beispielsweise zeigen auch hier die Diolo des Terylenetyps große Ähnlichkeit mit den polymeren Fasern, wogegen bei den niedrigeren Estern beträchtliche Unterschiede gegenüber den Polymeren auftreten. - Bei der röntgenographischen Untersuchung zeigten die Diamin-Oligamide der Nylonreihe ganz ähnliche Diagramme wie die polymere Faser selbst, während das dreigliedrige Dicarbonsäureoligamid gewisse charakteristische Veränderungen aufweist. Bei den Terylene-Oligomeren fand man, wie erwähnt, praktisch völlige Übereinstimmung der Diagramme mit denen der polymeren Faser.

Mit einer von O. KRATKY entwickelten Spezialkamera für Röntgenaufnahmen ließen sich besonders gut Diagramme der Langperioden aufnehmen. Die Zunahme der Periode ist mit einer gesetzmäßigen Abnahme des Ablenkungswinkels verknüpft. Nach der Gleichung von BRAGG konnten dann aus

den ausgemessenen Diagrammen direkt die Langperioden berechnet werden.

Viele Eigenschaften der Oligomeren, die durch Kombination von Methoden verschiedenster Gebiete studiert wurden, stimmen mit dem Verhalten der technisch verwendeten polymeren Produkte überein. Daher ist es auch möglich, die bei den Polymeren auftretenden Probleme anhand der Oligomeren zu bewältigen.

Das Studium der Oligomeren hat also auch auf dem Gebiet der vollsynthetischen Polymeren zu ähnlich wertvollen Ergebnissen geführt wie auf dem Gebiet der Naturstoffe.

G. BACK

Chemische Gesellschaft Bern

Sitzung vom 26. Januar 1956

O. GÜBELI (Zürich), *Neuere Methoden der analytischen Chemie und Wasseranalyse*

Eingangs wurden ausgewählte Methoden der Probenahme für freie und gelöste Gase erläutert und neuere Kohlensäurebestimmungen näher besprochen. Die Kohlensäuregleichgewichte wurden berechnet und Carbonat-Hydrogencarbonat, zugehörige Kohlensäure und aggressive Kohlensäure unterschieden. Für Schwefelwasserstoff liefert die maßanalytische Bestimmung bei höheren Gehalten gute Resultate, für Spurenbestimmungen wurde auf spektralphotometrische Verfahren hingewiesen. Die Ermittlung der Luftgase des Wasserstoffs,

Methans, Stickstoffs und der Edelgase, die früher volumetrisch ausgeführt wurde, geschieht heute nach spezifischeren, registrierbaren Verfahren. Es wurde eine neue, vom Referenten ausgearbeitete, elektrochemische Methode zur selektiven Ermittlung von Sauerstoffgehalten mit elektrischer Registrierung erläutert. Sie beruht auf einer Aufzeichnung des Depolarisationsstromes der Sauerstoff/Wasserstoffperoxyd-Elektrode an der Kohle eines arbeitenden Kohle-Zink-Elementes. Die Genauigkeit und die Erfassungsgrenze dieser neuartigen Sauerstoffbestimmung in Gasen liegen einzigartig. Andere moderne gasanalytische Methoden wurden kurz gestreift.

Bei der Ionenanalyse wurden die neueren Aufarbeitungs- und Isolierungsmöglichkeiten unter besonderer Berücksichtigung von Trennungen an Austauschharzen angegeben und auf die Bestimmungsverfahren im einzelnen eingetreten. An gravimetrischen Methoden wurden die Simultanfällung, die mittels Radioisotopen verfolgt worden war, und das WINKLER-Verfahren erklärt. Neben der Lösungsspektrographischen und flammenphotometrischen Analyse wurden die wichtigsten neueren Bestimmungen der Alkalien angegeben und die radioaktive Messung von Kalium- und Rubidiumsätzen skizziert.

Für Bromid, Jodid, Fluorid, Arsen- und Borsäure sind am Analytischen Institut der ETH in Gemeinschaft mit Prof. Dr. W. D. TREADWELL moderne elektroanalytische Methoden von hoher Spezifität und Empfindlichkeit ausgearbeitet worden.

Die Ultraspuren und neue Verfahren der Aufarbeitung zur polarographischen, amperometrischen und spektralanalytischen Bestimmung wurden kurz gestreift. Autoreferat

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Organic Syntheses, Vol. 35. Herausgegeben von T. L. CAIRNS. VI + 122 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden S 3.75. – Die *Organic Syntheses*, die in keinem organischen Laboratorium fehlen dürften, brauchen eigentlich nicht mehr vorgestellt zu werden. Die Auswahl der sorgfältig ausgearbeiteten und überprüften Verfahren zur Darstellung interessanter Verbindungen wird im vorliegenden 35. Band durch 36 neue Synthesen bereichert, die allen Gebieten der organischen Chemie angehören und somit jedem etwas bieten können. Im Vorwort geht eine Einladung an alle Chemiker, die ein Verfahren zur Herstellung eines schon bekannten Körpers von allgemeinem Interesse verbessert haben, die genaue Beschreibung dieser Synthese dem Herausgeber einzusenden. In wenigen Jahren werden alle gebräuchlichsten Substanzen, die man im Laboratorium selber herstellen muß, sowie alle gebräuchlichsten Verfahren der organischen Chemie von den *Organic Syntheses* so ausgearbeitet sein, daß alle solchen Synthesen leicht und mit denkbar besten Ausbeuten ausgeführt werden können. Der Herausgeber und seine Mitarbeiter werden den großen Verdienst haben, den Forschern viel Zeit erspart zu haben. E. GIOVANNINI

Determination of Organic Structures by Physical Methods. Herausgegeben von E. A. BRAUDE und E. C. NACIOT. VIII + 810 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden S 15.00. – In Anbetracht der zunehmend wichtigen Rolle, die physikalisch-chemische und physikalische Methoden bei der Strukturbestimmung organischer Verbindungen spielen, wurde wohl von den meisten Organikern das Fehlen eines autoritativ geschriebenen Werkes, welches nicht das experimentelle Vorgehen zur Bestimmung physikalischer Größen, sondern vielmehr deren Zusammenhang mit der Struktur der gemessenen Verbindung behandelt, als empfindliche Lücke empfunden. Das Erscheinen des von E. A. BRAUDE und F. C. NACIOT herausgegebenen Sammelbandes muß demnach um so mehr begrüßt werden, als in ihm in sechzehn reich dokumentierten Kapiteln, deren Autoren Fachleute von Weltruf sind, sozusagen die Gesamtheit der heute dem Organiker zugänglichen Methoden referiert wird. Dabei liegt der Akzent, wie bereits betont, auf der Deutung der gemessenen Größe, während die Bestimmungstechnik nur so weit erwähnt wird, als sie den Anwendungsbereich der entsprechenden Methode charakterisiert. Die Kapitel lauten: Phaseigenschaften kleiner Molekel (HENNINGSON und NACIOT); Gleichgewichte und dynamische Eigenschaften großer Molekel (JOHNSON); Optische Drehung

(KLYNE); UV und Lichtabsorption (BRAUDE); IR-Spektren (GORE); Ramanpektren (CLEVELAND); Magnetische Suszeptibilität (HUTCHINSON); Oberflächenfilme (STENIAGEN); Dipolmomente (SUTTON); Elektronenbeugung (KARLE); Röntgenanalyse (ROBERTSON); Mikrowellenspektroskopie (WILSON und LIDE); Thermodynamische Eigenschaften (ASTON); Dissoziationskonstanten (BROWN, McDANIEL und HÄFLIGER); Reaktionskinetik (BRAUDE und JACKMAN); Wellenmechanische Theorien (COULSON). Eine Empfehlung des Werkes, dem zweifelsohne ein großer Erfolg beschieden sein wird, erübrigt sich. E. HEILBRONNER

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Von H. STAUDINGER, unter Mitarbeit von W. KERN. 6. Auflage. XII + 168 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Broschiert DM 12.60. – Das Fehlen eines organisch-qualitativen Analysenganges und die Notwendigkeit seiner Einführung in den Chemie-Unterricht an der Hochschule haben Professor HERMANN STAUDINGER im Jahre 1923 zur Herausgabe des kleinen Bändchens bewogen, das jetzt in der sechsten Auflage erschienen ist. Die pädagogisch geschickt aufgebaute Anleitung gibt dem Studierenden das Rüstzeug zur Ausführung von Gemischtrennungen bekannter organischer Stoffe und zur Identifizierung einzelner Bestandteile derselben. Das Büchlein weckt das Verständnis für die Zusammenhänge in der organischen Chemie und damit die Freude an der Laboratoriumsarbeit. Am Schluß der straff disponierten Druckschrift findet sich der Analysengang in Tabellenform zusammengefaßt. Bei der Neuauflage haben die Autoren erfreulicherweise auch die chromatographischen Arbeitsmethoden einbezogen. Es ist zu wünschen, daß jeder Chemiestudent dieses wertvolle Lehrmittel kennenlernt und regen Gebrauch davon macht. H. AMMANN

Die Physik der Hochpolymeren, Band 3: *Ordnungszustände und Umwandlungserscheinungen in festen hochpolymeren Stoffen*. Herausgegeben von H. A. STUART. XVI + 693 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 89.–. – Bei den niedermolekularen Verbindungen äußert sich das Auftreten verschiedener Ordnungszustände der Moleküle durch die Bildung gegeneinander scharf abgegrenzter Phasen, d. h. von grundsätzlich beliebig ausgedehnten Bereichen, innerhalb deren alle Eigenschaften konstant sind. Hiervon unterscheiden sich die Ordnungszustände, welche sich bei hochpolymeren Stoffen ausbilden, dadurch, daß die bei den Niedermolekularen vorhandene grundsätzlich beliebige Aus-

drehung sowie die scharfe Abgrenzung der Phasen gegeneinander in der Regel nicht vorhanden ist. – Trotz dieses Unterschiedes hat man, und zwar mit beträchtlichem Erfolg, versucht, die Ordnungszustände in hochpolymeren Stoffen mit Hilfe derselben Begriffe und Methoden zu erfassen, die sich bei der Beschreibung der bei niedermolekularen Substanzen auftretenden Phasen bewährt haben. Diesem Vorgehen entspricht es, daß in den ersten Abschnitten dieses Buches die Ordnungszustände in Flüssigkeiten, die flüssigen Kristalle, die Theorie der Röntgenstreuung an makroskopischen Kristallgittern beschrieben werden und daß anschließend die Anwendung der Röntgenstrahlen zur Untersuchung der Struktur von Hochpolymeren eingehend und anhand von Beispielen dargestellt wird. – Von verschiedenen Autoren, welche sich an der Erforschung der Struktur der Materie mit Hilfe von Röntgenstrahlen durch Originalarbeiten beteiligt haben, wird in einem ersten Abschnitt, welcher insgesamt etwa 400 Seiten umfaßt, eine wohl vollständige Darstellung des gegenwärtigen Standes der Untersuchung von Hochpolymeren mit Hilfe von Röntgenstrahlen gegeben. – Auf weiteren 300 Seiten befaßt sich ein zweiter Teil des Buches mit den Kristallisations- und Umwandlungsercheinungen; die Beschreibung ist hier teilweise phänomenologisch, thermodynamisch und vielfach auch qualitativ-modellhaft. Den Referenten hat es etwas gewundert, daß die von ihm 1939 gegebene, auch jetzt noch richtige Deutung für die Größe der Viskosität von Gläsern am Einfrierpunkt nicht oder jedenfalls ohne Hinweis auf jene Arbeiten gegeben wird und daß der für die Praxis so wichtige Zusammenhang zwischen dem die Umwandlungsercheinungen beherrschenden Relaxationszeitspektrum einerseits und den praktischen viskos-elastischen Eigenschaften andererseits sehr kurz behandelt wird. Bemerkungen dieser Art betreffen einzelne Punkte und ändern nichts an der auch für den zweiten Teil gültigen Feststellung, daß ein sehr reichhaltiges Material an experimentellen und theoretischen Erkenntnissen und Ansätzen unter Angabe der wichtigsten Arbeiten aus der Originalliteratur dargestellt und zusammengefaßt ist und daß alle diejenigen, die sich auf diesem Gebiete betätigen, dem Herausgeber und den Verfassern der einzelnen Abschnitte für diese Zusammenfassung dankbar sein werden.

W. KUHN

Analyse quantitative minérale. Von G. CHARLOT und DENISE BEZIER. 3. Auflage. VIII + 823 Seiten. Masson & Cie., Paris 1955. Gebunden fr. 7000.–, broschiert fr. 6200.–. – Das Lehrbuch bietet eine umfassende Einführung in die analytischen Grundlagen der Arbeitsmethoden mit besonderer Berücksichtigung der modernen physikalisch-chemischen Methoden. Die Autoren bieten mit dem vorliegenden Lehrbuch der quantitativen anorganischen Analyse im 1. Teil eine umfassende Darstellung von sämtlichen wichtigen Arbeitsmethoden der analytischen Chemie. Von der Gravimetrie zur Volumetrie, Gasanalyse, Extraktion, Chromatographie, Spektrophotometrie, Spektrographie und Elektroanalyse fehlt nichts, was heute an neuen physikalisch-chemischen und elektrochemischen Verfahren im analytischen Laboratorium Eingang gefunden hat. Die knappe und in bibliographischer Beziehung günstige Darstellung des großen Stoffgebietes ist sehr zweckmäßig. Im 2. Teil werden die wichtigsten Bestimmungsmethoden einer Auswahl von 56 Elementen angeführt. Das klar und modern geschriebene Lehrbuch kann dem Analytiker bestens empfohlen werden.

O. GÜBELI

Physical Techniques in Biological Research, Vol. I: Optical Techniques. Herausgegeben von G. OSTER und A. W. POLLISTER. XIII + 564 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden \$ 13.50. – Daß der erste Band dieses methodischen, Übersichtswerkes gerade den optischen Methoden gewidmet ist, unterstreicht die Bedeutung, die ihnen in der biologischen Forschung heute zukommt. Wie die Herausgeber im Vorwort betonen, sind es in vielen Fällen die Biologen selbst gewesen, welche die von der Physik übernommenen Prinzipien durch Verfeinerung ihren eigenen Bedürfnissen angepaßt haben. Man denke z. B. an die raffinierten Ultramikromethoden, wie sie in den Carlsberg-Laboratorien von LINDERSTRÖM-LANG und HOLTER ausgearbeitet worden sind. Nach Umfang und Gliederung dieses Werkes zu schließen, darf dieses nicht als eigentliche Methodensammlung betrachtet werden. Es soll vielmehr den mit der Materie weniger vertrauten Biologen über Prinzip, Technik und Anwendungsmöglichkeiten orientieren. In den neun Kapiteln des ersten Bandes sind die folgenden Verfahren bzw. Erscheinungen durch Beiträge kompetenter Autoren zur Darstellung gebracht worden: Lumineszenz, Lichtstreuung, Absorptionsspektrophotometrie, besonders im Ultraviolett- und Infrarotbereich, Phasenkontrast- und Interferenzmikroskopie; Doppelbrechung und Dichroismus, sowie im letzten Kapitel die Elektronenmikroskopie. Hervorgehoben seien hier vor allem der Beitrag von J. F. SCOTT über die Ultraviolett-Spektro-

photometrie und derjenige von C. CLARK über die Infrarot-Spektrophotometrie, welche den Biochemiker wohl am meisten interessieren dürften. Man wird dabei die reichliche Illustration, die Dokumentation mit zahlreichen Beispielen wie auch die ausführliche Bibliographie zur Orientierung und Anregung sehr schätzen. Ein methodisches Standardwerk werden diese Übersichtsreferate indessen nicht zu ersetzen vermögen. Gute Dienste wird das Buch aber demjenigen leisten, der sich über die Möglichkeiten und Grenzen einer dieser Methoden oder eines bestimmten Instrumentes ins Bild setzen will. Besonders wertvoll erscheinen die tabellarischen Übersichten, z. B. diejenigen, in denen die Absorptionsbanden der verschiedensten Molekülgruppen systematisch registriert sind. Schließlich tragen die vielen sauber gezeichneten Schemen und Diagramme sowie Autor- und Sachregister dazu bei, daß man dieses Buch zur Abklärung methodischer Fragen gerne zu Rate ziehen wird.

H. AEBI

Abstracts of the Literature on Semiconducting and Luminescent Materials and Their Applications, 1954 Issue. VIII + 200 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Ringheftung; o. Pr. – Physiker und Ingenieure, die sich über die neuesten Ergebnisse der Forschung auf dem Gebiete der Halbleiter und Phosphore auf dem laufenden halten wollen, stehen je länger desto mehr vor der fast unlösbaren Aufgabe, die einschlägige Literatur durchzuarbeiten. Die vorliegende Referatensammlung ist daher als vorzügliche Hilfe zu betrachten. Der zweite Band stellt gegenüber dem ersten insofern einen Fortschritt dar, als die Referate im allgemeinen ausführlicher gehalten sind und daher einen besseren Einblick in den Inhalt der zitierten Arbeiten gewähren. Die Referate sind wiederum nach Substanzen und deren Bedeutung in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht geordnet. Außerdem wurde ein Autoren- und Sachverzeichnis angefügt, so daß das Aufsuchen einer bestimmten Arbeit sehr erleichtert wird. Im ganzen handelt es sich um eine Informationsquelle, die in Zukunft wohl in keinem Halbleiter-Laboratorium entbehrt werden kann.

G. BUSCH

Grundriß der anorganischen Chemie. Von H. REMY. 5. Auflage. XVIII + 328 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1955. Gebunden DM 8.65. – Der bekannte «Grundriß» von REMY liegt jetzt in überarbeiteter, 5. Auflage vor. Die Anlage des Buches wurde nicht geändert, hingegen wurden dort, wo es geboten schien, einige Ergänzungen beigelegt. Diese betreffen vor allem eine kurze Darstellung der Silikatstrukturen, der kondensierten Phosphorsäuren und der Metallwasserstoffe sowie kurze Hinweise auf die Chromatographie und die synthetischen Ionenaustauscher. Erfreulich ist, daß in dieser Auflage nun endlich die Elemente Gallium, Indium und Thallium entsprechend der durch ihren Atombau gegebenen Verwandtschaft mit den Elementen Aluminium und Bor in der III. Hauptgruppe untergebracht sind, während Scandium, Yttrium und die Lanthaniden die III. Nebengruppe bilden. – Das Werk führt in sehr klarer, übersichtlicher Weise in die anorganische Chemie ein. Wie in der Einleitung betont wird, legt der Verfasser Wert darauf, die Chemie als induktive Wissenschaft darzustellen, und leitet daher die Theorie immer aus den Beobachtungen ab. In seiner Art ist das Buch gut gelungen und der Stoff, abgesehen von kleineren Ungenauigkeiten oder Schönheitsfehlern, richtig dargestellt. (Das Molekül von Ozon ist nicht ringförmig, S. 72; der Begriff «Nebervalenz» sollte heute nicht mehr verwendet werden, S. 100.) – Man kann sich allerdings fragen, ob es zweckmäßig ist, in einem «Grundriß», der den Studenten in die anorganische Chemie einführen will, so wichtige grundlegende Theorien wie die Atommodelle, die Bindungslehre und die Vorstellungen vom Aufbau der Stoffe erst auf den letzten 20 Seiten eines Werkes zu behandeln, um dem Prinzip der «induktiven Wissenschaft» Genüge zu leisten. Eine einfache, klare Darstellung der Hauptprinzipien, an den Anfang des Buches gestellt, vermöchte in einfacher Weise einen Überblick über die stoffliche Vielfalt zu geben und würde viele stoffliche Einzelheiten zu einem einheitlichen Ganzen zusammenfassen. Der Anfänger würde sich von Anfang an viel klarere Vorstellung von so wichtigen Begriffen wie Wertigkeit, Molekül, elektrolytische «Dissoziation» usw. bilden können und würde die physikalische Bedeutung dieser Begriffe von Anfang an erfassen. Gerade in einem «einführenden» Werk sollte daher auf eine solche Umstellung in der Anlage nicht verzichtet werden. Nachdem sich nun auch der Mittelschulunterricht allmählich methodisch umzustellen beginnt, sollten die für Hochschüler bestimmten Werke nicht zurückbleiben.

H. R. CHRISTEN

Particle Size Determination. Von R. D. CADLE. Interscience Manual 7. XV + 303 Seiten. Verlag Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Gebunden \$ 5.50. – Gewisse Eigenschaften von Stoffen hängen von deren Verteilungszustand ab, so z. B. die Adsorption, die chemische Aktivität und die Löslichkeit. Aus diesem Zusammenhang

erklärt sich das stets zunehmende Interesse an den Methoden der Teilchengrößebestimmung. Der Verfasser der vorliegenden Schrift ist bestrebt, den Leser mit Mitteln und Wegen bekanntzumachen, die im Laboratorium für derartige Messungen Anwendung finden. Er behandelt unter Vermeidung jedes überflüssigen Ballastes die Licht- und Elektronenmikroskopie, die Siebanalyse, die Sedimentationsverfahren, die Oberflächenmessung, optische und andere Methoden. Der Entnahme charakteristischer Proben als Ausgangspunkt der Messung sowie der Auswertung der Messergebnisse wird mit Recht große Bedeutung beigemessen. Die Literaturangaben verweisen auf das Originalschrifttum. Das reich illustrierte Büchlein kann jedem warm empfohlen werden, der in die Technik der Teilchengrößebestimmung eingeführt zu werden wünscht. H. AMMANN

Biochemical Preparations, Vol. 4. Herausgegeben von W. W. WESTERFIELD et al. VII + 108 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden \$ 3.75. – Die ausgezeichnete Sammlung exakter Vorschriften zur Darstellung biochemisch wichtiger und interessanter Präparate wird durch diesen vierten Band würdig fortgesetzt. Er enthält Angaben zur Gewinnung von α -Lactalbumin und β -Lactoglobulin, Homogentisinsäure, Carnosin, Urocaninsäure, Glutaminsäure, DL-Methioninsulfoxid und Methioninsulfon, N-Acetylimidazol, α -Oxy- δ -guanidin-*n*-valeriansäure, Linolsäure, Dipalmitoyl- α -lecithin, Galactose-1-phosphat, Glucose-1-phosphat, Tetraacetyl-D-ribofuranose, Na-glyoxylatmonohydrat, Glykolaldehyd. Ferner wird die Herstellung von zwei Enzymen der Alkoholdehydrogenase und der Phyrophosphatase beschrieben. Wo z. B. von pflanzlichen Materialien ausgegangen wird, wie etwa bei der Gewinnung der Linol- oder Linolensäure, wäre die Anfügung der lateinischen Bezeichnung der entsprechenden Ölpflanzen für den mit den amerikanischen Namen nicht vertrauten Leser wünschenswert. Das Buch ist als wertvolles Hilfsmittel sehr empfehlenswert. K. BERNHARD

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. – Das Buch gibt eine auf den neuesten Stand gebrachte Einführung in die Kernchemie. Es fußt auf der *Introduction to Radiochemistry*, dem vor sechs Jahren erschienenen Werk beider Autoren. Die Titeländerung zeigt, daß sich inzwischen die Bezeichnung *nuclear chemistry* bzw. Kernchemie als Sammelbegriff für dieses Gebiet durchgesetzt hat. Als «Einführung» bringt das Buch vor allem die physikalischen Grundlagen und die radioaktive Meßtechnik und berührt die Anwendungen nur kurz. Die ersten zehn Kapitel behandeln: Radioaktivität, Atomkerne, Kernreaktionen, radioaktive Zerfalls- und Wachstumsgesetze, Kernzustände und radioaktive Prozesse, Wechselwirkung von Strahlung mit Materie, Messung radioaktiver Strahlung, statistische Betrachtungen, Technik zum Studium von Radionukleiden. Die drei letzten Kapitel bringen die Anwendung von Tracern in der Chemie, einige Aspekte der Produktion und Verwendung der Kernenergie sowie kosmische Probleme zur Sprache. Der Anhang enthält physikalische Konstanten, Wirkungsquerschnitte, Kernspins und Ausbeuteangaben für Kernreaktionen sowie eine umfangreiche Tabelle aller Nukleiden, deren Existenz gesichert erscheint, und ihre Charakteristika. Die Literatur ist bis Januar 1955 berücksichtigt. – Das Buch ist von Chemikern für Chemiker geschrieben, die sich in das Gebiet der Kernchemie einführen wollen. In konzentrierter Form werden hier die notwendigen Grundlagen geboten. Mit den vielen Figuren, Diagrammen und Tabellen enthält es ein erstaunlich umfangreiches Tatsachenmaterial; es wird dadurch zu einem wertvollen Nachschlagewerk. Zudem geben zahlreiche Literaturhinweise nach jedem Kapitel den Schlüssel zur Originalliteratur. Man darf mit Recht die *Nuclear and Radiochemistry* als Standardwerk auf diesem Gebiete bezeichnen. W. BUSER

Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, I. Band. Von H. LETTRÉ und R. TSCHESCHE, unter Mitwirkung von H. FERNHOEZ. 2. Auflage. 455 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1954. Ganzleinen DM 85.–. – Achtzehn Jahre nach dem Erscheinen der 1. Auflage im Jahre 1936 ist der I. Band der zweiten Auflage dieses Naturstoffwerkes erschienen. Das in dieser Zeit erfolgte Nachwachsen der Erkenntnisse über die Sterine, Gallensäuren usw. erweiterte den Umfang der Übersicht derart, daß eine Zweiteilung des Buches erforderlich wurde. Der Inhalt mußte aufgeteilt werden wie folgt: *Band I*: Sterine und Gallensäuren, Vitamin D und Bestrahlungsprodukte, neutrale Saponine, Sterinalkaloide und Herzgifte; *Band II*: Keimdrüsenhormone, Aromatisierung von Sterinen, Nebennierenrindenhormone, 11-Oxy- und 11-Ketosteroide, Beziehungen zwischen Sterinen und Triterpenen, Konformationsanalyse, Ultrarot- und Ultraviolettspektren. Die Behandlung des Stoffes im I. Band, von

Kapitel zu Kapitel etwas variiierend, gliedert sich in die Abschnitte Konstitutionsaufklärung, Stereochemie, synthetische Versuche oder Totalsynthese, Überblick über die wichtigsten Naturstoffe der betreffenden Naturkörper usw. – Die Verfasser zeigen den genauen Entwicklungsgang der Strukturforforschung der Sterine und Gallensäuren. Sie versuchen auch, die einzelnen Körperklassen miteinander in Beziehung zu bringen, was die Übersicht wesentlich erleichtert. Die Zusammenfassung am Schluß des Kapitels der Konstitutionsaufklärung des Cholesterins und der Gallensäuren ist wertvoll, und es wäre wünschenswert, daß nach jedem größeren Abschnitt das Charakteristische der Struktur sowie die Reaktionen der betreffenden Stoffgruppe zusammengefaßt würden. Auf der anderen Seite ist es leicht lesbar und in übersichtlichem, spannend Ruhmen gehalten. Das Kapitel der Stereochemie vermittelt wohl ein gutes Bild über die Möglichkeiten der Bestimmung der Lage des Moleküls und seiner funktionellen Gruppen im Raum, wir vermüßten aber eine Darstellung der modernen Anschauungen über die Sessel-Boot-Theorien und der daraus wichtigen Erkenntnis der äquatorialen und axialen Lage der Substituenten im Raum. So haben doch die Autoren einen Abschnitt über die molekulare Drehung in Beziehung zur Konstellation verfaßt, dessen Nützlichkeit von vielen Lesern sicher erkannt wird. Die Literaturangaben sind vollständig, und die Erkenntnisse neuer Forschung sind zum großen Teil bis weit in das Jahr 1954 berücksichtigt. – Das Buch ist für den Kenner auf dem Gebiet der Sterine und verwandter Stoffe geschrieben. Es kann sowohl als Nachschlagewerk für bestimmte Reaktionen als auch als erschöpfender Informator ganzer Steringruppen hermitzt werden. Wir möchten dieses Buch sehr empfehlen, da es in seiner Gesamtheit ein wichtiges und einzigartiges Standardwerk bildet. J. BÜCHI

Boltzmann's Distribution Law. Von E. A. GUGGENHEIM. 61 Seiten. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1955. Gebunden hfl. 3. – Diese knappe Einführung in die statistische Begründung der Thermodynamik, die, ausgehend von der als Postulat eingeführten Boltzmannschen Verteilung, in didaktisch außerordentlich geschickter Weise bis zur Behandlung chemischer Gleichgewichte führt, kann nicht warm genug empfohlen werden. Ein Versuch des Referenten, dieses Buch als Grundlage eines Kolloquiums zu verwenden, war so erfolgreich, daß nicht daran zu zweifeln ist, daß dieses kleine Werk das von GUGGENHEIM gesteckte Ziel, nämlich dem Anfänger den Weg zur Lektüre der Standardwerke der statistischen Thermodynamik zu ebnen, in vollem Umfang erreicht hat. – Es ist vielleicht von Interesse, darauf hinzuweisen, daß dieses Buch außerdem demonstriert, daß Spezialliteratur, deren Druckbild außerdem noch von mathematischen Formeln beherrscht wird, auch bei gediegener Aufmachung zu einem dem Studenten-Portemonnaie angepaßten Preis verlegt werden kann. E. HEILBRONNER

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. VII. Herausgeber: W. G. FRANKENBURG, V. I. KOMAREWSKY und E. K. RIDEAL. XI + 362 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden \$ 9.00. – Die lange Zeit mehr empirisch betriebene Forschung auf dem Gebiet der Katalyse hat sich in den letzten Jahren immer mehr den theoretischen Untersuchungen zugewandt. Diese Entwicklung ist deutlich aus den *Advances in Catalysis* ersichtlich, von denen der nun vorliegende neueste Band ausschließlich einer Übersicht über den gegenwärtigen Stand der wissenschaftlichen Untersuchungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse gewidmet ist. In acht, reichlich mit Literaturzitaten belegten Referaten befassen sich amerikanische und europäische Forscher mit Fragen der Oberflächeneigenschaften, der Chemisorption und der Halbleiter. M. D. BAKER und G. I. JENKINS sowie R. SCHUMANN behandeln die Fragen des Elektronenüberganges an Oberflächen bei der heterogenen Katalyse. Die Anwendung der Halbleitertheorie und ihre Zusammenhänge mit der Chemisorption sind Gegenstand der Referate von K. HAUFFE sowie G. PARRAVANO und M. BOUDART. Die Adsorption wird hinsichtlich der metallischen Oberflächen von J. A. BECKER und hinsichtlich der oxydischen Oberflächen von S. R. MORRISON besprochen. Weitere Arbeiten vervollständigen das Bild über die neueren Forschungen auf dem Gebiet der Adsorption und der heterogenen Katalyse. A. BIELER

Kurzes Lehr- und Handbuch der Technologie der Brennstoffe. Von MÜLLER/GRAF. 4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage von E. G. GRAF. XII + 736 Seiten. Verlag Franz Deuticke, Wien 1955. Gebunden DM 62.50. – Das ursprüngliche Autorengespann W. J. MÜLLER und E. G. GRAF hatte im Bestreben, Studierenden sowie Ingenieuren und Chemikern der Praxis, welche mit Brennstoff- und Wärmetechnik zu tun haben, in einem einzigen Bande eine zwar relativ kurze, aber doch möglichst vollständige Zusammenfassung sowohl der einzelnen Teilgebiete der Technologie der Brennstoffe als

auch ihrer theoretischen Grundlagen in die Hand zu geben, schon mit der ersten, 1939 erschienenen Auflage ihres *Kurzen Lehr- und Handbuches* Erfolg, denn heute liegt bereits die dritte Fassung als vierte Auflage vor. Sie wurde wie die vorangehende Doppelaufgabe nach enger Fühlungnahme mit dem Leserkreis von E. C. GRAY allein neu bearbeitet und erheblich erweitert. Dabei wurde, abgesehen von der Streichung der ausführlichen Beschreibung der Analysemethoden, die bewährte Gliederung in zwei nahezu gleich starke, allgemeine und spezielle Abschnitte beibehalten. Die etwas breitere Behandlung der «physikalisch-chemischen Grundlagen» wird vorab jenen Ingenieuren nützlich sein, denen dieses Wissensgebiet ferner liegt. Aus ähnlichen Gründen wird der Chemiker die Ausführungen über physikalische Dinge, wie Temperaturmessungen, Wärmeübertragungs- und Strömungsvorgänge, zu schätzen wissen. Auch in den Kapiteln 3 (Brennstoffchemische Grundlagen) und 4 (Verfahrenstechnische Grundlagen) tritt der Lehrbuchcharakter in den Vordergrund. Bei den «Verfahren der Veredlung und Umformung der Brennstoffe» überwiegen die festen und die aus ihnen erzeugten gasförmigen. Kapitel 6 (Verbrennung zur Wärme und Kräfteerzeugung) bietet eine systematische Einteilung und Übersicht über die Brennstoffe, die Brenner für zerstäubte, flüssige und gasförmige Brennstoffe sowie über die motorische Verbrennung. Den Abschluß des empfehlenswerten Buches bildet mit einem Anhang über Maßheiten und ihre gegenseitige Umrechnung eine schon bei den früheren Auflagen gelobte Sammlung von vierzehn Rechenbeispielen, welche die vorangehenden Kapitel entlastet und ergänzt.

J. TOBLER

Reports on the Progress of Applied Chemistry, Vol. 39: 1954. Herausgeber: H. S. ROOKE. 1125 Seiten. Society of Chemical Industry, London 1955. Gebunden £ 3/-/-. Diese jährlich erscheinenden «Reports» geben eine sehr vollständige Übersicht über die neueste Literatur auf technisch-chemischem Gebiet. Außer der anorganischen und organischen Chemie sind als Randgebiete hauptsächlich die Metalle, Brennstoffe, biologischen Produkte, Textilien sowie die Agrarkulturchemie berücksichtigt, während Verfahrenstechnik und Materialfragen nur in einem kurzen Anhang behandelt werden. Der Charakter als Nachschlagewerk wird durch umfangreiche Autoren- und Sachregister unterstrichen.

A. BIELER

Grundlagen der Metallkunde in anschaulicher Darstellung. Von G. MASING. VI + 153 Seiten, mit 140 Abbildungen. Vierte, verbesserte und erweiterte Auflage. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Broschiert DM 12.60. – «Wir leben in einem Zeitalter, in dem der Werkstoff und damit unter anderem das Metall die Gestaltung des technischen Lebens mehr bestimmt als jemals früher», hieß es im Vorwort zur ersten Auflage dieses Buches, wobei auch be-

tont wurde, daß sich diese Darstellung der Grundlagen der Metallkunde bewußt auf das Grundsätzliche beschränke. Nicht nur die allgemeine Bedeutung der Werkstoffe und die dadurch bedingte Tatsache, daß sich heute zahlreiche technisch oder naturwissenschaftlich Interessierte mit Metallproblemen beschäftigen, sind der Grund für das Erscheinen der neuen Auflage vier Jahre nach der dritten und einer Übersetzung ins Englische. Vielmehr ist der klaren und anschaulichen Darstellung der Grundlagen der Metallkunde und der sich daraus für die Praxis ergebenden Folgerungen die weite Verbreitung des Buches zu verdanken. Dies gilt in gleicher Weise für die nunmehr vorliegende erweiterte Auflage.

I. PIATTI

Kolloquien der Dechema. Dechema-Monographien Nr. 283-292, Band 24. 284 Seiten. Dechema, Frankfurt am Main 1955. Broschiert DM 33.70, für Dechema-Mitglieder DM 27.-. – Von den zehn im Rahmen der Dechema-Kolloquien 1953/55 gehaltenen Vorträgen sind besonders jene von H. SACHSSE und E. BARTHOLOME über die Herstellung von Acetylen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen nach dem Sauerstoffverfahren hervorzuheben. G. O. SCIENCK berichtet über Apparate für Lichtreaktionen, und einige weitere Autoren behandeln Fragen apparativer, meß- und regeltechnischer Art.

Chemisches Apparatewesen. Dechema-Monographien Nr. 293-310, Band 25. 200 Seiten. Dechema, Frankfurt am Main 1955. Broschiert DM 23.50, für Dechema-Mitglieder DM 18.80. – Der Band enthält 18 in erweiterter Fassung veröffentlichte Vorträge, die an der Informationstagung der Dechema 1951 in Frankfurt am Main gehalten worden sind. Sie handeln u. a. von Fragen der Wirbelschicht, der Verdampfung, des Wärmeaustausches, der elektrischen Meßtechnik und insbesondere der Abdichtung, Regelung und Druckmessung in der Hochdrucktechnik.

A. BIELER

Schokolade und Konfekt. Par R. PARLOW. 198 pages. Technischer Verlag Herbert Cram, Berlin 1956. Relié DM 15.80. – Au cours de ma carrière j'ai souvent été frappé par la difficulté que je rencontrais à expliquer un phénomène qui se produisait lors de la fabrication d'un chocolat ou d'un article de confiserie, du fait de manque de connaissances élémentaires en chimie et en physique de mes interlocuteurs. Le grand mérite de l'auteur est de donner ces notions élémentaires de chimie et de physique avant de décrire les matières premières, les procédés de fabrications et les produits fabriqués de la chocolaterie et de la confiserie. Je ne doute pas que le livre de PARLOW, par son exposé simple et précis est appelé à rendre de grands services à tous ceux qui ont à s'occuper de chocolat et de confiserie, aussi bien dans la branche industrielle, artisanale, que dans celle du contrôle des denrées alimentaires.

P. BULLIARD

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Exporte chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz zeigen für den Monat Dezember sowie für das ganze Jahr 1955 folgendes Resultat:

| Warengruppe | Dezember 1955 | Jan. bis Dez. 1955 | Zum Vergleich 1954 |
|---|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 38 753 | 454 106 | 427 610 |
| b) Chemikalien* | 14 192 | 154 733 | 130 215 |
| c) Farbwaren | 21 022 | 285 402 | 309 369 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 2 967 | 33 181 | 30 706 |
| Total | 76 934 | 927 422 | 897 900 |

* ohne Zollpositionen 1084-7

Die schweizerische Gesamteinfuhr hat im Jahre 1955 erstmals die 6-Milliarden-Grenze überschritten und bezieht sich auf 6,4 Milliarden Franken. Aber auch die Exportziffern weisen Rekordergebnisse auf. Die Gesamtausfuhr betrug 5,6 Milliarden Franken; das sind 350 Millionen Franken mehr als im Jahr

1954. Im Chemiesektor haben die Totalausfuhren 927 Millionen Franken erreicht, ebenfalls ein noch nie dagewesenes Resultat. Anteilnäßig beträgt der Chemieexport 16,5 % am Gesamtexport.

Die Exporte chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz für den Monat Januar 1956 zeigen folgendes Resultat:

| Warengruppe | Januar 1956 |
|---|-------------|
| Exportwert in 1000 Franken | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 37 161 |
| b) Chemikalien* | 14 349 |
| c) Farbwaren | 21 593 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 2 784 |
| Total | 75 887 |
| Zum Vergleich Januar 1955 | 69 663 |

* ohne Zollpositionen 1084-7

Mit Bezug auf die Wirtschaftsbeziehungen zu einzelnen Staaten ist für die Berichtsperiode folgendes zu sagen.

Die am 31. Dezember 1955 abgelaufenen Kontingentslisten im Warenverkehr mit Bulgarien sind um ein Jahr verlängert worden.

Im Verkehr mit der *Türkei* zeichnet sich eine Besserung ab, indem es gelungen ist, nunmehr auch die technischen Modalitäten der im vergangenen Sommer in Ankara getroffenen Vereinbarungen über die Abtragung der rückständigen Transferforderungen zu bereinigen. In den nächsten Monaten dürfte daher eine Erleichterung im Zahlungsverkehr eintreten.

Große Schwierigkeiten bereitet seit längerer Zeit der Waren- und Zahlungsverkehr mit *Spanien*. Einer Einfuhr von spanischen Waren im Jahre 1955 von 60,3 Millionen Franken stehen schweizerische Exporte von 147 Millionen Franken gegenüber. Diese Unausgeglichenheit in der Handels- und Zahlungsbilanz mußten durch Zusatzgeschäfte überwunden werden, die erhebliche Schwierigkeiten bieten. Die Exporteure der Chemiebranche sind in dieser Hinsicht ganz besonders ungünstig behandelt worden. Auf den Monat Mai sind nun neue Wirtschaftsverhandlungen vorgesehen, und es bleibt zu hoffen, daß es gelingen möge, eine auch für die chemische Industrie befriedigende Regelung zu finden.

Vom 24. bis 28. Januar 1956 haben in London schweizerisch-britische Verhandlungen über die Festsetzung der Kontingente im noch nicht liberalisierten Sektor für das Jahr 1956

stattgefunden. Im Chemiesektor sind auch für das neue Jahr die bisherigen Kontingente beibehalten worden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

O. E. C. E.

Das «Comité des produits chimiques de l'O.E.C.E.» befaßte sich in seiner Zusammenkunft vom 16. bis 18. Januar 1956 in Paris vor allem mit der Situation auf dem Gebiete der Düngemittel in den Mitgliedstaaten. In der Periode 1954/55 hat die Produktion an Stickstoff- bzw. Phosphat- bzw. Kalidüngern um 12 bzw. 11 bzw. 15 % zugenommen. Die Ausfuhr nach den Nichtmitgliedstaaten war in der Periode 1954/55 bei den Stickstoffdüngern um 6 % und bei den Kalidüngern um 28 % größer gegenüber 1953/54. Die Preise blieben, insgesamt betrachtet, stabil. Für die Periode 1955/56 wird die Produktion an Düngemitteln, bezogen auf den wirksamen Bestandteil, auf 2,8 Millionen Tonnen Stickstoff, 3 Millionen Tonnen Phosphorsäure und 2,9 Millionen Tonnen Kali geschätzt.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrochemie

Galvanische Überzüge

Alplan AG, Vaduz:

307991 (52). Metallüberzüge auf Leichtmetallen und deren Legierungen, wobei die zu überziehenden Gegenstände als Kathode in einem Bade vorbehandelt werden, welches außer Alkalihydroxyd, Alkalicarbonat, Zinkeyanid und Alkalicyanid auch Cadmiumcyanid und Molybdänsäure enthält.

Robert Michel, Paris:

308576 (53). Nichtoxydierbarer Überzug auf Metallen mittels eines Titanionen enthaltenden Bades.

The National Cash Register Company, Dayton:

311229 (P 52). Überzug aus Nickel und Kobalt für Aufzeichnungsorgane magnetischer Impulse, mittels eines Elektrolyten, der außer Nickel und Kobalt 1 bis 3 g Toluolsulfonamid und 5 bis 45 g Borsäure pro Liter enthält.

Metallurgie

1. Metallgewinnung

Kenneth Pendar, Sharon:

307705 (52). Direkte Gewinnung von Metallen aus ihren Sulfiden durch Schmelzen, in Gegenwart von Kohle, mit einer solchen Verbindung, daß sich Alkalisulfid bildet.

Aluminium Laboratories Limited, Montreal:

308324 (P 50). Abtrennung von Aluminium aus solchen enthaltenden metallischen Stoffen durch Bildung von Subhalogeniden, wobei die metallischen Stoffe noch mindestens ein weiteres, flüchtige Halogenide bildendes Metall enthalten.

Compagnie Générale des Conduites d'Eau, Les Vennes-Liége:

309245 (P 52). Anreicherung von Gußeisen an Mangan durch Reduktion der basischen, manganhaltigen Schlacke mittels Silicium.

2. Oberflächenbehandlung, insbesondere Schutzüberzüge

a) Nichtmetallische Überzüge

Bernard & Cie, Paris:

307642 (P 51). Schützen von Eisen gegen Korrosion durch Aufbringen einer Schicht, die ein organisches Lösungsmittel, einen Filmbildner und eine elektrolytische Lösung mit einem solchen

Metallsalz enthält, daß nach der Verdampfung des organischen Lösungsmittels die negativen Ionen des Metallsalzes auf der anodisch wirkenden Eisenoberfläche haften.

Léon Goldmann, Lausanne:

307643 (55). Gefärbter Überzug auf Eisen durch Eintauchen in ein alkalisches wässriges Bad, das ein Nitrat, ein Nitrit und ein Netzmittel enthält.

Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main:

308579 (P 51). Oxalatüberzug auf Metallen durch Behandeln mit einer Lösung, die Halogenionen, Eisenionen, Oxalsäure und Phosphationen enthält.

310263 (P 51). Reinigung von Metalloberflächen unter gleichzeitiger Bildung von Phosphatschichten, wobei die Phosphatlösung mindestens ein Fettlösungsmittel und als Emulgiermittel ein nicht-ionogenes Äthylenoxydpolymer enthält.

b) Metallische Überzüge

Titangesellschaft mbH, Leverkusen:

308577 (P 49). Titan enthaltende Überzüge durch Erhitzen der zu überziehenden Gegenstände in Gegenwart eines sich zersetzenden Erdalkalitanids.

c) Beizen und Glänzen

Aluminium Laboratories Limited, Montreal:

309199 (P 50). Glänzen von Aluminium und dessen Legierungen mittels eines Bades, das Phosphorsäure, Salpetersäure und Kieselsäure enthält.

Othmar Ruthner, Wien:

310841 (P 51). Kontinuierliches Regenerieren von Beizablaugen bei gleichzeitiger Gewinnung von Eisenoxyd und vollständiger Wiedergewinnung der Säure, wobei die in der Beizablauge gelösten Eisensalze mittels Chlorwasserstoff zu kristallisiertem Eisenchlorid umgesetzt werden und das Eisenchlorid mit Wasserdampf zu Eisenoxyd und Chlorwasserstoff zerlegt wird.

Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main:

311231 (P 51). Emulsionsreiniger zum Beizen und Entfetten von Metallen, bestehend aus Wasser, Fettlösungsmittel, Säure und als Emulgiermittel einer organischen Verbindung, die an Stickstoff gebundene Polyäthergruppen enthält.

W. TSCHUDI

Über die Biosynthese der Carotinoide bei einigen Mikroorganismen*

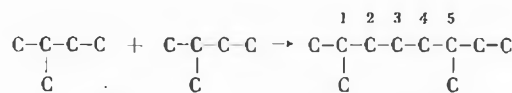
Von PD Dr. E. C. GROB

Botanisches Institut der Universität Bern

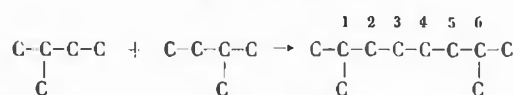
Einleitung

Die Carotinoide, die als gelbe bis rote Pigmente in der Natur außerordentlich stark verbreitet sind, befinden sich sozusagen in allen Lebewesen. Diese Pigmente werden vornehmlich von den Pflanzen gebildet, wobei sich diese Fähigkeit über das ganze Pflanzensystem erstreckt. Nach einer Schätzung von L. ZECHMEISTER beträgt die jährliche Produktion an Carotinoiden im Pflanzenreich rund 100 Millionen Tonnen. Eine sehr ausführliche Aufzählung der carotinoidführenden Pflanzen und Tiere, mit den entsprechenden Angaben über Originalliteratur, befindet sich in der kürzlich erschienenen Monographie von P. KARRER und E. JUCKER¹.

Alle Carotinoide weisen dasselbe Bauprinzip auf. Ihr Aufbau erfolgt nach der Isoprenregel, und damit stehen diese Pigmente in enger Beziehung mit den Terpenen, Kautschuk, Cholesterin usw. Die Anordnung der Isoprenreste im Carotin ist mit einer einzigen Ausnahme regulär (siehe Schema unten), die seitenständigen Methylgruppen befinden sich also in 1,5-Stellung zueinander. Charakteristisch für die Carotinoide ist die Umstellung in der Mitte des Moleküls; an dieser Stelle sind die beiden Isoprenreste nach dem Schema b zusammengelagert, so daß hier die Methylgruppen 1,6ständig sind.



a) reguläre Anordnung der Isoprenreste
(head to tail)

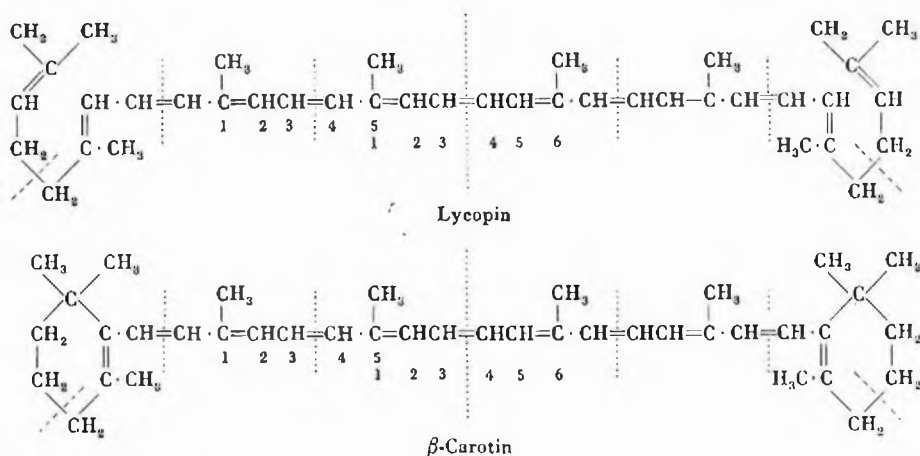
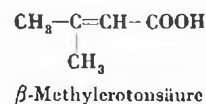


b) irreguläre Anordnung der Isoprenreste
(tail to tail)

KARRER² drückte die Vermutung aus, daß diese Umstellung die Folge einer spiegelbildlichen Kondensation zweier C₂₀-Verbindungen mit carotinoidähnlichem Aufbau sein könnte. Als C₂₀-Verbindung mit gleichem C-Skelett wie die Carotinoide ist der Phytolaldehyd bekannt, der in der Natur als Alkohol (Phytol) sehr weit verbreitet ist. In der Tat gelang es KARRER², *in vitro* aus zwei Molen Phytolaldehyd durch Kondensation die erwartete C₄₀-Verbindung zu gewinnen.

Wie erwähnt, setzen sich die Carotinoide aus Isoprenresten zusammen. Als Grundbausteine für die Biosynthese dieser Pigmente mögen deshalb C₅-Verbindungen mit Isoprenstruktur in Frage kommen. Ein solcher Baustein, der möglicherweise als Vorstufe Verwendung finden könnte und der in der Natur mehrfach beobachtet wurde, ist die β -Methylcrotonaldehyd.

Wie erwähnt, setzen sich die Carotinoide aus Isoprenresten zusammen. Als Grundbausteine für die Biosynthese dieser Pigmente mögen deshalb C₅-Verbindungen mit Isoprenstruktur in Frage kommen. Ein solcher Baustein, der möglicherweise als Vorstufe Verwendung finden könnte und der in der Natur mehrfach beobachtet wurde, ist die β -Methylcrotonaldehyd.



Die direkte Beteiligung dieser Säure am Aufbau der Carotinoide konnte bis heute experimentell noch nicht nachgewiesen werden.

* Vortrag, gehalten in der Bernischen Chemischen Gesellschaft am 22. Dezember 1955.

¹ P. KARRER und E. JUCKER, *Die Carotinoide*, Verlag Birkhäuser, Basel 1948.

Bis vor wenigen Jahren existierten nur wenige experimentelle Angaben über den Verlauf der Biosynthese

² P. KARRER, A. HELFENSTEIN, H. WEHRLI und A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 1084.

dieser wichtigen Stoffklasse. Eine erfolgreiche Bearbeitung dieser Probleme schien erst möglich, nachdem die chemische Erforschung dieser Verbindungen genügend weit gediehen war. Diese Voraussetzung ist heute erfüllt. So sind denn in den letzten Jahren recht viele Arbeiten erschienen, die sich mit der Biochemie und speziell auch mit der Biosynthese der Carotinoide beschäftigen. Es ist nicht der Zweck dieser Arbeit, alle diesbezüglichen Veröffentlichungen zu diskutieren. Es sei auf die kürzlich erschienenen Zusammenfassungen von L.F.HAXO³ und T.W.GOODWIN⁴ verwiesen. In erster Linie seien im folgenden unsere eigenen Gedankengänge und experimentellen Arbeiten darzustellen, soweit sie die biochemischen Gesichtspunkte betreffen.

Die zur Untersuchung der Carotinbiosynthese verwendeten Organismen

Als besonders geeignet für unsere Untersuchungen über die Biosynthese der Carotinoide erachteten wir zwei Schimmelpilze, *Phycomyces blakesleeana* und vor allem *Mucor hiemalis* WERMER C.B.S. (Stamm +). SCHOPFER⁵ beobachtete 1935 im *Phycomyces* die Bildung reichlicher Carotinmengen. SCHOPFER und JUNG^{5a} wiesen mit biologischen Methoden nach, daß es sich dabei hauptsächlich um β -Carotin handelt. KARRER und KRAUSE-VOITH⁶ bestätigten die Anwesenheit des β -Carotins als Hauptcarotin im *Phycomyces* und fanden daneben in bedeutend kleineren Mengen α -Carotin. Auch im *Mucor hiemalis* herrscht das β -Carotin vor, daneben stellten wir wenig Lycopin und γ -Carotin und in älteren Kulturen Mutatochrom fest⁷. Die relativ einfache Zusammensetzung der Carotinoide in diesen Organismen bietet für unsere Zwecke große Vorteile. Einen weiteren Vorteil dieser Schimmelpilze erblicken wir in ihrer leichten Kultivierbarkeit und in ihrer Anspruchslosigkeit in bezug auf die Nährstoffbedürfnisse. Sie lassen sich gut auf synthetischen Nährlösungen recht einfacher Zusammensetzung züchten*.

Tab. 1. Die Zusammensetzung der Nährlösungen für *Phycomyces* und *Mucor hiemalis*

| | Nährlösung 1 | Nährlösung 2 | Nährlösung 3 |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|
| C-Quelle . . | Glucose | Mg-Lactat | Na-Acetat |
| N-Quelle . . | Asparagin | NH ₄ -Lactat | (NH ₄) ₂ SO ₄ |
| Mineralstoffquelle . . . | KH ₂ PO ₄ | KH ₂ PO ₄ | KH ₂ PO ₄ |
| Vitamine . . | MgSO ₄ | MgSO ₄ | MgSO ₄ |
| | Aneurin | Aneurin | Aneurin |

* Zurzeit werden im Botanischen Institut weitere Untersuchungen über die Sexualität dieser Mikroorganismen im Zusammenhang mit dem Vitamingleichgewicht durchgeführt.

³ L.F.HAXO, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 12 (1955) 169.

⁴ T.W.GOODWIN, *Annu. Rev. Biochem.* 24 (1955) 497.

⁵ W.H.SCHOPFER, *C.R.Soc.Biol.* 118 (1935) 3.

^{5a} W.H.SCHOPFER und A.JUNG, *C.R.Soc.Biol.* 120 (1935) 1093.

⁶ P.KARRER und E.KRAUSE-VOITH, *Helv. Chim. Acta* 31 (1947) 802.

⁷ E.C.GROB, *Chimia* 7 (1953) 90.

Der Zusatz von Aneurin ist indessen nur für *Phycomyces* notwendig, da *Mucor hiemalis* dieses Vitamin selbst synthetisiert. Normalerweise wird die Nährlösung 1 verwendet. Die auf Nährlösung 2 gewachsenen Kulturen zeichnen sich durch eine Hemmung der Biosynthese der Carotinoide aus^{8,8a}, während die Nährlösung 3 wiederum eine beträchtliche Carotinbildung erlaubt⁹. Die Züchtung der Mikroorganismen erfolgt durchwegs in Erlenmeyerkolben zu 150 cm³, wobei je Kultur 25 cm³ Nährlösung zugesetzt werden. Während der ganzen Entwicklungsdauer wird die Temperatur auf 20° gehalten. Normalerweise beträgt die ganze Entwicklungsdauer 14 Tage.

Die ersten orientierenden Versuche

Eine erste Orientierung über die Verbindungen, die sich an der Biosynthese der Carotinoide beteiligen können, wurde mit der Nährlösung 2 erzielt. Da die erwähnten Organismen auf dieser Nährlösung höchstens Spuren von Carotinoiden bilden, lassen sich Substanzen, die irgendwie am Aufbau der Carotinoide beteiligt sind, durch Zusatz zur genannten Nährlösung leicht feststellen. Durch diese Versuche konnten wir eine größere Zahl organischer Verbindungen feststellen, die zur Carotinbildung befähigt sind^{8a}. Wie die untenstehende Tab. 2 zeigt, finden sich solch aktive Verbindungen unter den Kohlenhydraten und den organischen Säuren.

Tab. 2. Die carotinogene Wirkung organischer Verbindungen

| Organische Verbindung | Carotinbildung | Organische Verbindung | Carotinbildung |
|-------------------------|----------------|----------------------------------|----------------|
| 1. Kohlenhydrate | | 2. Organische Säuren | |
| a) Pentosen: | | Fettsäuren (Na-Salz): | |
| D (-)-Ribose . . | - | Essigsäure . . | + |
| D (-)-Arabinose | - | Propionsäure . . | - |
| D (+)-Xylose . . | + | Buttersäure . . | + |
| | | Stearinsäure . . | ? |
| | | Palmitinsäure . . | + |
| b) Hexosen: | | Dicarbonsäuren (Na-Salz): | |
| D (+)-Mannose | - | Oxalsäure . . | - |
| Glucose . . . | + | Malonsäure . . | - |
| D (+)-Galactose | + | Adipinsäure . . | - |
| D (-)-Fructose | + | Oxydicarbonsäure: | |
| L (-)-Sorbose . . | - | Weinsäure . . | + |
| c) Disaccharide: | | Tricarbonsäure: | |
| Maltose . . . | + | Citronensäure | + |
| Saccharose . . | + | Ketosäuren: | |
| Lactose . . . | - | Brenztraubensäure | + |
| | | Acetessigester . . | + |

⁸ W.H.SCHOPFER, unveröffentlicht (1935).

^{8a} W.H.SCHOPFER und E.C.GROB, *Experientia* 6 (1950) 419.

⁹ W.H.SCHOPFER und E.C.GROB, *Experientia* 8 (1952) 140.

Wir haben sodann unser Augenmerk hauptsächlich auf die Essigsäure gelenkt. Diese Säure interessierte vor allem deshalb, weil sie als Vorstufe einer Reihe von Naturstoffen erkannt wurde, die nach dem Isoprenprinzip aufgebaut sind. Es sei hier nur an die Rolle der Essigsäure bei der Biosynthese des Cholesterins¹⁰ und des Kautschuks¹¹ erinnert.

Für eine eingehendere Untersuchung ist die Essigsäure recht geeignet, da sich die Glucose, ohne allzu große Beeinträchtigung des Pilzwachstums, in der Nährlösung durch Na-Acetat ersetzen läßt⁹.

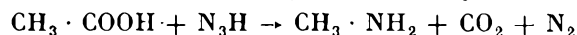
Die Rolle der Essigsäure in der Biosynthese der Carotinoide

Wie dargelegt, bewirkt eine Zugabe von Na-Acetat zur Nährlösung 2 eine starke Carotinbildung. Den Eintritt der Essigsäure-C-Atome in das Carotinmolekül haben wir mit Hilfe von ¹⁴C-markierter Essigsäure verfolgen können. Aus einer größeren Zahl von Versuchen mit methyl- und carboxylmarkierter Essigsäure hat sich ergeben, daß der Methyl- und der Carboxyl-Kohlenstoff zu gleichen Anteilen eingebaut wird und daß insgesamt ungefähr 70% des Kohlenstoffbestandes des β -Carotins dieser Säure entstammen¹². Die restlichen 30% Kohlenstoff, so vermuteten wir zunächst, würden vom Lactat aufgebracht. Doch erwies sich diese Vermutung als unrichtig, da die experimentelle Prüfung mit der Nährlösung 3, welche als einzige Kohlenstoffverbindung Na-Acetat enthält, ebenfalls nur 70% ergab¹³. Da außer dem CO₂ der Luft keine andere Kohlenstoffquelle in Frage kommen kann, ist anzunehmen, daß die restlichen 30% des Kohlenstoffbestandes durch die Kohlenensäure geliefert werden. Der direkte Beweis dieser Annahme steht jedoch noch aus.

Die hier kurz zusammengefaßten experimentellen Ergebnisse sagen aus, daß die C-Atome der Essigsäure in starkem Maße an der Biosynthese der Carotinoide beteiligt sind. Die Frage aber, ob die Essigsäure als eine obligatorische Zwischenstufe der Carotinsynthese im lebenden Organismus auftritt und wie ihr Einbau in das

Carotinmolekül erfolgt, findet damit noch keine Antwort. Gelingt es, festzustellen, an welchen Stellen im Carotinmolekül die beiden C-Atome der Essigsäure eingebaut werden, so dürften sich gewisse Anhaltspunkte über den Verlauf dieses Aufbauprozesses ergeben. Experimentell lassen sich die Positionen, welche die C-Atome der Essigsäure im β -Carotinmolekül einnehmen, feststellen, indem das von *Mucor hiemalis* gebildete, radioaktive β -Carotin so abgebaut wird, daß die C-Atome aus einer bestimmten Stelle des β -Carotins gefaßt werden können. Die Bestimmung der Radioaktivität dieser «isolierten» C-Atome zeigt uns ihre Herkunft aus der Essigsäure an.

Beim oxydativen Abbau des β -Carotins mit KMnO₄ werden 4 Mol Essigsäure erhalten, die aus der Gruppierung $\begin{matrix} =\text{CH}-\text{C}=\text{C}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ der aliphatischen Seitenkette des β -Carotins abgespalten werden¹⁴. Die seitenständigen Methylgruppen dieser Kette erscheinen auch in der gewonnenen Essigsäure als Methylgruppen. Die Carboxylgruppen der erhaltenen Essigsäure werden von den C-Atomen geliefert, die den seitenständigen Methylgruppen benachbart sind. Durch Decarboxylierung der aus β -Carotin abgespaltenen Essigsäure nach der SCHMIDT'schen Reaktion¹⁵ erhalten wir zwei Verbindungen mit je 1 C-Atom, nämlich Methylamin und CO₂.



Auf diese Weise erhält man nach einer übersichtlichen Reaktion zwei Verbindungen mit je einem C-Atom. Zur

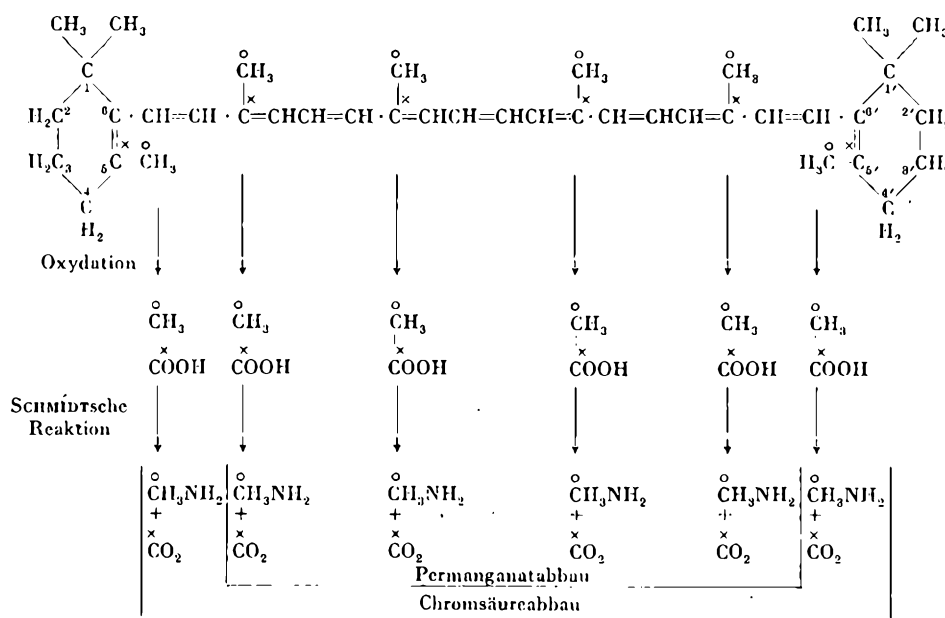


Abb. 1. o stammt aus der CH₃-Gruppe der Essigsäure
x stammt aus der COOH-Gruppe der Essigsäure

¹⁰ R. G. LANDON und K. BLOCH, *J. Biol. Chem.* 200 (1952) 129, 135.
¹¹ J. BONNER und B. ARREGUIN, *Arch. Biochem.* 21 (1949) 109.
¹² E. C. GROB, G. G. PORETTI, A. VON MURALT und W. H. SCHOPFER, *Experientia* 7 (1951) 218; E. C. GROB, W. H. SCHOPFER und G. G. PORETTI, *Int. Z. Vitaminforsch.* 23 (1952) 484.
¹³ E. C. GROB und W. H. SCHOPFER, II^e Congrès international de Biochimie, Paris 1952; *Résumé des Communications*, S. 212.

¹⁴ P. KARRER und A. HELFENSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 12 (1929) 1142.
¹⁵ C. SCHUERCH und E. HUNTRESS *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2233.

Bestimmung ihrer Radioaktivität wurde das Methylamin in das Hydrochlorid und das CO_2 in BaCO_3 übergeführt. Die Bestimmung der Radioaktivität hat eindeutig ergeben¹⁶, daß die scitenständigen Methylgruppen der aliphatischen Kette des β -Carotins aus den Methylgruppen der Essigsäure stammen, währenddem ihre benachbarten C-Atome der Kette von den Carboxylgruppen der Essigsäure geliefert werden (siehe Abb. 1).

Wird an Stelle von KMnO_4 als Oxydationsmittel CrO_3 verwendet, so können aus dem β -Carotin 6 Mole Essigsäure abgespalten werden. 4 Mole entstammen wiederum der aliphatischen Kette, die restlichen 2 Mole hingegen sind aus den β -Jononringen herausgespalten worden. Es betrifft dies die C-Atome 5 und 5' nebst den mit ihnen verknüpften Methylgruppen¹⁷. Die in Stellung 5 bzw. 5' sich befindenden Methylgruppen lassen sich wiederum auf die Methylgruppen der ursprünglichen Essigsäure zurückführen. Die entsprechenden C-Atome der β -Jononringe selbst hingegen werden von den Carboxylgruppen der zugesetzten Essigsäure gebildet (siehe Abb. 1)¹⁸.

Um weitere C-Atome der aliphatischen Kette zu erfassen, wurden aus dem β -Carotin geeignete Bruchstücke gewonnen, deren Herkunft aus dem ursprünglichen Molekül genau bekannt sind und die in übersichtlicher Reaktion in C_1 -Verbindungen übergeführt werden. Geeignete Spaltstücke des β -Carotins schienen uns Retinin und β -Jonylidenacetaldehyd zu sein, deren Konstitution aus Abb. 3 ersichtlich ist. Eine Methode zur Gewinnung dieser Spaltstücke haben WENDLER, TISHLER und ROSENBLUM¹⁹ angegeben. Retinin und β -Jonylidenacetaldehyd bilden sich, nebst anderen Produkten, bei der oxydativen Spaltung des β -Carotins mit H_2O_2 und OsO_4 als Katalysator. Die aus dem Reaktionsgemisch extrahierten Oxydationsprodukte lassen sich chromatographisch trennen. Nach einem etwas abgeänderten Verfahren²⁰ gelang es uns, die in Abb. 2 angegebenen Produkte zu fassen.

Die Substanz X konnte nach einer bestimmten Vorbehandlung des zur Chromatographie verwendeten Alu-

¹⁶ E. C. GROB und R. BÜTLER, *Experientia* 10 (1954) 250.

¹⁷ P. KARREER, A. HELFENSTEIN, H. WEHRLI und A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 1084.

¹⁸ E. C. GROB und R. BÜTLER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1908.

¹⁹ N. L. WENDLER, C. ROSENBLUM und M. TISHLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 234.

²⁰ E. C. GROB und R. BÜTLER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 737; *Chimia* 9 (1955) 115.

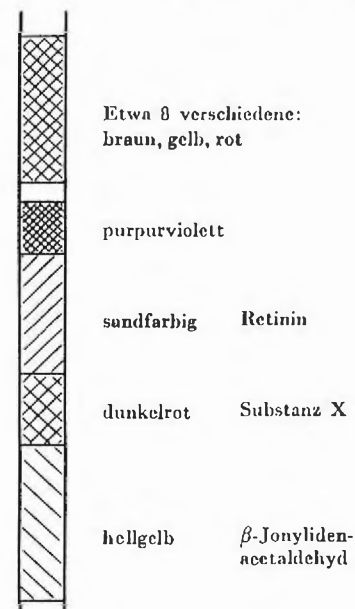


Abb. 2. Chromatogramm der Oxydationsprodukte von β -Carotin mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OsO}_4$ an Al_2O_3 , entwickelt mit 30% Benzol/70% Petroläther

miniumoxyds aus der Retininfraction abgetrennt werden. Kürzlich haben wir diese Substanz als Apo-10'- β -Carotinal identifizieren können²¹.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, haben Retinin und β -Jonylidenacetaldehyd eine dem Citral analoge Endkonfiguration. Dem französischen Chemiker VERLEY²² war es gelungen, durch Hydrolyse mit einer wässrigen K_2CO_3 -Lösung die beiden endständigen C-Atome des

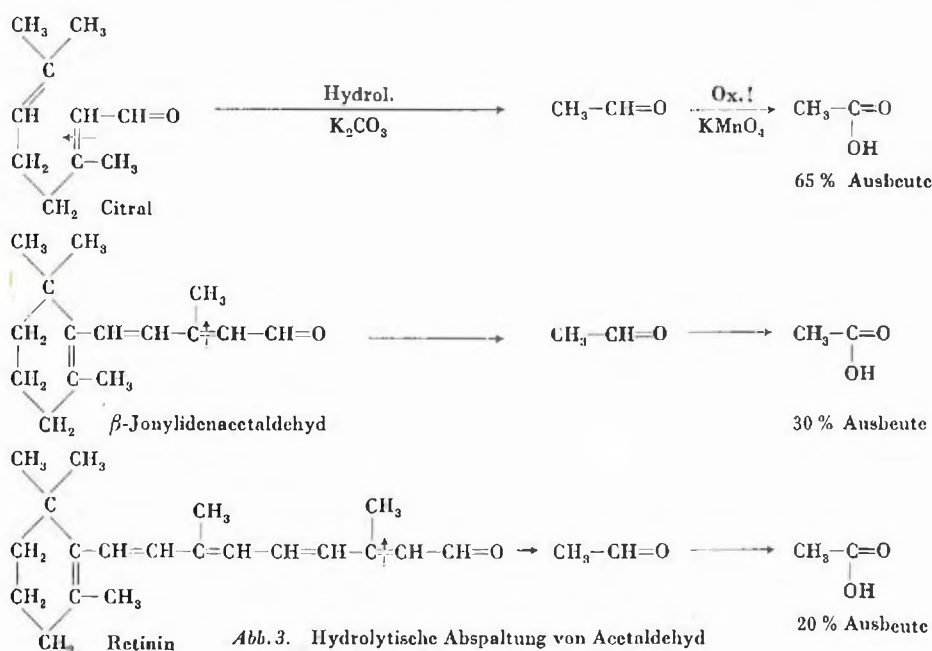


Abb. 3. Hydrolytische Abspaltung von Acetaldehyd aus Citral, β -Jonylidenacetaldehyd und Retinin

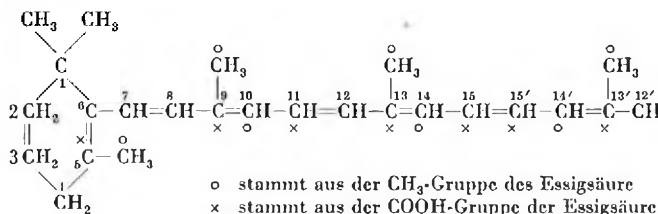
Citrals als Acetaldehyd abzuspalten. Wir suchten diese Reaktion auch auf Retinin und β -Jonylidenacetaldehyd

²¹ E. C. GROB und R. BÜTLER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1657.

²² A. M. VERLEY, *Bull. Soc. Chim. France* (3) 17 (1897) 175.

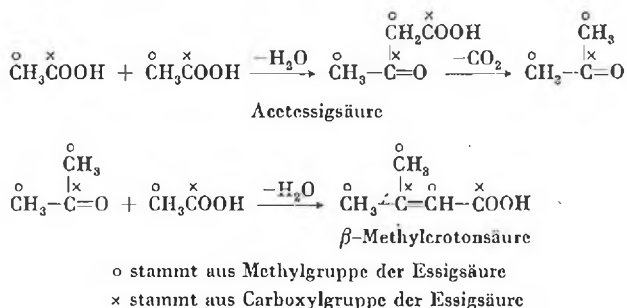
zu übertragen, was tatsächlich, wenn auch mit etwas schlechterer Ausbeute, gelang. Der gebildete Acetaldehyd wurde in KMnO_4 -Lösung eingeleitet. Durch Destillation konnte die gebildete Essigsäure gewonnen werden²⁰. Die bei dieser Reaktion anfallende Essigsäure läßt sich wiederum nach der SCHMIDT'schen Reaktion decarboxylieren. Die Reaktionsprodukte Methylamin und BaCO_3 dienen zur Bestimmung der Radioaktivität.

Damit kann die Herkunft der C-Atome 14,15 bzw. 14',15' und 10,11 bzw. 10',11' des β -Carotins aus den C-Atomen der dem Pilz verfütterten Essigsäure bestimmt werden. Nach den bis heute durchgeführten Versuchen verteilen sich die Methyl- und die Carboxyl-C-Atome der Essigsäure im β -Carotin folgendermaßen²³:



Wir stellen fest, daß die C-Atome der Methyl- und der Carboxylgruppe der Essigsäure im β -Carotinmolekül durchwegs nebeneinander vorliegen. Die Essigsäure scheint sich somit als ganzes Molekül am Aufbau zu beteiligen. Damit stellt sich jetzt die Frage, über welche Stufen der Aufbau zum Carotinmolekül erfolgt.

Nach einer älteren Hypothese wird die β -Methylcrotonsäure als Vorstufe zu Naturstoffen, die nach dem Isoprenprinzip aufgebaut sind, angenommen. In der Tat ist die Methylcrotonsäure schon mehrfach in der Natur aufgefunden worden. Nach einer Vorstellung von H. VON EULER soll die Bildung der β -Methylcrotonsäure nach folgendem Schema verlaufen²⁴:



Würde man von ^{14}C -markierter Essigsäure ausgehen, so müßte nach dem oben angegebenen Schema eine β -Methylcrotonsäure entstehen, deren C-Bestand aus 3 Methylgruppen und 2 Carboxylgruppen der angewendeten Essigsäure gebildet wäre. Vergleicht man die Verteilung der Methyl- und Carboxylgruppen der Essigsäure in der hypothetischen β -Methylcrotonsäure mit

der im β -Carotin experimentell gefundenen, so findet sich eine analoge Anordnung der C-Atome in den Isoprenresten des β -Carotins. Damit gewinnt die Annahme der β -Methylcrotonsäure als Vorstufe der Carotinoide erneut an Wahrscheinlichkeit.

Im folgenden sei noch dargelegt, inwieweit diese Anschauung sich experimentell weiter stützen läßt.

Die β -Methylcrotonsäure als mögliche Zwischenstufe bei der Carotinbildung

In einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Stämmen von *Phycomyces* konnten wir eine sehr deutliche Beziehung zwischen der Fettbildung einerseits und der

Carotin- und Sterinbildung andererseits beobachten²⁵. Das Ergebnis eines Stammes von *Phycomyces* mag in Abh. 4 wiedergegeben sein. Aus dieser graphischen Darstellung ist ersichtlich,

daß die Kurve, welche die Bildung der Fette veranschaulicht, genau entgegengesetzt derjenigen der Carotin- und Sterinbildung verläuft. Dort wo sich ein Maximum der Fettbildung einstellt, beobachtet man ein Minimum in der Carotin- und Sterinbildung, und umgekehrt.

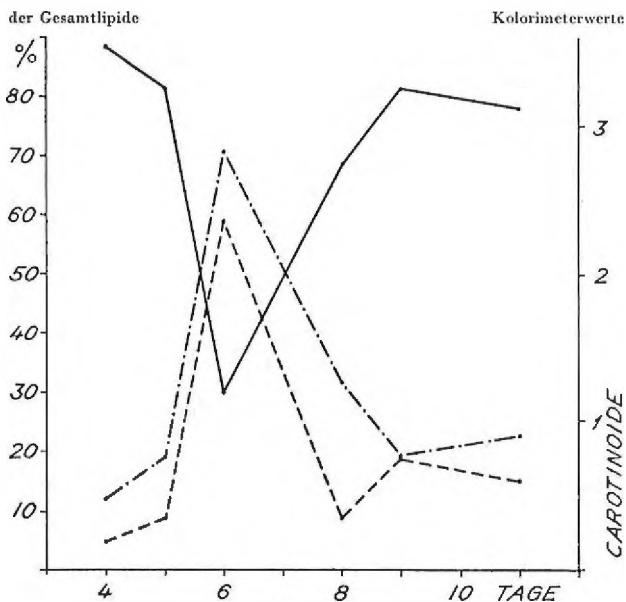


Abb. 4. Bildung von Fetten (—), Sterinen (---) und Carotinoiden (-·-) durch *Phycomyces blak*.

Über die Aufbau- und Abbaureaktionen der Fettsäuren in den lebenden Organismen ist man heute dank den Arbeiten von LIPMAN, LYNNEN und anderen²⁶ recht

²³ E. C. GROB und R. BÜTLER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1313.

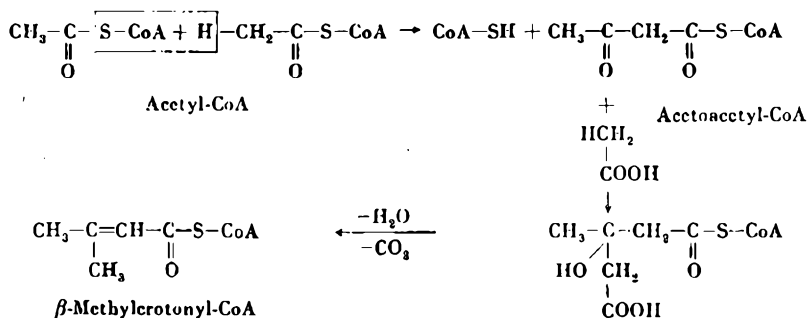
²⁴ H. VON EULER und KLUSMANN, *Svensk. Kem. Tidsskr.* 44 (1932) 198.

²⁵ E. C. GROB, M. BEIN und W. H. SCHOPFER, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 33 (1951) 1236.

²⁶ F. LYNNEN und S. OCHOA, *Biochim. Biophys. Acta* 12 (1953) 299.

gut informiert. Das Wesentliche über die Vorgänge des Fettsäurestoffwechsels mag aus dem vereinfachten wiedergegebenen Fettsäurezyklus von LYNEN in Abb. 6 hervorgehen. Ausgangspunkt der Fettsäurebildung ist die Essigsäure, die in aktiver Form als Acetyl-Coenzym A in Reaktion tritt. Ein Molekül Acetyl-Coenzym A kondensiert mit einem zweiten zu Acetoacetyl-Coenzym A unter Freisetzung eines Coenzym-A-Moleküls.

Nach dem vorhin erwähnten Schema der Entstehung von β -Methylcrotonsäure soll als erster Reaktionsschritt ebenfalls eine Kondensation von 2 Essigsäuremolekülen zu Acetessigsäure stattfinden. Der nächste Schritt mag nach den heutigen Auffassungen etwas anders verlaufen. EULER hatte eine Decarboxylierung der entstandenen Acetessigsäure angenommen, wobei das bei dieser Reaktion entstandene Aceton durch Anlagerung eines weiteren Essigsäuremoleküls zur β -Methylcrotonsäure führt. Wir glauben vielmehr, daß Acetoacetyl-Coenzym A mit einem weiteren Acetyl-Coenzym A reagiert und das intermediär entstandene Anlagerungsprodukt sich unter Abspaltung von Wasser und CO_2 in β -Methylcrotonsäure umwandelt²⁷.



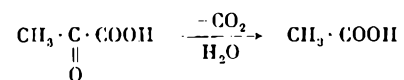
Nach dem Obengesagten zu schließen, muß dem Coenzym A auch bei der Carotinbildung eine wesentliche Rolle zukommen. Diese Annahme wird durch die Tatsache bekräftigt, daß die essentiellen Bestandteile des Coenzym A, wie die Pantotheinsäure, das Pantethin und das phosphorylierte Pantethin, bei *Mucor hiemalis* eine deutliche Förderung der Carotinbildung zur Folge haben²⁸.

Die Glucose als Ausgangsmaterial für die Carotinbildung

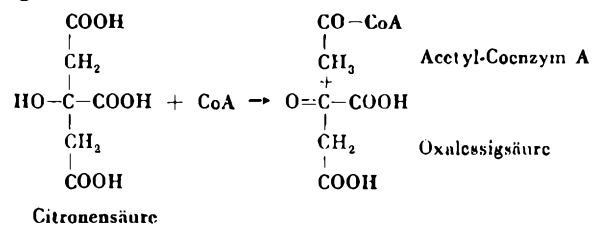
Bis dahin ist vor allem von der Rolle der Essigsäure bei der Biosynthese der Carotinoide gesprochen worden. Die Essigsäure ist aber nicht die normale Kohlenstoffquelle der Schimmelpilze. Für die Züchtung auf synthetischen Nährlösungen verwendet man im allgemeinen Glucose. Das Wachstum von *Mucor hiemalis* und von *Phycomyces* auf einer Glucose enthaltenden Nährlösung ist entsprechend besser als auf Acetat. Wie ausgeführt wurde, ist die Carotinbildung der verwendeten Organismen

auf der Glucosenährlösung recht beträchtlich, wenn sie auch nicht an die Carotinproduktion auf Acetatnährlösung heranreicht.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob bei der Verwertung der Glucose die Carotinbildung nicht über die Essigsäurestufe führt. Beim Kohlenhydratabbau in lebenden Organismen entsteht als Zwischenprodukt stets Brenztraubensäure, welche bekanntlich im Kohlenhydratstoffwechsel eine Schlüsselstellung einnimmt. Eine Umwandlung der beim Kohlenhydratabbau des *Mucor hiemalis* entstandenen Brenztraubensäure in Essigsäure bzw. Acetyl-Coenzym A ist wohl möglich. Die Entstehung von Essigsäure aus Brenztraubensäure ist in lebenden Organismen mehrfach nachgewiesen worden. Für die Bildung der Essigsäure aus Brenztraubensäure stehen verschiedene Reaktionswege offen. So führt die oxydative Decarboxylierung der Brenztraubensäure direkt zur Essigsäure.



Die Bildung der Essigsäure kann aber auch auf dem Umwege über den KRENSschen Citronensäurezyklus erfolgen. Nach dem in Abb. 6 dargestellten vereinfachten KRENSschen Zyklus wird durch Carboxylierung der Brenztraubensäure je nach den vorherrschenden Bedingungen Oxallessigsäure oder Äpfelsäure gebildet. Die letztgenannten Säuren führen über eine Reihe von Teilreaktionen, deren wichtigste nur im dargestellten Schema festgehalten wurden, zur Citronensäure. Nach neueren Untersuchungen von STERN, SHAPIRO, STADTMAN und OCHOA²⁹ kann die Citronensäure in Gegenwart von Coenzym A Acetyl-Coenzym A abspalten, wobei der verbleibende Rest, die Oxallessigsäure, erneut in den Zyklus eingreift.



Die Brenztraubensäure als Vorstufe der Essigsäure ist demnach durchaus möglich. Für uns gilt es zunächst abzuklären, ob eine solche Umwandlung von Brenztraubensäure in Essigsäure in unserem Organismus (*Mucor hiemalis*) tatsächlich erfolgt. Kann eine solche Umwandlung nachgewiesen werden, wird die nächste Aufgabe sein, den Reaktionsweg aufzuspiiren.

²⁷ E. C. GROB und R. BÜTLER, *Experientia* 11 (1955) 259.

²⁸ E. C. GROB, V. GRUNDBACHER und W. H. SCHOPFER, *Experientia* 10 (1954) 378.

²⁹ J. R. STERN, B. SHAPIRO, E. R. STADTMAN und S. OCHOA, *J. Biol. Chem.* 193 (1951) 703.

Kultiviert man den *Mucor hiemalis* auf einer Nährlösung mit Glucose, der noch NaF zugesetzt wird, so läßt sich eine außerordentlich starke Hemmung der Carotinbildung beobachten. Wie Tab. 3 zeigt, genügt eine Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ Mol, um eine ausgeprägte Hemmung zu erzielen. Daß die normale Entwicklung des Organismus unter dem Einfluß von NaF nicht leidet,

Tab. 3

| Nährlösung | Kulturdauer | Kontrolle | NaF-Zusatz pro 25 cm ³ Nährlösung | | | |
|--------------|-------------|-----------|--|-------------------|-------------------|--------------------------|
| | | | $5 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ M |
| a) Glucose | 8 Tage | 101,7 | 87,4 | 51,8 | 16,0 | 8,6 γ Carotin/g |
| | 14 Tage | 84,8 | 71,7 | 37,3 | 12,0 | 8,5 γ Carotin/g |
| b) Na-Acetat | 8 Tage | 111,5 | 126,3 | 103,3 | 104,1 | 104,5 γ Carotin/g |
| | 14 Tage | 232,2 | 126,3 | 239,8 | 247,8 | 241,1 γ Carotin/g |
| | | 100% | 85% | 44% | 14% | 10% |
| | | 100% | 113% | 90% | 91% | 91% |
| | | 100% | 102% | 103% | 107% | 104% |

Tab. 4

| Nährlösung | Kulturdauer | Kontrolle | NaF-Zusatz pro 25 cm ³ Nährlösung | | | |
|--------------|-------------|-----------|--|-------------------|-------------------|---------------------|
| | | | $5 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ M |
| a) Glucose | 8 Tage | 17,2 | 16,3 | 18,7 | 18,7 | 10,3 mg T.G. |
| | 14 Tage | 21,9 | 19,2 | 18,1 | 18,8 | 9,6 mg T.G. |
| h) Na-Acetat | 8 Tage | 23,5 | 26,2 | 21,0 | 22,8 | 23,3 mg T.G. |
| | 14 Tage | 35,2 | 37,1 | 36,8 | 36,2 | 37,1 mg T.G. |

ersieht man aus den in Tab. 4 angegebenen Trockengewichten pro Kultur. Die NaF-Kulturen weichen in ihren Trockengewichten nicht von den Kontrollen ab.

Ersetzt man die Glucose durch Na-Acetat, so übt in diesem Falle NaF keinerlei Hemmwirkung aus (siehe Tab. 3h). Bekanntlich hemmt NaF die Umwandlung der Glucose in Brenztraubensäure außerordentlich stark, indem das Enzym Enolase, das die Umwandlung der 2-Phosphoglycerinsäure in Phosphoenolbrenztraubensäure besorgt, inaktiviert wird. Der

³⁰ E. C. GROS, R. BÜTLER und V. GRUNDBACHER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 168.

Tab. 5

| | 4. Tag | 6. Tag | 10. Tag |
|-------------------------------|---------|---------|---------------------|
| Ungehemmte Kulturen | 0,51 mg | 0,59 mg | 0,11 mg BTS/g T.G. |
| Gehemmte Kulturen | 0,24 mg | 0,12 mg | 0,048 mg BTS/g T.G. |

BTS = Brenztraubensäure
T.G. = Trockengewicht des Pilzes

Ausfall an Brenztraubensäure durch NaF-Hemmung zieht demnach auch einen Ausfall an Acetylcoenzym A nach sich, so daß schließlich auch die Carotinproduktion herabgesetzt wird³⁰. Experimentell ließ sich in den mit NaF gehemmten Kulturen tatsächlich ein beträchtlicher Ausfall an Brenztraubensäure nachweisen (Tab. 5).

In den gehemmten Kulturen kann die Carotinbildung durch Zusatz von Brenztraubensäure zur Nährlösung wieder vollständig hergestellt werden. Aus den Werten der Tab. 6 und Abb. 5 ist die stark enthemmende Wirkung der Brenztraubensäure ersichtlich. In fortgeschrit-

Tab. 6

| | Zeit | Kontrollen ohne NaF | Kontrollen + $5 \cdot 10^{-3}$ M NaF | Kulturen + $5 \cdot 10^{-3}$ M NaF/Kultur | | |
|--------------|-------|---------------------|--------------------------------------|---|---------------|--|
| | | | | + 0,1 % | + 0,5 % | + 1,0 % Na-Pyruvat |
| Carotin T.G. | 4 T. | 112,8 8,9 | 14,99 7,4 | 92,7 7,8 | 88,3 9,7 | 55,9 γ /g T.G. 7,2 mg/Kultur |
| Carotin T.G. | 6 T. | 148,5 12,4 | 21,7 13,0 | 128,4 12,6 | 154,7 16,2 | 136,4 γ /g T.G. 14,4 mg/Kultur |
| Carotin T.G. | 8 T. | 171,3 14,1 | 16,8 16,3 | 136,3 15,7 | 171,3 18,4 | 170,4 γ /g T.G. 17,4 mg/Kultur |
| Carotin T.G. | 10 T. | 150,5 17,2 | 13,5 17,4 | 139,0 15,1 | 191,3 22,6 | 190,1 γ /g T.G. 20,0 mg/Kultur |
| Carotin T.G. | 12 T. | 123,3 16,2 | 11,8 19,5 | 159,9 15,7 | 198,5 17,0 | 210,0 γ /g T.G. 15,4 mg/Kultur |
| Carotin T.G. | 14 T. | 98,9 20,6 | 7,3 19,7 | 145,5 18,1 | 210,9 24,5 | 234,5 γ /g T.G. 24,5 mg/Kultur |

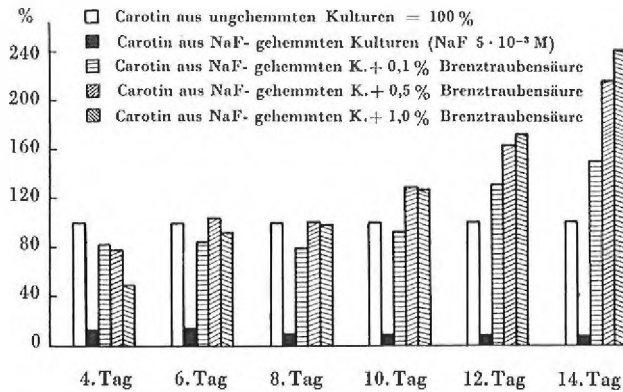


Abb. 5. Einfluß der Brenztraubensäure auf die Carotinbildung

tenen Kulturen ist die Carotinproduktion der Kontrollkulturen (Glucose-Nährlösung) sogar bedeutend größer.

Aus diesen hier mitgeteilten Versuchen läßt sich schließen, daß bei der Verwendung von Glucose als C-Quelle die Carotinbildung bei *Mucor hiemalis* nur dann möglich ist, wenn Brenztraubensäure gebildet wird. Ist die Brenztraubensäurebildung gehemmt, so hat dies auch eine Hemmung der Carotinbildung zur Folge. Wird die fehlende Brenztraubensäure ersetzt, so kommt die Carotinbildung erneut in Gang. Die Brenztraubensäure kann aber durch Essigsäure gleichwertig ersetzt werden. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Brenztraubensäure wohl als Vorstufe der Carotinoide anzusprechen ist und aller Wahrscheinlichkeit nach in Acetyl-Coenzym A umgewandelt wird.

Welcher Weg beschritten wird, um die Brenztraubensäure in Essigsäure bzw. Acetyl-Coenzym A umzuwandeln, läßt sich heute noch nicht mit Sicherheit sagen. Wir haben gewisse Anhaltspunkte, die zur Annahme berechtigen, daß das Acetyl-Coenzym A wenigstens zum Teil aus der Citronensäure des KREBS-Zyklus gebildet wird. Im übrigen haben wir die carotinogene Wirkung der Citronensäure selbst^{9b} schon früher beobachtet. Zurzeit sind wir damit beschäftigt, diese Frage experimentell abzuklären.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Essigsäure, wohl in aktiver Form als Acetyl-Coenzym A, eine obligatorische Vorstufe der Carotinbildung ist. Geht die Carotinbildung von den Kohlenhydraten aus (z. B. Glucose), so wird, wie gezeigt wurde, die intermediär auftretende Brenztraubensäure in Acetyl-Coenzym A umgewandelt. Auf welchem Wege diese Umwandlung erfolgt, kann noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Sehr wahrscheinlich wird ein Teil der Brenztraubensäure in Citronensäure übergeführt, wobei letztere durch Mitwirkung von Coenzym A Acetyl-Coenzym A abspaltet.

Somit erscheint das Acetyl-Coenzym A als Ausgangspunkt der Carotinsynthese in lebenden Organismen. Gewichtige Gründe sprechen für die Bildung von β -Methylcrotonsäure aus Acetyl-Coenzym A als weitere Vorstufe. Die hier vorgebrachten Anschauungen über die Bildung der Carotinoide sind in der Abb. 6 schematisch zusammengefaßt.

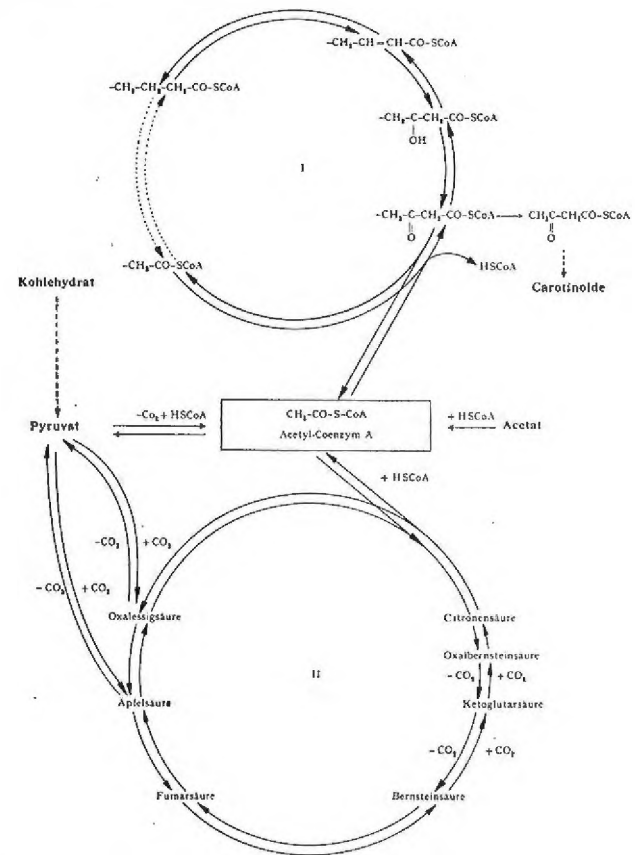


Abb. 6. Die Biosynthese der Carotinoide. Hypothetisches Schema. I: Fettsäurezyklus vereinfacht; II: Citronensäurezyklus nach KREBS vereinfacht

Wohl ist man noch weit davon entfernt, den ganzen Reaktionsmechanismus der Carotinbildung zu beschreiben. Diese Ausführungen mögen aber doch gezeigt haben, daß jetzt eine klare Ausgangslage geschaffen ist, die hoffentlich bald einmal näheren Einblick in den Aufbaumechanismus dieser so wichtigen Naturstoffe erlauben wird.

Diese Arbeiten wurden im Rahmen einer Arbeitsgemeinschaft im Botanischen Institut der Universität Bern durchgeführt und sind durch die «Fritz-Hoffmann-La-Roche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz» in den Jahren 1949–1954 unterstützt worden. Dieser Stiftung sprechen wir den besten Dank aus. Weitere Zuwendungen verdanken wir dem «Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung».

Le dosage chimique des corticostéroïdes urinaires*

Par R. BORTH

Laboratoire d'Hormonologie de la Clinique universitaire de Gynécologie et d'Obstétrique (Professeur H. DE WATTEVILLE), Genève

(Fin)

V. Hydrolyse

A. Ses problèmes

Dans un travail sur l'hydrolyse des œstrogènes urinaires, MARRIAN et BAULD⁶⁶ rappellent l'historique de ce problème. Depuis la première découverte d'une activité œstrogénique dans l'urine par LOEWE et LANGE⁶⁷, il a fallu six ans avant qu'on ne s'aperçoive qu'un traitement par acide augmentait le rendement de l'extraction.

On est surpris de constater que les laboratoires s'intéressant aux stéroïdes urinaires ne semblent avoir tiré aucun profit de cette expérience si durement acquise. En 1931, PERLA et MARMORSTON-GOTTESMAN⁶⁸ ont observé pour la première fois une activité corticale dans un extrait urinaire et ce n'est que 15 ans plus tard que HEARD et coll.¹⁰ ont communiqué une technique d'extraction incorporant l'acidulation au pH 1. MARRIAN et BAULD⁶⁶ ont raison de souligner que l'histoire s'est ré-

pétée; exactement comme dans le cas des œstrogènes, des années d'efforts ont été dépensées pour obtenir des taux d'élimination qui, quantitativement, n'avaient aucun rapport avec la réalité. Ces dernières années seulement ont vu commencer des études approfondies sur les conjugués urinaires et sur les conditions de leur hydrolyse.

Il faut reconnaître que dans le cas des corticostéroïdes la situation est particulièrement compliquée.

Une grande partie en est détruite au pH 0 à 100°, c'est-à-dire, dans les conditions habituelles de l'hydrolyse à reflux en milieu acide⁶⁹. Une partie moins importante ne supporte même pas un pH de 1 à 15-20°⁷⁰. En outre, dans ces dernières conditions, certains conjugués passent inchangés dans le chloroforme⁷¹, d'autres sont hydrolysés, mais la plus grande partie (au moins 80%) reste inchangée dans l'urine est n'est, par conséquent, pas dosable après cette technique d'hydrolyse (cf.⁷²).

Tableau 7. - Hydrolyse enzymatique des corticostéroïdes urinaires

| Origine de la préparation d'enzyme | Concentration U./cm ³ * | pH | Température °C | Durée heures | Stéroïdes dosés | Auteurs |
|------------------------------------|------------------------------------|---------|----------------|--------------|---|----------------------------------|
| Milieu de culture bactérienne | 75-100** | 6,5-6,0 | 37 | 24 | (Groupe voulu) | BUEHLER et coll. ⁷³ |
| | 16** | | 37 | 18 | formaldéhydrogènes | DAUGHADAY et coll. ⁷⁴ |
| Suc digestif d'escargots | 7500** | 4,5 | 39 | 24 | réducteurs | HENRY et THÉVENET ⁷⁵ |
| Rate de bœuf | 75 | 5,0 | 37 | 72 | 17,21-dihydroxy-20-céto | VESTERGAARD ⁷⁶ |
| | 10**† | 4,5 | 37 | 48 | formaldéhydro-, acétaldéhydrogènes | COX et MARRIAN ⁷² |
| | 333 | 4,5 | 37,5 | 24 | 17,21-dihydroxy-20-céto | GLENN et NELSON ⁷⁷ |
| | | | 47 | 15 | | |
| | 100** | 4,5 | 37,5 | 24 | Stéroïdes individuels après chromatographie | ROMANOFF et coll. ⁵⁸ |
| | 150-1000 | 4,8 | 37 | 4-48 | formaldéhydrogènes | VENNING et coll. ⁷⁸ |
| | > 240 | 4,8 | 50 | ≤ 24 | formaldéhydrogènes | MASON ⁷⁹ |
| | 400 | 5,0 | 37 | 48 | formaldéhydrogènes | COHEN ⁸⁰ |
| 100-400 | | | 37 | 24-480 | réducteurs, formaldéhydrogènes, 17,21-dihydroxy-20-céto | WILSON ⁸¹ |

* Unités FISHMAN⁸² par cm³ d'urine ** Chiffre approximatif

† Extrait butylique

* La première partie parut dans *Chimie 10* (1956) 49-58.

⁶⁶ G. F. MARRIAN et W. S. BAULD, *Acta Endocr.* (Copenhague) 7 (1951) 240.

⁶⁷ S. LOEWE et F. LANGE, *Klin. Wschr.* 5 (1926) 1038.

⁶⁸ D. PERLA et J. MARMORSTON-GOTTESMAN, *Proc. Soc. Exp. Biol.* (N. Y.) 28 (1931) 1024.

⁶⁹ G. F. MARRIAN et S. M. ATHERDEN, *Acta Endocr.* (Copenhague) 13 (1953) 265.

⁷⁰ J. Y. F. PATERSON et G. F. MARRIAN, *Acta Endocr.* (Copenhague) 14 (1953) 259.

⁷¹ J. Y. F. PATERSON, R. I. COX et G. F. MARRIAN, *Biochem. J.* 46 (1950) xxix.

⁷² R. I. COX et G. F. MARRIAN, *Biochem. J.* 54 (1953) 45.

⁷³ H. J. BUEHLER, P. A. KATZMAN et E. A. DOISY, *Fed. Proc.* 8 (1949) 189.

⁷⁴ W. H. DAUGHADAY, A. L. FARR et E. HOUGHTON, *Endocrinology* 49 (1951) 146.

⁷⁵ R. HENRY et M. THÉVENET, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (Paris) 34 (1952) 886.

⁷⁶ P. VESTERGAARD, *Acta Endocr.* (Copenhague) 13 (1953) 241.

⁷⁷ E. M. GLENN et D. H. NELSON, *J. Clin. Endocr.* 13 (1953) 911.

⁷⁸ E. H. VENNING, I. DYRENFURTH et V. E. KAZMIN, *Recent Progr. Hormone Res.* 8 (1953) 27.

⁷⁹ H. L. MASON, *Recent Progr. Hormone Res.* 9 (1954) 267.

⁸⁰ S. L. COHEN, *Recent Progr. Hormone Res.* 9 (1954) 300.

⁸¹ H. WILSON, *Recent Progr. Hormone Res.* 9 (1954) 282.

L'incubation à 30–50° en présence de préparations contenant de la β -glucuronidase d'origine splénique ou bactérienne permet l'extraction de plus grandes quantités de corticostéroïdes libres, dépassant de 5, 10 et même 30 fois les taux obtenus par les autres méthodes.

Avant qu'une méthode puisse servir aux dosages de routine du laboratoire clinique, il faut en connaître les sources d'erreur et établir des conditions suffisamment stables, suffisamment insensibles aux petites variations techniques inévitables. La plupart des travaux publiés sur l'hydrolyse fermentaire dont nous résumons les plus importants dans le tableau 7, portaient sur les préparations d'enzyme obtenues à partir de la rate de bœuf. Nous nous sommes proposé d'étudier l'hydrolyse fermentaire par une préparation de β -glucuronidase d'origine bactérienne.

B. Expériences avec une préparation de β -glucuronidase bactérienne

a) Source de l'enzyme

Nous avons employé un produit du commerce (Sigma Chemical Co., St. Louis, Mo., Etats-Unis) préparé à partir de milieux de culture de bactéries (*E. coli*)⁷³. La préparation est une poudre. Aucune trace de substances formaldéhydogènes n'a été décelable dans des essais à blanc selon (c) sur des quantités équivalentes à 4000 unités.

b) Dosage de l'activité enzymatique

Principe. – Par hydrolyse de glucuronide de phénolphtaléine (Sigma Chemical Co.), la glucuronidase libre de la phénolphtaléine, dosable par colorimétrie en solution alcaline. Dans les conditions employées, la quantité libérée est proportionnelle à la concentration de l'enzyme et à la durée de l'hydrolyse. L'unité FISHMAN, employée dans ce travail, est définie comme la quantité d'enzyme qui libère, dans des conditions bien déterminées, 1,0 μ g de phénolphtaléine dans une heure^{82, 83}.

Technique (méthode F2 de notre laboratoire). – On dissout une prise de P mg (env. 300 U.) de la préparation de glucuronidase dans 3,0 cm³ d'eau distillée et l'on ajoute 3,0 cm³ d'une solution tampon au pH 6,0, composée d'un vol. d'acide acétique 0,15 M (8,6 μ l/cm³) et de 16 vol. d'acétate sodique 0,15 M (20,4 mg CH₃COONa · 3 H₂O/cm³). Cinq portions de 1,0 cm³ de ce mélange sont pipettées dans des éprouvettes et mises à 37° pendant 15 minutes. – On dilue 0,6 cm³ de glucuronide de phénolphtaléine 0,01 M (pH 7) avec 3,4 cm³ d'eau distillée et l'on met le mélange à 37° pendant 15 minutes. Ensuite, on ajoute 0,5 cm³ de cette solution (correspondant à 0,75 μ mol de phénolphtaléine) à quatre des portions d'enzyme; la cinquième, complétée de 0,5 cm³ H₂O, sert d'essai à blanc. Ayant bien mélangé, on laisse à 37° exactement pendant 30 minutes, puis on arrête la réaction par l'adjonction de 5,0 cm³ d'une solution tampon au pH 10,4, composée de 56 vol. de glycine 0,2 M (15,0 mg/cm³, plus 11,7 mg NaCl/cm³) et de 44 vol. de NaOH 0,2 N (8 mg/cm³). Les densités optiques D , par rapport à l'essai à blanc mis à zéro, sont lues au colorimètre

(Coleman Universal, Modèle n° 14), à une longueur d'onde de 550 m μ . Une solution alcaline de phénolphtaléine contenant 20 μ g dans le même volume (6,5 cm³) sert d'étalon. On la prépare en diluant 1,0 cm³ d'une solution-réserve de phénolphtaléine (667 μ g/cm³ d'éthanol 95 %) à 50 cm³ avec de l'eau; 1,5 cm³ de cette solution diluée sont mélangés à 5,0 cm³ de tampon pH 10,4. La densité optique D_s de l'étalon préparé à double est lue par rapport à un blanc composé de 1,5 cm³ H₂O + 5,0 cm³ de tampon pH 10,4. – A partir des valeurs moyennes de D et D_s , la quantité de phénolphtaléine libérée est égale à 20 D/D_s et l'activité de la préparation, selon la définition de l'unité en μ g de phénolphtaléine par heure par mg, s'obtient par la formule:

$$\text{Unités/mg} = 240 D/PD_s.$$

Les préparations utilisées dans ce travail avaient des activités de 12 à 25 U./mg. La précision du dosage, mesurée par l'écart-type des répétitions, est de $\pm 0,4$ U./mg.

c) Technique analytique (méthodes D7 et D8 de notre laboratoire)

Nous avons utilisé la méthode des corticoïdes formaldéhydogènes en nous basant, pour les détails techniques, sur les travaux de CORCORAN et PAGE²⁹, MACFADYEN⁸⁴, MASON³⁰, PATERSON et coll.⁷¹, BASSIL et HAIN⁸⁵, ainsi que sur de nombreuses expériences préliminaires que nous ne pouvons relater ici.

1. (a) *Hydrolyse au pH 1,7.* – On laisse reposer 18 heures à la température ambiante (env. 20°) 250 cm³ d'urine, ajustée au pH 1,7 par adjonction de 3 à 4 cm³ d'acide sulfurique 5 M (2 vol. d'acide concentré + 5,5 vol. H₂O).

1. (b) *Hydrolyse fermentaire.* – A 50 cm³ d'urine ajustée au pH 6,0, on ajoute 1 cm³ de chloroforme et la quantité voulue de glucuronidase dans 2 cm³ d'eau. Le mélange est mis à l'étuve de 37° pour la durée prévue de l'hydrolyse.

2. *Extraction.* – (Les volumes à employer dépendent naturellement de la prise d'urine qui, selon n° 1, est de 250 ou 50 cm³.) – L'urine hydrolysée est extraite 6 fois avec chaque fois (a) 50 ou (b) 15 cm³ de chloroforme. Les extraits, centrifugés si nécessaire, sont réunis et lavés rapidement deux fois avec (a) 30 ou (b) 10 cm³ de NaOH 0,1 N et une fois avec 30 ou 10 cm³ d'eau; chaque fraction de lavage est extraite avec 30 ou 10 cm³ de chloroforme qui seront réunis à l'extrait principal. Celui-ci est ensuite déshydraté sur du Na₂SO₄ anhydre, filtré sur coton et distillé rapidement sur un bain-marie de 80° jusqu'à (a) 20 à 30 ou (b) 5 à 10 cm³. Après transvasement dans un ballon rond de 50 cm³, le reste du solvant est évaporé à sec par le vide, au bain-marie ne dépassant pas 40°. L'extrait est conservé au dessiccateur sur CaCl₂.

3. *Oxydation et distillation.* – L'extrait dissous dans 0,5 cm³ d'acide acétique glacial, est transvasé dans un erlenmeyer de 30 cm³, on rince une fois avec 2,5 et trois fois avec 2,0 cm³ d'eau distillée. On ajoute 0,5 cm³ de KIO₄ 0,03 M (6,9 mg/cm³) dans H₂SO₄ 0,25 M (1 vol. d'acide concentré + 70 vol. H₂O) et, après 45 minutes à la température ambiante, l'oxydation est arrêtée par l'adjonction de 0,5 cm³ de SnCl₂ en solution dont le pouvoir réducteur dépasse légèrement (de 2 %) l'équivalent du KIO₄. Pour préparer cette solution, on dissout env. 2 g de SnCl₂ · 2H₂O dans 12,5 cm³ de HCl concentré chaud, on porte à 50 cm³ avec H₂O, on titre (amidon) avec le KIO₄ et amène au titre voulu en diluant avec le volume nécessaire de HCl 2,5 N (1 vol. d'acide concentré + 3 vol. H₂O).

⁸² W. H. FISHMAN, B. SPRINGER et R. BRUNETTI, *J. Biol. Chem.* 173 (1948) 449.

⁸³ Sigma Chemical Co., Bulletin 105 (1951).

⁸⁴ D. A. MACFADYEN, *J. Biol. Chem.* 158 (1945) 107.

⁸⁵ G. T. BASSIL et A. M. HAIN, *Nature (London)* 165 (1950) 525.

Une solution aqueuse de 17,78 μg d'*u*-hydroxy-acétophénone* par cm^3 sert d'étalon. 8,5 cm^3 de cette solution auxquels on a ajouté 0,5 cm^3 d'acide acétique glacial, sont traités de façon identique, mais l'oxydation étant plus lente que celle des extraits urinaires, on laisse reposer 3 heures au lieu de 45 minutes avec le KIO_4 .

Après l'oxydation, le mélange renfermant le formaldéhyde est distillé, en un quart d'heure, dans un cylindre gradué contenant 1,0 cm^3 de Na_2SO_3 à 4 % (dans de l'éthanol à 1 %) jusqu'à un volume total de 8,5 cm^3 environ, l'extrémité du réfrigérant plongeant dans le Na_2SO_3 . Le distillat est porté à 10,0 cm^3 avec de l'eau distillée.

4. *Colorimétrie.* — On prend 3,0 cm^3 du distillat pour la colorimétrie. Cette quantité correspond : à $c = 75 \text{ cm}^3$ d'urine si la prise au début était de 250 cm^3 (hydrolyse au pH 1,7); à $c = 15 \text{ cm}^3$ si elle était de 50 cm^3 (hydrolyse fermentaire); et à 10,0 μg de formaldéhyde dans l'étalon. 3,0 cm^3 d'eau distillée servent d'essai à blanc. On ajoute 7,0 cm^3 du réactif, fraîchement préparé à partir de 1 vol. d'une solution aqueuse d'acide chromotrope à 6 % porté à 25 vol. avec du H_2SO_4 15 M (4 vol. d'acide concentré + 1 vol. H_2O). Le mélange est mis au bain-marie bouillant, à l'abri de la lumière. Après 30 minutes, on refroidit et on lit les densités optiques (D des extraits, D_s de l'étalon) à 570 $\text{m}\mu$ par rapport au blanc (spectrophotomètre Coleman Universal, modèle n° 14). En admettant que 1,0 mg de formaldéhyde correspond à 11,5 mg de stéroïdes⁸⁰, on obtient le résultat

$$\text{mg/l} = 115 D/cD_s$$

(= 1,533 D/D_s pour l'hydrolyse acide; = 7,667 D/D_s pour l'hydrolyse fermentaire).

d) Comparaison des taux obtenus par hydrolyse acide et hydrolyse fermentaire

Comme nous l'avons déjà exposé, on sait depuis quelques années que les taux obtenus après hydrolyse au pH 1 ou 1,7 sont beaucoup plus bas qu'après hydrolyse par la glucuronidase. Nous avons vérifié ce fait pour notre préparation d'enzyme sur 46 urines différentes, en utilisant 50 U. de glucuronidase par cm^3 d'urine et une durée d'hydrolyse de 18 heures. Les résultats sont groupés dans le tableau 8.

L'hydrolyse au pH 1,7 a donné 13,9 % \pm 6,1 % (moyenne \pm écart-type) du taux trouvé après hydrolyse fermentaire. Ce pourcentage a varié de 4 à 30, il était donc loin d'être constant. Il est vrai qu'il existe une corrélation nettement significative dans le sens statistique entre les résultats obtenus par les deux méthodes, le coefficient de détermination⁸⁶ étant de $B = 0,80$ ($P < 0,001$). Mais cette corrélation est déterminée dans une large mesure par les valeurs extrêmes ce qui signifie simplement qu'un taux excessivement haut est dépisté comme tel par les deux méthodes. Si l'on élimine seulement les trois valeurs les plus hautes (urines n° 5691, 6005, 6011), le coefficient de détermination tombe à $B = 0,43$ ce qui est toujours nettement significatif

* Nous remercions Monsieur O. JECER, privat-docent à l'Institut de Chimie organique de l'École polytechnique fédérale de Zurich, pour la préparation de cette substance.

⁸⁶ A. LINDER, *Statistische Methoden*, 2. Auflage, Birkhäuser, Basel, 1951.

Tableau 8. — Rendement en corticoïdes formaldéhydrogènes urinaires après hydrolyse fermentaire ou acide

| Urine n° | Corticoïdes, mg/l | | Urine n° | Corticoïdes, mg/l | |
|----------|-------------------|---------------|----------|-------------------|---------------|
| | pH 1,7 | Glucuronidase | | pH 1,7 | Glucuronidase |
| 4681 | 2,1 | 12,0 | 5622 | 1,3 | 5,4 |
| 4714 | 2,6 | 10,0 | 5691 | 10,9 | 51,7 |
| 4741 | 0,3 | 3,5 | 5696 | 1,4 | 7,1 |
| 5495 | 2,0 | 9,9 | 5831 | 0,9 | 7,5 |
| 5496 | 0,8 | 5,5 | 5834 | 0,7 | 5,6 |
| 5519 | 0,7 | 7,7 | 5835 | 2,2 | 22,3 |
| 5520 | 0,5 | 6,9 | 5917 | 0,7 | 4,8 |
| 5522 | 1,6 | 6,2 | 5922 | 1,3 | 13,9 |
| 5523 | 0,9 | 9,5 | 5927 | 1,4 | 13,8 |
| 5533 | 2,4 | 26,0 | 5960 | 0,4 | 5,3 |
| 5535 | 0,6 | 6,9 | 5961 | 0,2 | 3,5 |
| 5536 | 0,7 | 5,7 | 5963 | 1,1 | 17,9 |
| 5544 | 0,7 | 2,3 | 5967 | 0,6 | 6,2 |
| 5547 | 0,6 | 4,3 | 5978 | 0,4 | 3,3 |
| 5554 | 0,6 | 3,3 | 5995 | 0,8 | 9,7 |
| 5559 | 0,6 | 2,8 | 5998 | 0,8 | 22,0 |
| 5561 | 0,8 | 5,4 | 5999 | 0,6 | 4,0 |
| 5562 | 0,5 | 1,9 | 6001 | 0,5 | 3,4 |
| 5572 | 0,9 | 7,2 | 6005 | 4,3 | 31,6 |
| 5573 | 1,1 | 16,1 | 6008 | 0,4 | 2,6 |
| 5583 | 0,5 | 2,8 | 6011 | 6,9 | 38,0 |
| 5584 | 1,0 | 10,2 | 6034 | 1,2 | 12,8 |
| 5585 | 1,1 | 8,3 | 6035 | 1,0 | 7,4 |

($P < 0,001$) mais ne suffit évidemment pas pour voir dans les résultats obtenus par hydrolyse au pH 1,7 une approximation quantitativement valable.

e) Stabilité en milieu acide des corticoïdes libérés par hydrolyse fermentaire

La question se pose de savoir si le faible rendement après hydrolyse au pH 1,7 est dû à une destruction des corticoïdes en milieu acide ou plutôt à une hydrolyse des glucuronides, incomplète dans ces conditions. Pour trancher cette question, nous avons fait l'expérience suivante.

Quatre échantillons d'urine ont été divisés chacun en cinq portions, dont deux de 250, deux de 50 et une de 300 cm^3 . Les deux premières ont été soumises à l'hydrolyse au pH 1,7, les autres à l'hydrolyse fermentaire (50 U./ cm^3 , 18 heures). Nous avons extrait les deux portions de 50 cm^3 immédiatement après l'hydrolyse, tandis que la portion de 300 cm^3 a été ajustée au pH 1,7 et divisée en six portions de 50 cm^3 que nous avons remises à 37° pendant 4, 14 ou 24 heures avant de les extraire. Les 40 valeurs obtenues (tableau 9) ont été analysées au moyen de la technique statistique dite analyse de variance⁸⁶.

Nous en concluons que les corticoïdes libérés par l'enzyme sont stables au pH 1,7. Le taux moyen n'a pas baissé après 24 heures en milieu acide et ceci bien que nous ayons fait cette expérience à 37° et non à la température ambiante. Une légère diminution initiale dans trois urines correspond probablement aux observations de PATERSON et MARRIAN⁷⁰ déjà mentionnées; elle est petite par rapport à la différence entre les deux méthodes et nous pouvons conclure que cette différence reflète l'hydrolyse plus complète des glucuroconjugés par la

Tableau 9. — Stabilité en milieu acide des corticoïdes libérés par hydrolyse fermentaire (taux en mg/l)

| Urine n° | Hydrolyse au pH 1,7 | Heures au pH 1,7 après hydrolyse fermentaire | | | |
|----------|---------------------|--|-----|-----|-----|
| | | 0 | 4 | 14 | 24 |
| 5554 | 0,6 | 3,2 | 7,0 | 7,1 | 5,9 |
| | 0,6 | 3,3 | 7,3 | 7,0 | 5,9 |
| 5583 | 0,6 | 2,9 | 1,9 | 1,9 | 2,5 |
| | 0,4 | 2,7 | 2,9 | 2,2 | 2,3 |
| 5692 | 2,4 | 7,8 | 6,7 | 6,3 | 5,7 |
| | 2,8 | 7,5 | 6,1 | 5,3 | 5,2 |
| 5696 | 1,4 | 6,9 | 6,7 | 7,7 | 6,5 |
| | 1,2 | 8,2 | 6,3 | 6,4 | 6,2 |
| Moyenne | 1,2 | 5,3 | 5,6 | 5,5 | 5,0 |

glucuronidase. Dans la quatrième urine, le rendement a même fortement augmenté pendant les premières 4 heures au milieu acide ; cette observation pourrait s'expliquer par la présence d'un taux élevé de sulfo-conjugués⁷⁹.

f) Concentration de l'enzyme

Les concentrations de glucuronidase préconisées par les différents auteurs varient beaucoup (v. tableau 7). Aussi nous a-t-il semblé utile de faire une étude systématique du problème.

Tableau 10. — Hydrolyse fermentaire des corticoïdes formaldéhydés de l'urine en présence de concentrations variables de β -glucuronidase bactérienne (rendements en mg/l)

| Urine n° | Hydrolyse au pH 1,7 | Hydrolyse fermentaire Concentration de la glucuronidase en U./cm ³ | | | | |
|----------|---------------------|--|------|-------|------|------|
| | | 0 | 5 | 25 | 100 | 150 |
| 5831 | 0,8 | 2,6 | 5,9 | 7,5 | 7,0 | 1,8 |
| | 0,9 | 1,8 | 6,1 | 7,5 | 5,6 | 2,3 |
| 5834 | 0,6 | 1,5 | 5,7 | 5,3 | 5,1 | 3,9 |
| | 0,7 | 1,5 | 5,2 | 5,8 | 4,6 | 3,7 |
| 5835 | 2,1 | 5,8 | 18,1 | 22,3 | 23,3 | 25,4 |
| | 2,2 | 5,8 | 19,2 | 22,1 | 28,2 | 21,6 |
| 5917 | 0,7 | 1,4 | 5,3 | 4,7 | 4,0 | 5,3 |
| | | 1,8 | 4,4 | 4,9 | 5,2 | 3,3 |
| 5922 | 1,3 | 10,6 | 12,8 | 13,2 | 12,4 | 10,8 |
| | 1,3 | 9,9 | 12,8 | 14,6 | 13,0 | 12,2 |
| 5927 | 1,4 | 4,6 | 13,5 | 13,5 | 12,3 | 11,9 |
| | | 4,4 | 13,8 | 14,0 | 12,5 | 10,0 |
| 5967 | 0,6 | 1,3 | 6,2 | 5,8 | 3,6 | 2,6 |
| | | 1,2 | 5,2 | 5,4 | 3,6 | 3,7 |
| 5995 | 0,8 | 2,8 | 8,7 | 9,7 | 8,3 | 9,1 |
| | | 2,6 | 9,6 | 9,7 | 8,5 | 8,4 |
| 6034 | 1,2 | 9,1 | 11,6 | 13,8 | 10,4 | 7,6 |
| | | 9,3 | 11,4 | 11,8 | 9,3 | 7,0 |
| 6035 | 0,9 | 1,7 | 7,5 | 7,3 | 6,9 | 5,4 |
| | | 2,3 | 6,2 | 7,4 | 7,3 | 3,8 |
| Moyenne | 1,11 | 4,10 | 9,46 | 10,32 | 9,56 | 7,99 |

Sur dix échantillons d'urine nous avons pris : une ou deux portions de 250 cm³ pour l'hydrolyse au pH 1,7 ; huit portions de 50 cm³ pour l'hydrolyse fermentaire avec 5, 25, 100 ou 150 U./cm³ ; et deux portions de 50 cm³ pour incubation sans adjonction de glucuronidase. Les dix portions hydrolysées par incubation avec ou sans enzyme furent extraites une première fois après 15 heures avec deux fois 20 cm³ de chloroforme, puis remises à 37° pour encore 5 heures et enfin extraites avec deux fois 20 cm³ de chloroforme ; tous les extraits chloroformiques de la même portion furent réunis. Les 114 valeurs obtenues (tableau 10) furent soumises à une analyse de variance⁸⁰. Les résultats justifient les conclusions suivantes.

Le rendement maximum s'obtient avec une concentration de 25 U./cm³. En nous basant sur la courbe des rendements moyens, nous avons adopté la concentration de 20 U./cm³ pour les dosages de routine. Récemment HORWITT⁸⁷ a recommandé la même concentration de glucuronidase bactérienne, alors qu'il faut 12-13 fois plus d'enzyme splénique. Les résultats montrent clairement que le rendement diminue avec des concentrations élevées de l'enzyme. Cette observation assez curieuse a aussi été faite par VENNING (communication personnelle) ; nous pensons qu'elle pourrait être due à la présence d'enzymes oxydantes ou de substances inhibitrices devenant actives à des concentrations élevées, ou encore à des pertes par adsorption. Il ne faut pas oublier que les préparations de glucuronidase du commerce contiennent probablement beaucoup de substances inconnues.

Une réaction enzymatique pourrait être influencée, inhibée ou favorisée, par un grand nombre de facteurs connus et inconnus (cf. p. ex.⁷⁹) ; il y a donc lieu de souligner la régularité des résultats obtenus sur dix urines collectées dans des états cliniques les plus divers. On peut conclure avec confiance que la concentration optimale trouvée est universellement valable.

Il est intéressant de noter que déjà l'incubation seule, sans adjonction de glucuronidase, augmente d'une manière appréciable (en moyenne de 3,7 fois) le rendement par rapport à l'hydrolyse au pH 1,7. Nous soulignons que cette augmentation varie beaucoup d'une urine à l'autre, et c'est un argument de plus contre l'emploi de l'hydrolyse au pH 1,7 dont les résultats sont certainement très influencés par la quantité des corticoïdes libérés par hydrolyse spontanée au cours de la récolte des urines faite sans précautions spéciales.

g) Etude cinétique de l'hydrolyse fermentaire

Vu les indications très divergentes de la littérature (v. tableau 7), il était nécessaire (1) de déterminer la durée de l'hydrolyse et (2) de chercher à savoir si la réaction fermentaire se termine quand tous les glucuronides sont effectivement hydrolysés ou si elle s'arrête à un état d'équilibre avec un taux encore appréciable de glucuroconjugués intacts.

1. Pour commencer l'expérience avec une urine exempte de corticoïdes extractibles, on a extrait 400 cm³ d'urine ajustée

⁸⁷ B. N. HORWITT, *Recent Progr. Hormone Res.* 9 (1954) 356.

au pH 6 par six fois 160 cm³ de chloroforme sans garder ces extraits. On a ensuite ajouté l'enzyme (20 U./cm³) et, après division de l'urine en huit portions égales et adjonction du chloroforme, on les a mises à 37°. Toutes les heures, une portion a été retirée et extraite.

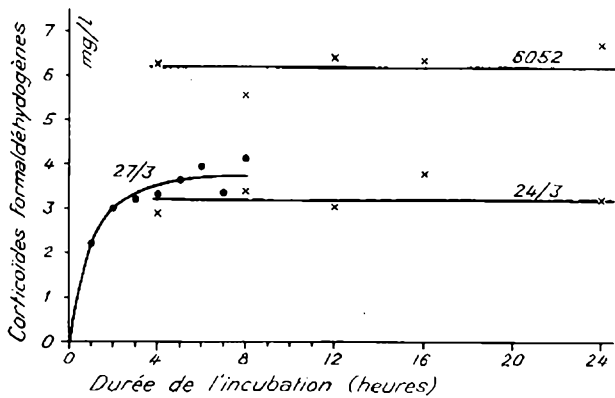


Fig. 3. - Effet de la durée d'incubation sur le taux obtenu après hydrolyse fermentaire

Les taux obtenus se situent très près d'une hyperbole (fig. 3, n° 27/3), car en portant les taux en ordonné et les valeurs réciproques des durées en abscisse, on obtient une droite de régression caractérisée par un coefficient de détermination⁸⁹ de $B = 0,84$ ($P < 0,01$). Bien que cette simple hyperbole ne représente pas la loi cinétique d'une réaction mono- ou bimoléculaire, l'approximation suffit pour pouvoir dire que 90 % du taux final sont atteints après 4 3/4 heures, 95 % après 9 1/2 heures environ.

Dans deux expériences analogues où nous avons varié le temps d'incubation de 4 à 24 heures (fig. 3, n° 6052 et 24/3), les taux obtenus ne variaient en effet que fortuitement autour de leur moyenne et n'indiquaient aucune tendance à l'augmentation.

L'hydrolyse fermentaire par la β -glucuronidase d'origine bactérienne est donc pratiquement terminée après 5 à 10 heures d'incubation à 37°.

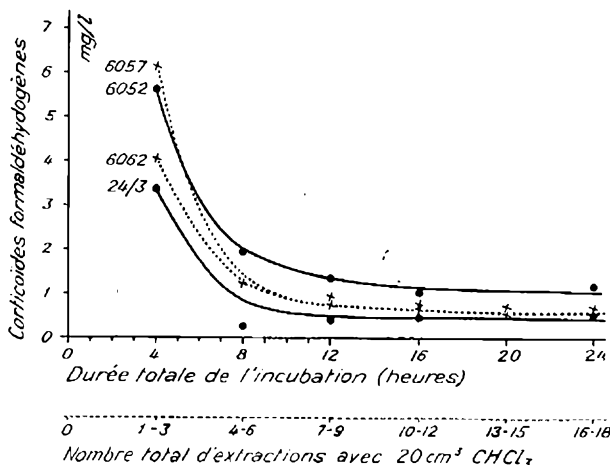


Fig. 4. - Rendements successifs après hydrolyses et extractions répétées
Courbes pleines : avec incubation intermittente
Courbes ponctuées : sans incubation intermédiaire

2. S'il y avait en ce moment encore un taux appréciable de glucuroconjugués, leur hydrolyse devrait continuer après l'extraction des corticoïdes déjà libérés. Pour examiner cette possibilité, nous avons soumis deux échantillons d'urines égale-

ment extraites au préalable comme dans les expériences précédentes, à l'hydrolyse fermentaire (20 U./cm³) pendant 24 heures, en les extrayant toutes les 4 heures (sauf après 20 heures) avec trois fois 20 cm³ de chloroforme ; après chaque extraction, l'urine fut donc remise à 37° pour une durée d'incubation additionnelle de 4 (ou 8) heures.

Les courbes des rendements successifs (fig. 4, courbes pleines) tombèrent déjà après la deuxième période de 4 heures à un taux bas et constant. Le même résultat fut obtenu lorsqu'on ajouta de l'enzyme fraîche après chaque extraction pour compenser une perte éventuelle d'activité. Nous en concluons que la presque totalité des glucuronides est en effet scindée après 4-8 heures ; il ne s'agit pas d'un équilibre défavorable.

Quant aux substances formaldéhydogènes que l'on extrait en quantités faibles et constantes lors des extractions ultérieures, elles ne constituent pas un rendement supplémentaire dû à l'hydrolyse prolongée, mais simplement une fraction extraite très lentement à cause d'un coefficient de partage peu favorable (cf. fig. 1, courbes n° 1). Ceci ressort du fait que l'on obtient cette fraction également par des seules extractions répétées sans incubation intermédiaire (fig. 4, courbes ponctuées). WILSON⁸¹ et d'autres ont fait des observations analogues et l'on peut se demander si cette fraction hydrophile est bien composée de corticostéroïdes.

h) Origine surrénalienne des substances formaldéhydogènes dosées après hydrolyse fermentaire

Il y a plusieurs possibilités pour vérifier si le dosage d'une fraction urinaire dite stéroïdique donne des taux reflétant la sécrétion des glandes surrénales. La méthode que nous avons employée consiste à faire le dosage chez le même sujet, avant et après administration de corticotrophine (ACTH), hormone hypophysaire stimulant la sécrétion du cortex surrénalien. Un taux augmenté à la suite du traitement permet d'affirmer, avec confiance*, que la fraction dosée dépend effectivement de l'état fonctionnel de cette glande. Ce test fonctionnel de la surrénale est connu sous le nom de « test de THORN » ou « test des 48 heures » ; nous en avons donné les détails dans d'autres travaux (p. ex.^{89, 90}).

Les corticoïdes formaldéhydogènes ont été dosés avant (urines A) et après (urines B) ACTH, aussi bien après hydrolyse fermentaire (20 U./cm³, 18 heures) qu'après hydrolyse au pH 1,7. La figure 5 montre les résultats obtenus dans dix cas.

La fraction libérée par l'action de l'enzyme a nettement augmenté dans huit cas, alors que pour deux d'entre eux (5927/5922 et 5978/5983) l'augmentation après hydrolyse acide avait été minime. Comme c'était à prévoir, la surrénale n'a réagi que faiblement dans un cas de cirrhose pigmentaire

* Mentionnons comme cause d'erreur qu'il a existé des préparations d'ACTH contenant du propanediol-1,2, substance formant du formaldéhyde par oxydation avec le periodate⁸⁸.

⁸⁸ P. H. FORSHAM, *Recent Progr. Hormone Res.* 9 (1954) 296.

⁸⁹ F. FERRAZZINI, R. BORTH et R. S. MACH, *Helv. Paediat. Acta* 7 (1952) 60.

⁹⁰ O. JEANNERET, R. BORTH et R. S. MACH, *Acta Endocr. (Copenhague)* 17 (1954) 198.

(5562/5583), et elle n'a pas réagi du tout après un traitement prolongé à la cortisone (6032/6044 ; cf.⁹¹).

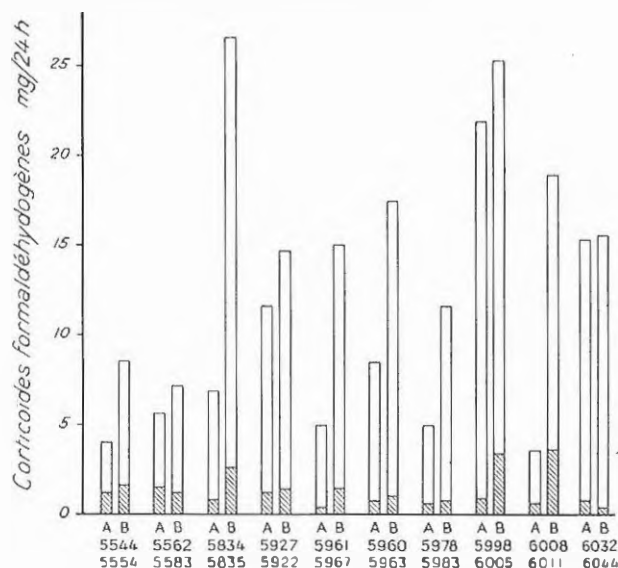


Fig. 5. - Élimination urinaire de corticoïdes formaldéhydogènes avant (A) et après (B) administration de corticotrophine (ACTH). Taux trouvés après hydrolyse fermentaire (colonnes entières) et après hydrolyse au pH 1,7 (parties hachurées)

On aurait pu encore supposer que les taux élevés obtenus par hydrolyse fermentaire étaient dus à une quantité plus ou moins constante de substances d'origine non spécifique qui viendraient s'ajouter aux taux des corticostéroïdes. Pour éliminer cette hypothèse, il suffit d'examiner l'effet de l'ACTH sur le rendement supplémentaire, c'est-à-dire, sur la différence entre les taux obtenus par hydrolyse acide ou fermentaire* (tableau 11). Cette différence est loin d'être constante; sauf dans un cas (5998/6005), elle augmente, à la suite de la stimulation par l'ACTH, dans la même proportion que la fraction dosée après hydrolyse enzymatique.

Tableau 11. - Effet de l'ACTH sur la différence entre les taux urinaires de corticoïdes formaldéhydogènes obtenus par hydrolyse acide ou fermentaire

| Urine n° | Avant ACTH mg/24 h | Après ACTH mg/24 h | Augmentation | |
|-----------|-----------------------|-----------------------|---------------|-------------------------|
| | | | en mg/24 h | en % du taux initial |
| 5544/5554 | 2,8 | 7,0 | 4,2 | 150 |
| 5562/5583 | 4,2 | 6,0 | 1,8 | 43 |
| 5834/5835 | 6,1 | 24,1 | 18,0 | 295 |
| 5927/5922 | 10,5 | 13,3 | 2,8 | 27 |
| 5960/5963 | 7,7 | 16,5 | 8,8 | 114 |
| 5961/5967 | 4,7 | 13,7 | 9,0 | 191 |
| 5978/5983 | 4,4 | 10,9 | 6,5 | 148 |
| 5998/6005 | 21,2 | 21,9 | 0,7 | 3 |
| 6008/6011 | 3,0 | 15,5 | 12,5 | 416 |
| 6032/6044 | 14,6 | 15,2 | 0,6 | 4 |

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que les substances formaldéhydogènes dosées après hydro-

* Bien entendu, ceci n'implique pas l'identité des types de conjugués dédoublés par les deux techniques d'hydrolyse.

⁹¹ E. MUSSO, R. BORTU et R. S. MACI, *Schweiz. med. Wschr.* 81 (1951) 1018.

lyse fermentaire reflètent bien l'état sécrétoire du cortex surrénal.

La même conclusion est-elle valable pour la fraction hydrophile mentionnée au dernier paragraphe de la section (g)? Pour pouvoir répondre à cette question, nous avons également appliqué le test à l'ACTH. Des urines du même sujet, recueillies avant et après administration d'ACTH, ont été hydrolysées par l'enzyme (20 U./cm³, 18 heures) et ensuite extraites avec 12 fois 20 cm³ de chloroforme en réunissant les portions 1 à 6 d'une part et 7 à 12 d'autre part; cette dernière fraction représente les substances hydrophiles, difficilement extractibles.

Tableau 12. - Effet de l'ACTH sur deux fractions formaldéhydogènes urinaires, obtenues par extractions successives après hydrolyse fermentaire

| Urine n° | 1 ^{re} à 6 ^e extraction | | | 7 ^e à 12 ^e extraction (fraction hydrophile) | | | | |
|----------|---|------------|-------------------|---|------------|-------------------|------|------|
| | Avant ACTH | Après ACTH | Différence | Avant ACTH | Après ACTH | Différence | | |
| | mg/24 h | | % du taux initial | mg/24 h | | % du taux initial | | |
| 6251/53 | 8,6 | 14,1 | +5,5 | +64 | 4,3 | 4,1 | -0,2 | -5 |
| 6262/70 | 2,7 | 25,2 | +22,5 | +833 | 0,9 | 2,4 | +1,5 | +167 |
| 6345/51* | 9,8 | 5,0 | -4,8 | -49 | 2,0 | 1,2 | -0,8 | -40 |
| 6382/83 | 3,8 | 5,7 | +1,9 | +50 | 0,7 | 1,8 | +1,1 | +157 |
| 6401/05* | 5,1 | 3,8 | -1,3 | -25 | 1,9 | 1,0 | -0,9 | -47 |
| 6410/16 | 8,6 | 10,4 | +1,8 | +21 | 3,1 | 1,8 | -1,3 | -42 |
| 6425/31* | 13,0 | 11,6 | -1,4 | -11 | 2,0 | 3,3 | +1,3 | +65 |

* Hypofonction surrénalienne

Les résultats des analyses sont groupés dans le tableau 12. Aucune corrélation n'existe entre les deux fractions. Nous avons calculé les coefficients de détermination⁸⁶ pour l'ensemble des taux, pour les taux avant et pour les taux après ACTH, pour la différence en mg/24 h. et pour la différence en pour cent du taux initial. Tous ces coefficients, sauf le dernier ($R = 0,43$), sont en-dessous de 0,30, aucun n'atteint le seuil de signification ($P > 0,05$).

Si nous considérons que le simple procédé de fractionnement employé ici n'a certainement pas effectué une séparation quantitative et que la première fraction doit avoir contenu autant de «substances hydrophiles» que la seconde, l'absence de corrélation permet d'affirmer que ces substances peu solubles dans le chloroforme n'ont pas de rapport avec la surrénale. Notre conclusion s'accorde bien avec l'observation qu'une partie des substances formaldéhydogènes urinaires échappe aux techniques d'identification des stéroïdes au moyen de la chromatographie sur papier^{53, 81}.

i) Précision du dosage après hydrolyse fermentaire

La plupart des dosages dans cette étude ont été faits à double ce qui nous a permis d'apprécier la précision (ou reproductibilité) de la technique. A partir des résultats donnés dans les tableaux 9 et 10, on obtient un écart-type entre les doubles de $\pm 0,5$ mg/l.

Dans ce calcul nous n'avons tenu compte que des hydrolyses fermentaires, en en écartant, toutefois, les séries avec 100 et 150 U./cm³, car une analyse statistique

avait confirmé que la différence entre les doubles augmentait avec la quantité d'enzyme ($P < 0,01$).

La précision est exactement la même que celle de nos méthodes de dosage pour d'autres stéroïdes urinaires, le prégnandiol ou les 17-cétostéroïdes.

VI. Méthodes évitant l'hydrolyse des corticostéroïdes

Nous avons vu comment la stabilité variable des corticostéroïdes et l'existence de plusieurs types de conjugués rendent difficile leur hydrolyse complète. Il apparaît aujourd'hui que seule une combinaison de techniques assez compliquées serait à même de réaliser ce but.

Pour éviter cette difficulté, deux méthodes ont été développées qui, en s'éloignant du schéma classique des analyses de stéroïdes urinaires, permettent la suppression de l'hydrolyse directe des corticostéroïdes conjugués. Le principe de l'une des deux méthodes est l'extraction et la colorimétrie des conjugués mêmes; l'autre effectue la transformation des corticostéroïdes en 17-cétostéroïdes avant l'hydrolyse.

A. Chromogènes Porter-Silber butylosolubles

Nous avons déjà mentionné que le *n*-butanol est employé depuis 1936 pour extraire les stéroïdes conjugués de l'urine. Les stéroïdes libres étant également solubles dans ce solvant, REDDY et coll.³⁹ l'ont utilisé pour le dosage rapide des 17,21-dihydroxy-20-céto-stéroïdes totaux dans un extrait butylique brut, déshydraté sur du sulfate et du carbonate sodiques anhydres. La réaction colorée (cf. tableau 2) est celle de PORTER et SILBER²³. Le milieu sulfurique qu'elle nécessite (18 N à 60°) donne lieu à la formation de couleurs non spécifiques dont l'intensité est d'autant plus importante que la purification de l'extrait urinaire est moins poussée. Pour éliminer cette coloration non spécifique, la réaction des essais à blanc, des étalons et des extraits est faite et avec le réactif entier (contenant la phénylhydrazine) et avec l'acide seul. En supposant que les effets soient additifs, on a basé l'évaluation colorimétrique sur la différence des deux densités optiques, mais cette correction est insuffisante. FORSHAM et coll.⁹² recommandent de l'appliquer, non aux densités optiques observées, mais aux densités optiques corrigées selon ALLEN⁴⁴, en prenant les lectures à trois longueurs d'ondes. HERTOUCHE et coll.⁹³ ont récemment démontré d'une manière concluante, l'utilité de la combinaison des deux corrections qui diminue de beaucoup la variation technique ou apparemment physiologique des résultats, tout en augmentant les taux.

Cette dernière observation est particulièrement intéressante au point de vue chimique et elle mériterait une étude plus approfondie. Il semble⁹⁴ que l'urine con-

⁹² P. H. FORSHAM, V. DI RAIMONDO, D. ISLAND, A. P. RINFRET et R. H. ORR, *Ciba Found. Coll. Endocr.* 8 (1955) 279.

⁹³ J. HERTOUCHE, J. CRABBÉ, A. DUCKERT-MAULBETSCH et A. F. MULLER, *Acta Endocr.* (Copenhague) 20 (1955) 139.

⁹⁴ G. GIUSTI, A. BORCHI et U. BICOZZI, *Rass. Neurol. Veg.* 10 (1953) 486.

tienne des «chromogènes non spécifiques butylosolubles, cétoniques et non cétoniques» qui sont capables d'inhiber la réaction de PORTER et SILBER.

Tous les auteurs s'intéressant à la méthode ont reconnu l'inconvénient de baser le résultat du dosage sur la différence relativement petite de deux courbes d'absorption très semblables. Plusieurs modifications ont été proposées pour diminuer la coloration non spécifique provoquée par l'acide sulfurique^{95, 95-97}. Quelques auteurs⁹⁸⁻¹⁰⁰ ont mis en garde contre la présence occasionnelle, dans l'extrait butylique, de substances non stéroïdiques qui donnent une coloration typique ou à peu près typique, en présence du réactif. Nous en avons établi la liste suivante :

Iodure potassique
Iode
Sucres
Acide ascorbique
Quinine
Substances apparaissant dans l'urine après administration de paraldéhyde, hydrate de chloral, sulfamérazine

On peut prévoir qu'il sera très difficile de trouver une modification de la méthode nous mettant à l'abri de ces sources d'erreur, sans trop perdre de la rapidité qui est son principal avantage. Ceci concerne le laboratoire. Du côté de la clinique, il faudrait arrêter quelques jours avant la récolte des urines toute médication dont on ne peut exclure l'intervention dans la réaction colorée de l'extrait butylique.

A part les points faibles de cette méthode, il y a lieu de souligner les observations de BAGGETT⁴⁵ qui a parlé d'une très bonne concordance entre les chromogènes PORTER-SILBER butylosolubles et la tétrahydrocortisone dosée après chromatographie sur papier. Pour contrôler la valeur d'une méthode simplifiée, rapide, on ne peut faire un test plus sévère; il serait important d'en connaître les résultats détaillés qui, à notre connaissance, n'ont pas été publiés*.

* «The comparison was made with the urines from two subjects. One specimen before treatment, one after cortisone administration, and one after ACTH administration to each subject was examined ... We found similar values by this method (essentially the one published by REDDY, JENKINS and THORN³⁹) and our method for tetrahydrocortisone in each of the six urines examined. The two methods agreed within about 15-20%. As you suggested, the agreement was better in the urines after ACTH and cortisone was given; here the blanks were much lower since smaller aliquots were used. I would certainly hesitate to draw any conclusions as to the general validity of the REDDY method based on these few data ... I would, however, conclude that it did measure something related quantitatively to the tetrahydrocortisone in the cases we studied. The agreement may be fortuitous since there have been many indications that the blank in the REDDY method overcorrects.» (BAGGETT, communication personnelle en janvier 1956.)

⁹⁵ W. J. REDDY, *Metabolism* 3 (1954) 489.

⁹⁶ R. W. SMITH jnr., R. C. MELLINGER et A. A. PATTI, *J. Clin. Endocr.* 14 (1954) 336.

⁹⁷ G. W. LIDDLE, D. ISLAND, A. P. RINFRET et P. H. FORSHAM, *J. Clin. Endocr.* 14 (1954) 839.

⁹⁸ R. H. SILBER et R. D. BUSCH, *J. Clin. Endocr.* 15 (1955) 505.

⁹⁹ D. A. V. M. LAMPE-HINTZEN et L. C. HUIS IN'T VELD, *J. Clin. Endocr.* 15 (1955) 1152.

¹⁰⁰ L. J. MARKS et J. H. LEFTIN, *J. Clin. Endocr.* 14 (1954) 1263.

Il faut également souligner que d'excellents résultats ont été rapportés par les centres où la méthode fait depuis longtemps partie de la routine de laboratoire (p.ex.^{92,101}).

Tout bien considéré, nous partageons l'avis de MASON¹⁰². La méthode donne une réponse valable et utile lorsqu'il s'agit de déceler les variations provoquées par l'administration de l'ACTH. Quant aux taux absolus obtenus chez des sujets non traités, quelques réserves s'imposent.

B. Oxydation au bismuthate

Les méthodes de dosages mises au point par NORZYMBERSKI et ses collaborateurs ont été dénommées «analyse indirecte des corticostéroïdes» par leurs auteurs^{34,35}. Ce terme est exact, sans doute, mais sa signification est très relative. Rappelons-nous que seules les méthodes de PORTER et SILBER²³ et de GORNALL et MACDONALD²⁵ (tableau 2) sont «directes» dans le sens que la molécule entière des corticostéroïdes participe à la constitution des produits colorés, dosés par colorimétrie. Dans l'ensemble, les méthodes de NORZYMBERSKI sont, à notre avis, probablement plus «directes» et mieux définies que la majorité des autres.

La raison en est la suivante: elles sont l'application judicieuse de techniques et de réactifs à action très spécifique, empruntés à la chimie organique pure.

Le bismuthate sodique (NaBiO_3) en suspension effectue la dégradation oxydative des groupements α -glycolique, α -cétoïque et α -hydroxy-carboxylique¹⁰³⁻¹⁰⁵. La liaison entre les deux atomes de carbones voisins est rompue, le groupe >CHOH est transformé en $-\text{HC}=\text{O}$, le groupe >COH en $\text{>C}=\text{O}$, le groupe $\text{>C}=\text{O}$ en $-\text{COOH}$. La réaction est complète et rapide, elle se déroule à la température ambiante et, à l'abri de la lumière, il n'y a pas de réactions secondaires gênantes. Appliquée aux corticostéroïdes, la réaction donne des 17-cétostéroïdes à partir des types I, II et VI de chaîne latérale (tableau 2)¹⁰ et des 3-formoxy- et 3-hydroxystéroïdes à partir des 3-glucuroconjugués¹⁰⁶.

Le borohydride sodique (NaBH_4) a été employé pour la première fois par CHAIKIN et BROWN¹⁰⁷ pour la réduction sélective de cétones, aldéhydes et chlorures d'acides, dans des conditions douces. Par la suite, ce réactif a beaucoup servi à la réduction d'oxostéroïdes^{34, 108, 109}.

Même en présence d'un grand excès, la seule réaction produite est la transformation du groupe $\text{>C}=\text{O}$ (ou $-\text{COCl}$) en >CHOH (ou $-\text{CH}_2\text{OH}$).

En combinant ces deux procédés d'oxydation et de réduction avec l'hydrolyse au pH 0 à 100° et avec la réaction colorée des 17-cétostéroïdes au *m*-dinitrobenzène (ZIMMERMANN), NORZYMBERSKI et ses collaborateurs sont arrivés aux méthodes que nous résumons dans le tableau 13.

Tableau 13. — Méthodes employant le bismuthate sodique

Explication des signes:
 17-CS 17-cétostéroïdes *m*-DNB réaction de ZIMMERMANN
 = pas de changement + réaction colorée positive
 = ? transformation inconnue 0 réaction colorée absente
 plus ou moins importante ou négligeable

| Combinaison | Réaction ou réactif | Effet produit sur la chaîne latérale | | | | |
|-------------|--|--|------------------------------------|--|------------------------------------|---------------------------|
| | | I OH =O -OH | II -OH -OH -OH | V =O -OH | VI -OH -OH | 17-CS =O |
| (A) | 1. pH 0/100° 2. <i>m</i> -DNB | = ? 0 | = 0 | = 0 | = 0 | = + |
| (B) | 1. NaBiO_3 2. pH 0/100° 3. <i>m</i> -DNB | 17-CS = + | 17-CS = + | = = 0 | 17-CS = + | = = + |
| (C) | 1. NaBH_4 2. NaBiO_3 3. pH 0/100° 4. <i>m</i> -DNB | 20-OH 17-CS = + | = 17-CS = + | 20-OH 17-CS = + | = 17-CS = + | 17-OH = = 0 |
| (D) | 1. pH 0/100° 2. NaBiO_3 3. NaBH_4 4. NaBiO_3 5. <i>m</i> -DNB | = ? (17-CS) (17-OH) = 0 | = 17-CS 17-OH = 0 | = = 20-OH 17-CS + | = 17-CS 17-OH = 0 | = = 17-OH = 0 |
| (E) | 1. pH 0/100° 2. NaBH_4 3. NaBiO_3 4. NaBH_4 5. NaBiO_3 6. <i>m</i> -DNB | = ? (20-OH) (17-CS) (17-OH) = 0 | = = 17-CS 17-OH = 0 | = 20-OH 17-CS 17-OH = 0 | = = 17-CS 17-OH = 0 | = 17-OH = = 0 |

(A) représente le dosage des 17-cétostéroïdes. Les stéroïdes 17-cétogènes sont obtenus par la différence des résultats (B) - (A). S'il existe des conjugués en C-21 du type I, ils ne seront pas dosés par cette technique. Un résultat obtenu par différence est moins précis que les deux résultats composants; l'écart-type se multiplie par 1,41.

(C) est le dosage des 17-hydroxy-corticostéroïdes.

(D) donne les 21-désoxy-17-hydroxy-20-céto-stéroïdes; comme il s'agit de taux très bas, il est recommandé de faire (E) comme essai à blanc pour éliminer la partie non spécifique de la coloration de ZIMMERMANN. Pour la même raison, on commence la série des

¹⁰¹ G. W. THORN, D. JENKINS et J. C. LAIDLAW, *Recent Progr. Hormone Res.* 8 (1953) 171.

¹⁰² H. L. MASON, *J. Clin. Endocr.* 15 (1955) 1035.

¹⁰³ L. J. HEIDT, E. K. GLADDING et C. B. PURVES, *Paper Tr. J.* 121 No. 9 (1945) 35.

¹⁰⁴ W. RIGBY, *Nature (London)* 164 (1949) 185.

¹⁰⁵ W. RIGBY, *J. Chem. Soc.* 1950, 1907.

¹⁰⁶ J. K. NORZYMBERSKI et A. T. SERMIN, *Biochem. J.* 55 (1953) 876.

¹⁰⁷ S. W. CHAIKIN et W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 122.

¹⁰⁸ H. C. BROWN et E. J. MEAD, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6263.

¹⁰⁹ J. K. NORZYMBERSKI et G. F. WOODS, *Chem. & Ind.* 1954, 518.

réactions par une hydrolyse, car une petite quantité de 21-conjugués (inchangés après *D2*, mais transformés en 17-CS par *D3-4*) suffirait déjà pour fausser grossièrement le résultat.

La plus récente adjonction à cette liste de combinaisons consiste en l'élimination spécifique du groupe hydroxyle terminal de la chaîne latérale dihydroxyacétonique (type I) par réduction au zinc en présence d'acide acétique, cette transformation de I en V étant suivie de (*B*). La différence entre le résultat de (*B*) seul et de la nouvelle modification fournit une estimation des 17,21-dihydroxy-20-cétostéroïdes qui, semble-t-il, concorde bien avec le taux obtenu après hydrolyse enzymatique par la réaction de PORTER et SILBER²³ (tableau 2) (NORYMBERSKI, communication personnelle).

La spécificité et l'exactitude de ces méthodes dépendent en tout premier lieu de la réaction colorimétrique des 17-cétostéroïdes. La spécificité est très bonne. Il est vrai que le *m*-dinitro-benzène peut en principe réagir avec tout groupe CH₂ activé par le voisinage d'un groupe cétonique (ou d'un autre groupe électronégatif), mais presque toutes les substances cétoniques (stéroïdes ou non) examinées jusqu'à présent donnent une densité optique négligeable à 520 mμ, longueur d'onde de l'absorption maximum de la coloration rouge-violette qui est produite par la réaction des 17-cétostéroïdes (cf.³⁴). L'influence éventuelle de couleurs non spécifiques sera sensiblement diminuée par l'emploi de l'équation d'ALLEN³⁴. Du reste, les extraits obtenus après oxydation au bismuthate contiennent en général très peu de pigments urinaires; on obtient souvent des courbes d'absorption à peu près identiques à celle de l'androstérone en solution pure, servant d'étalon.

L'exactitude des taux absolus est gênée par les différences de pouvoir chromogène que nous avons déjà discutées (chapitre III). La même raison rend difficile une comparaison exacte, quantitativement valable, des différents procédés. La tétrahydrocortisone, par exemple, est dosée comme testane-3α-ol-11,17-dione dans le procédé (*B*) et comme testane-3α,11β-diol-17-one dans le procédé (*C*) – deux substances qui ont des pouvoirs chromogènes assez différents (cf. tableau 3).

Etude de quelques facteurs d'ordre technique du dosage des 17-cétostéroïdes

Les conditions d'hydrolyse et le solvant d'extraction préconisés par NORYMBERSKI diffèrent par quelques détails de la technique utilisée dans notre laboratoire pour le dosage des 17-cétostéroïdes. Il était important de savoir si ces différences auraient une influence sur le rendement.

Nous avons comparé l'éther (*E*₀) et le dichlorométhane* (*E*₁) comme solvants d'extraction, l'hydrolyse sans (*R*₀) et

* Nous avons préféré ce solvant au bichlorure d'éthylène adopté par NORYMBERSKI en suivant la technique de DREKTER et coll.¹¹⁰.

¹¹⁰ I. J. DREKTER, A. HEISLER, G. R. SCISM, S. STERN, S. PEARSON et T. H. MCGAVACK, *J. Clin. Endocr.* 12 (1952) 55.

avec (*R*₁) adjonction de 0,1 vol. de métabisulfite sodique à 30 %, l'hydrolyse de 15 minutes avec 0,1 vol. (*H*₀) et l'hydrolyse de 10 minutes avec 0,33 vol. (*H*₁) d'acide chlorhydrique concentré. Les symboles entre parenthèses facilitent l'exposé de l'expérience, car il s'agit d'une «expérience factorielle avec trois facteurs (*E*, *R* et *H*) à deux niveaux»¹¹¹. L'étude montre l'utilité de l'organisation rationnelle d'une expérience biochimique, suivant les principes statistiques.

Il existe huit combinaisons des facteurs étudiés. Nous les énumérons en employant les signes conventionnels d'usage¹¹¹:

| | | | |
|-----------|---|------------|---|
| (1) | <i>R</i> ₀ <i>H</i> ₀ <i>E</i> ₀ | <i>r</i> | <i>R</i> ₁ <i>H</i> ₀ <i>E</i> ₀ |
| <i>e</i> | <i>R</i> ₀ <i>H</i> ₀ <i>E</i> ₁ | <i>er</i> | <i>R</i> ₁ <i>H</i> ₀ <i>E</i> ₁ |
| <i>h</i> | <i>R</i> ₀ <i>H</i> ₁ <i>E</i> ₀ | <i>hr</i> | <i>R</i> ₁ <i>H</i> ₁ <i>E</i> ₀ |
| <i>eh</i> | <i>R</i> ₀ <i>H</i> ₁ <i>E</i> ₁ | <i>ehr</i> | <i>R</i> ₁ <i>H</i> ₁ <i>E</i> ₁ |

En prenant 16 portions d'une même urine, chaque combinaison de facteurs est appliquée deux fois. En répétant l'expérience sur 5 échantillons d'urine, on arrive à un total de 80 analyses dont nous donnons les résultats dans le tableau 14.

Tableau 14. – Effet de trois facteurs techniques sur le rendement des 17-cétostéroïdes urinaires (taux en mg/l)

| Urine n° | Combinaisons de facteurs * | | | | | | | |
|----------|----------------------------|----------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|------------|
| | (1) | <i>e</i> | <i>h</i> | <i>eh</i> | <i>r</i> | <i>er</i> | <i>hr</i> | <i>ehr</i> |
| 8013 | 6,2 | 6,1 | 5,9 | 6,1 | 5,4 | 4,7 | 5,7 | 6,4 |
| | 4,8 | 4,8 | 5,8 | 5,8 | 4,8 | 4,6 | 5,8 | 5,8 |
| 8015 | 10,5 | 7,7 | 12,5 | 10,7 | 8,3 | 8,3 | 11,1 | 11,3 |
| | 10,8 | 9,7 | 11,3 | 10,7 | 8,0 | 8,5 | 11,0 | 7,5 |
| 8017 | 8,2 | 8,7 | 8,7 | 9,8 | 7,0 | 6,6 | 8,4 | 9,3 |
| | 7,6 | 8,7 | 8,5 | 10,1 | 6,6 | 7,4 | 8,2 | 9,2 |
| 8050 | 10,7 | 15,5 | 14,2 | 16,3 | 12,4 | 11,7 | 14,6 | 13,0 |
| | 13,1 | 14,2 | 14,9 | 16,2 | 13,6 | 11,7 | 13,9 | 13,6 |
| 8063 | 11,4 | 14,4 | 11,6 | 11,4 | 10,4 | 9,7 | 11,1 | 10,7 |
| | 12,8 | 11,5 | 12,2 | 12,3 | 10,9 | 10,3 | 11,0 | 11,4 |
| Moyenne | 9,61 | 10,13 | 10,56 | 10,94 | 8,74 | 8,35 | 10,08 | 9,82 |

* Explication dans le texte

Les avantages d'un tel arrangement sont multiples. Les résultats se prêtent facilement à une analyse de variance très poussée. L'expérience répond simultanément à toute une série de questions. Chaque réponse est basée sur l'ensemble des 80 résultats. Par exemple, en déduisant de tous les termes avec *H*₁ tous ceux avec *H*₀, on obtient la différence entre les deux conditions d'hydrolyse :

$$H = h + eh + hr + ehr - (1) - e - r - er.$$

De même, la différence entre l'extraction à l'éther et au dichlorométhane est donnée par

$$E = e + eh + er + ehr - (1) - h - r - hr$$

et l'interaction entre ces deux facteurs par

$$E \times H = (1) + eh + r + ehr - e - h - er - hr.$$

Les constatations suivantes se dégagent de l'analyse statistique des résultats.

¹¹¹ A. LINDER, *Planen und Auswerten von Versuchen*, Birkhäuser, Basel 1953.

1. La précision des dosages à double est de $\pm 0,78$ mg/l.
2. Il y a une légère indication comme quoi les urines réagiraient différemment aux changements de conditions ($P < 0,05$).
3. Il n'y a pas d'interaction entre les facteurs. On peut donc en changer un sans crainte de modifier l'effet d'un autre.
4. Il n'y a pas de différence entre les deux solvants (éther et dichlorométhane) employés pour l'extraction.
5. La présence du métabisulfite diminue les taux, en moyenne de 11 % ($P < 0,001$).
6. L'hydrolyse plus courte avec l'acide plus concentré donne des taux plus hauts, de 12 % en moyenne ($P < 0,001$).

VII. Conclusions

Arrivé à la fin de cet exposé comprenant des bases théoriques, des techniques différentes et des faits expérimentaux, nous ne croyons pas qu'il soit utile de recommander ou de déconseiller spécialement une méthode de dosage plutôt qu'une autre. Chacune d'entre elles dose un groupe différent de corticostéroïdes. La spécificité et l'exactitude sont déterminées, dans une large mesure, par la purification plus ou moins poussée précédant la réaction colorimétrique.

Le choix d'une technique particulière dépendra toujours du but poursuivi et des moyens disponibles. Toutes les techniques décrites sont bonnes pour indiquer la réaction de la corticosurrénale à l'administration de corticotrophine ou pour démontrer l'augmentation du taux urinaire à la suite de fortes doses de corticostéroïdes. Pour les analyses cliniques n'ayant que ces buts, on profitera de la simplicité et de la rapidité qu'offrent certaines techniques. En revanche, on n'osera pas toujours faire prévaloir ces mêmes considérations pratiques s'il s'agit d'étudier d'autres problèmes sur un terrain moins exploré.

VIII. Résumé

Nous avons exposé les principes gouvernant l'analyse des corticostéroïdes urinaires. Les particularités des réactions colorimétriques disponibles à ce jour ont été décrites et discutées. Partant d'un développement de la théorie mathématique de l'extraction, nous avons défini les caractéristiques de l'extraction efficace. Les méthodes

de fractionnement des extraits et les difficultés de l'hydrolyse des conjugués urinaires ont été résumées. Nous avons discuté en détail les méthodes de dosage qui permettent d'éviter l'hydrolyse directe des corticostéroïdes conjugués.

Une étude expérimentale nous a montré que l'hydrolyse des corticoïdes formaldéhydogènes au pH 1,7 à la température ambiante donne $13,9 + 6,1$ % des taux obtenus après hydrolyse par une préparation de β -glucuronidase bactérienne. Les substances libérées par hydrolyse fermentaire sont stables au pH 1,7 à 37°. La concentration optimale de glucuronidase est de 20 unités (FISHMAN) par cm^3 . L'hydrolyse est pratiquement terminée après 5 à 10 heures à 37°. L'état d'équilibre de la réaction s'établit à une concentration négligeable de glucuroconjugués intacts. L'administration de corticotrophine augmente fortement les taux obtenus après hydrolyse fermentaire; l'étude détaillée des résultats permet de conclure qu'ils reflètent en effet l'état sécrétoire de la corticosurrénale. Il n'y a aucune corrélation entre les taux de cette fraction et ceux d'une fraction hydrophile, difficilement extractible par le chloroforme, qui par conséquent ne semble avoir aucun rapport avec la surrénale. L'écart-type des dosages à double a été de $\pm 0,5$ mg/l dans cette étude. La différence entre les dosages à double augmente proportionnellement à la concentration d'enzyme.

Dans une expérience factorielle, nous avons étudié l'influence de trois facteurs d'ordre technique, chacun d'eux à deux niveaux, sur le rendement des 17-céto-stéroïdes. Aucune différence ne s'est révélée entre l'éther et le dichlorométhane, employés comme solvants d'extraction. L'hydrolyse à reflux pendant 10 minutes avec 0,33 vol. d'acide chlorhydrique concentré donne des taux plus hauts (de 12 %) que l'emploi de 0,1 vol. pendant 15 minutes. L'adjonction de métabisulfite sodique diminue le rendement (de 11 %). Aucune interaction ne s'est montrée entre ces trois facteurs. L'écart-type des dosages à double a été de $\pm 0,8$ mg/l dans cette étude.

Nous tenons à remercier très vivement Messieurs les Professeurs H. DE WATTEVILLE (Clinique universitaire de Gynécologie et d'Obstétrique) et R.S. MACH (Clinique thérapeutique universitaire) de leur amitié, de leur soutien et de leur intérêt dans notre travail.

C'est avec plaisir que nous rendons hommage à Mademoiselle A. RIONDEL en la remerciant de son excellente et inlassable collaboration.

Chronique Chronik Cronaca

Universität Bern. Prof. Dr. W. NOWACKI, vollamtlicher Ordinarius für Kristallographie und Strukturlehre, wurde zum Ordinarius *ad personam* ernannt.

Dr. phil. H. SCHOBEL, alt Vizedirektor der Ciba, verstarb in Basel im 70. Lebensjahr. Er war zuletzt als Leiter der Belegschaftsangelegenheiten tätig.

Sandoz AG, Basel. Auf Ende März 1956 sind Prof. Dr. Dr. h. c. A. STOLL und Prof. Dr. Dr. h. c. E. ROTHLIN aus der aktiven Geschäftsleitung zurückgetreten. Professor STOLL übt sein Amt als Delegierter des Verwaltungsrates bis Ende 1956 aus und verbleibt weiterhin Vizepräsident des Verwaltungsrates. Vom 1. April an steht an der Spitze der Firma ein Direktionsaus-

schaft, bestehend aus den Direktoren C. M. JACCOTTET, Dr. A. LÖCHER und Dr. A. RIEHNER. Der Gesamtdirektion gehören ferner an Direktor W. STAUFFACHER sowie die neu ernannten Direktoren Dr. M. BRUNNER, Dr. A. CERLETTI, E. MAIER und Dr. J. RENZ.

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Der Vorstand wurde an der Hauptversammlung am 28. Februar 1956 wie folgt bestellt: Prof. Dr. A. GUYER (Zürich), Präsident; Prof. Dr. TH. POSTERNAK (Genf), Vizepräsident; Prof. Dr. P. KARRER (Zürich); Prof. Dr. W. FEITKNECHT (Bern); Direktor Dr. A. WETTSTEIN (Basel), Schatzmeister; Prof. Dr. E. CHERBULIEZ (Genf), Präsident des Redaktionskomitees der *Helvetica Chimica Acta*. – Der WERNER-Preis mit Plakette wurde an Dr. A. ESCHENMOSER (Zürich) und Prof. Dr. M. BRENNER (Basel) verliehen.

Prof. Dr. R. WIZINGER, Vorsteher des Instituts für Farbenchemie der Universität Basel, feiert am 28. April 1956 seinen 60. Geburtstag.

Am 17. März 1956 verstarb in Paris im Alter von 58 Jahren IRÈNE JOLIOT-CURIE, Tochter von PIERRE und MARIE CURIE, den Entdeckern des Radiums. Sie hatte zusammen mit ihrem

Gatten, FRÉDÉRIC JOLIOT, im Jahre 1934 die künstliche Radioaktivität entdeckt, wofür dem Forscherehepaar 1935 der Nobelpreis für Chemie zugesprochen wurde. 1936 wurde sie zum französischen Unterstaatssekretär für wissenschaftliche Forschung ernannt. – Am 16. April 1956 ist es 50 Jahre her, daß ihr Vater, PIERRE CURIE, in Paris tödlich verunglückte.

Prof. Dr. phil. H. STAUDINGER (Dr.-Ing. F. h., Dr. rer. nat. h. c., Dr. chem. h. c., Dr.-Ing. [ETH] h. c.) vollendete am 23. März 1956 sein 75. Lebensjahr. Er legte sein Amt als Direktor des Staatlichen Forschungsinstituts für makromolekulare Chemie in Freiburg im Breisgau auf den 1. April 1956 nieder, das er seit seiner Emeritierung im Jahre 1951 ehrenamtlich ausübte.

Ehrensator Dr. med. et phil. h. c. ERNST LEITZ, Seniorchef der Ernst Leitz GmbH, Wetzlar, feierte am 1. März 1956 seinen 85. Geburtstag.

Prof. Dr. R. PLANK (Dr. phil. h. c.), bis 1954 Direktor des Maschinenlaboratoriums an der TH Karlsruhe und Leiter des von ihm gegründeten Kältetechnischen Instituts, konnte am 6. März 1956 seinen 70. Geburtstag feiern.

| | | |
|--------------|---------------|---------|
| Informations | Informationen | Notizie |
|--------------|---------------|---------|

Chemische Gesellschaft Zürich (Präsident: Prof. Dr. M. VISCONTINI, Chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76). Das Vortragsprogramm für das Sommersemester 1956 sieht folgende Veranstaltungen vor: 2. Mai: Prof. Dr. F. WESSELY (II. Chemisches Laboratorium der Universität Wien), Über die Chemie der Chinole. – 9. Mai: Dr. R. P. EISENBERG (Beacon Laboratories, The Texas Company, Beacon), Infrared Spectra of Adsorbed Molecules. – 16. Mai: Dr. A. BENDICH (Sloan-Kettering Institute for Cancer Research, Cornell University [USA]), Some Aspects of the Chemotherapy of Cancer. – 30. Mai: Prof. Dr. CL. SCHÖPF (Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt), Vortrags-Thema noch unbestimmt. – 13. Juni: Dr. H. ISLIKER (Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Bern), Zur Chemie der Abwehrstoffe im Blut. – 27. Juni: Professor H. J. EMELÉUS (University Chemical Laboratory, Cambridge), Some Recent Work on Organometallic Compounds Containing Fluorocarbon Radicals.

Fortbildungskurs über Wasserbeschaffung und -aufbereitung. Die Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der ETH in Zürich (EAWAG) organisiert vom 24. bis 29. September 1956 einen Fortbildungskurs über aktuelle Probleme und Fortschritte in der Wasserbeschaffung und -aufbereitung sowie über neuere Methoden der Behandlung häuslicher und industrieller Abwässer.

Abwasserbiologischer Herbstkurs. Vom 8. bis 12. Oktober 1956 findet an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München ein abwasserbiologischer Kurs unter dem Thema «Verwertung flüssiger und fester Abfallstoffe, biologische und chemische Probleme» statt. In 18 Vorträgen wird über die Möglichkeiten der Gewinnung flüssiger und fester Abfallstoffe aus häuslichen und industriellen Abwässern und der Müllverwertung orientiert. Es ist eine ganztägige Exkursion vorgesehen. Anmeldungen bis zum 25. September 1956 an Professor H. LIEBMANN, München 22, Veterinärstraße 13. Kursgebühr DM 50.–.

Dokumentation der Molekülspektroskopie (DMS). In einer Gemeinschaftsarbeit des Instituts für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie in Dortmund-Aplerbeck und der Butter-

worths Scientific Publication, London, für das Infra-Red Absorption Data Joint Committee, wird als Fortsetzungswerk eine Randlochkartei herausgegeben. Ein neuartiges, auf die Kartei selbst aufgedrucktes Schlüsselsystem ermöglicht es, alle organischen Substanzen unterzubringen. Die DMS-Kartei umfaßt zunächst das Gebiet der Infrarot- und Raman-spektroskopie. Es werden jährlich etwa 1500 bis 2000 Karten ausgegeben, davon etwa 20 % Literaturkarten und 80 % Spektrenkarten. Die Kartei erscheint in zwei Ausgaben, einer deutschen (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße) und einer englischen (Butterworths Scientific Publications, London). Die erste Lieferung von etwa 500 Karten war auf Ende März angekündigt.

Lebensmittelfarbstoffe. PD Dr. G. HECHT hat im Auftrag der Kommission zur Bearbeitung des Lebensmittelfarbstoffproblems der Deutschen Forschungsgemeinschaft eine 260 Seiten umfassende Abhandlung (Mitteilung 6 vom 1. Dezember 1955) mit dem Thema *Toxikologische Daten von Farbstoffen und ihre Zulassung für Lebensmittel in verschiedenen Ländern* zusammengestellt. Es werden 119 Farbstoffe aufgeführt.

Die Dechema-Jahrestagung 1956 wird vom 6. bis 9. Juni 1956 in Frankfurt am Main als Fachtagung zum Thema «Wissenschaftliche Grundlagen für die technische Durchführung chemischer Umsetzungen» abgehalten. Die Fachtagung wird gleichzeitig als 9. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen durchgeführt. Alle Mitglieder der 24 Mitgliedsvereine der Europäischen Föderation aus 13 Ländern sind ebenso wie die Dechema-Mitglieder zur Teilnahme eingeladen. Mitglieder des SChV können das Programm bei der Geschäftsstelle des SChV, Seefeldstraße 8, Zürich 8, beziehen.

Dechema-Werkstoff-Tabelle. Die fünfte Lieferung der Dechema-Werkstoff-Tabelle, chemische Beständigkeit der Werkstoffe gegen die angreifenden Mittel «Cellosolve bis Chlorwasserstoff» (100 Blatt A 4), bearbeitet von E. RABALD und H. BRETSCHNEIDER, ist erschienen. Die Tabelle erscheint als Manuskriptdruck und ist direkt bei der Dechema, Frankfurt am Main W 7, Postfach, zu beziehen.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

**Société suisse de Chimie
Schweizerische Chemische Gesellschaft**

Procès-verbal de l'assemblée d'hiver du 26 février 1956
à l'Aula de l'Université de Neuchâtel

La séance est ouverte à 9 h. 25 par le président, M. BOISSONNAS.

A. Partie administrative

1. Le procès-verbal de l'assemblée administrative du 23 juillet 1955 (annexe du fascicule VI des *Helv. Chim. Acta* 38 [1955]) est adopté.

2. *Rapport du Comité pour 1955*: Le président donne lecture de ce rapport qui est adopté sans observations. Il sera publié en annexe aux *Helvetica Chimica Acta*.

3. *Rapport du Trésorier*: M. WETTSTEIN, trésorier, présente un extrait de son rapport, publié également en annexe aux *Helvetica Chimica Acta*.

Comme pour 1954, le résultat de l'exercice est très encourageant, si bien que l'on peut envisager une diminution sérieuse des contributions demandées à l'industrie chimique suisse.

Le président remercie les donateurs, de même que M. WETTSTEIN et ses collaborateurs.

4. *Rapport des vérificateurs de comptes*: M. WIZINGER, en son nom et au nom de M. SCHENKEL, constate la parfaite tenue des comptes de la Société. Ceux-ci sont adoptés sans observations par l'assemblée.

5. *Helvetica Chimica Acta, rapport*: La parole est donnée à M. CHERBULIEZ, président du Comité de rédaction des *Helv. Chim. Acta*, qui présente un extrait de son rapport pour 1955.

Le volume 38 des *Helv. Chim. Acta* (1955) contient 244 mémoires, répartis sur 2044 pages (en 1954: 275 mémoires sur 2370 pages). La répartition linguistique des mémoires est la suivante: allemand 88,2%, français 11,8%. Le président du Comité de rédaction regrette la baisse sensible observée sur le nombre de publications en langue française.

En terminant, M. CHERBULIEZ communique que la rédaction a dû refuser de nombreux mémoires étrangers qui ne remplissaient pas les conditions du règlement de publication.

6. *Comité suisse de la Chimie. Communications*: M. STOLL, président du Comité suisse de la Chimie, présente son rapport annuel, qui sera publié en annexe aux *Helvetica Chimica Acta*.

7. *Prix*: Deux candidatures sont parvenues au Comité dans les délais prévus. Celui-ci, dans sa séance du 25 février 1956, a décidé de décerner un prix de Fr. 800.- à chacun des deux candidats, le Dr A. ESCHENMOSER (Zurich) et le Prof. Dr M. BRENNER (Bâle). Chaque prix est accompagné de la plaquette WERNER.

8. *Élections*: Le Comité actuel étant arrivé au terme de son mandat, de même que plusieurs délégués, l'assemblée procède par acclamations aux élections suivantes:

a) Nouveau Comité (1956-1958): MM. A. GUYER (Zurich), président; TH. POSTERNAK (Genève), vice-président; P. KARRER (Zurich) et W. FEITKNECHT (Berne), membres adjoints.

b) Vérificateurs de comptes (pour 2 ans): MM. R. WIZINGER et H. SCHENKEL (Bâle).

c) Délégué au Sénat de la Société helvétique des Sciences naturelles (pour 6 ans): M. W. FEITKNECHT (Berne).

d) Délégués aux séances administratives de la S. H. S. N.: M. W. FEITKNECHT (Berne). (Le président en charge fonctionne comme deuxième délégué.)

e) Délégués au Comité suisse de la Chimie: MM. A. GUYER (Zurich) et E. CHERBULIEZ (Genève).

Sur la proposition de M. CHERBULIEZ, l'assemblée élit encore M. CH. G. BOISSONNAS comme membre du Comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta*.

9. *Divers*: Le président annonce la date de la prochaine assemblée qui se tiendra dans le cadre de la session de la S. H. S. N. les 22 et 23 septembre prochains à Bâle.

M. K. HOFFMANN (Bâle) constate avec regret que les assemblées de la Société suisse de Chimie sont de moins en moins fréquentées et propose comme remède de déplacer la traditionnelle séance dominicale et de la tenir le samedi. Cette question sera portée à l'ordre du jour de la prochaine assemblée générale.

Fin de la partie administrative: 10 h. 15.

B. Partie scientifique

M. E. HUBER (Lenzburg) und E. A. FLOOD (Ottawa), *Der Fluß von Gasen durch die Mikroporen der Aktivkohle*

Es ist bekannt^{1,2}, daß der Fluß von Gasen, die nicht stark adsorbiert werden, durch Aktivkohle durch die Makroporen erfolgt und sich durch eine Gleichung beschreiben läßt, die sich von der KNUDSENSCHEN Formel für lange Röhren herleitet.

Wird ein Gas stark adsorbiert, so ist der Fluß durch Aktivkohle viel größer, als man nach dieser Gleichung berechnet, was man nur durch einen zusätzlichen Transport des Gases durch die Mikroporen erklären kann. Ein gasförmiger Fluß durch die Mikroporen (mittlerer Durchmesser 12 Å) ist wegen ihrer Kleinheit ausgeschlossen. Es wird gezeigt, daß man den zusätzlichen Transport als Strömung des flüssigen Adsorbates unter dem Einfluß der Kräfte, die für die Adsorption verantwortlich sind, verstehen kann. Wenn wir die Annahme machen, daß das Adsorbent und das Adsorbat während der Adsorption ihre physikalischen Eigenschaften (Zustandsgleichung) beibehalten, können wir die thermodynamische Beziehung hinschreiben:

$$dp_a = \frac{q_a}{q_g} dp_g$$

| | | |
|-----|---|----------|
| p | = | Druck |
| q | = | Dichte |
| a | → | Adsorbat |
| g | → | Gas |

Einer Druckdifferenz im Gas entspricht also eine um den Faktor $\frac{q_a}{q_g}$, welcher sehr große Werte annehmen kann, größere Druckdifferenz im Adsorbat. Mit dem bekannten Porendurchmesser und mit der Annahme, daß die Viskosität des Adsorbates gleich der der Flüssigkeit ist, ergeben sich zusammen mit der obigen Formel die experimentell gefundenen Werte. Der Transport von Wasser durch die Mikroporen von Aktivkohle (Makroporen sind mit Metall blockiert) wurde in Abhängigkeit des Druckes, der Druckdifferenz und der Temperatur gemessen und mit dem berechneten verglichen. Autoreferat

¹ E. A. FLOOD, R. H. TOMLINSON und A. E. LEGER, *Can. J. Chem.* 30 (1952) 348-410.

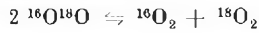
² E. A. FLOOD, M. E. HUBER, *Can. J. Chem.* 33 (1955) 203-14.

K. KLUSIUS und H. MEISTER (Zürich), *Eine Anlage zur Gewinnung von ¹⁸O hoher Konzentration*

Die Gewinnung von angereichertem ¹⁸O ist für die Bearbeitung chemischer Probleme besonders wichtig, weil ein radioaktives Sauerstoffisotop passender Halbwertszeit nicht existiert. Wir haben daher eine Trennanlage zur Verarbeitung von gasförmigem Sauerstoff aufgestellt. Dieser wird durch Elektrolyse von Wasser erhalten, das im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel in einer KUHN-Kolonne

um rund eine Zehnerpotenz an ¹⁸O vorangereichert wird. Dank diesem Umstand kann die Anlage bei größerer Leistungsfähigkeit erheblich kleiner dimensioniert werden, als es bei Verwendung von gewöhnlichem Sauerstoff möglich wäre, der nur 0,2% ¹⁸O enthält.

Die Anlage ist auf Grund früherer Erfahrungen nach dem Staffelprinzip aufgebaut. In der ersten Stufe wird das schwere Isotop in acht parallel arbeitenden Trenneinheiten konzentriert. Das geförderte Material wird in der zweiten Stufe in zwei parallel angeordneten Trenneinheiten weiter angereichert, um in der dritten Stufe in zwei hintereinandergeschalteten Trenneinheiten auf eine Endkonzentration von 60% ¹⁸O gefördert zu werden. Die einzelnen Trenneinheiten sind bei einer Länge von 3,40 m mit Platin-Iridium-Drähten ausgerüstet, an denen sich das Gleichgewicht



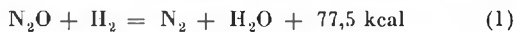
ausreichend schnell bei einer Arbeitstemperatur von etwa 800°C einstellt. Gibt man sich mit einer kleineren Anreicherung zufrieden, so läßt sich im Durchschnitt in zwei Monaten etwa ein Liter Sauerstoff mit 30 Atom% ¹⁸O gewinnen.

Die Anreicherung von ¹⁷O ist aus verschiedenen Gründen sehr viel schwieriger. Einmal ist dieses Isotop fünfmal seltener als ¹⁸O. Zum andern hat es keine Tendenz, nach dem schweren Ende der Trennanlage durchzubrechen, wenn zugleich eine hohe ¹⁸O-Konzentration angestrebt wird. Denn dann hält sich am schweren Ende vorzugsweise ¹⁸O₂ von der Masse 36 auf, während das ¹⁷O fast ausschließlich als Mischmolekül ¹⁶O¹⁷O der Masse 33 vorliegt und nach dem leichten Ende hingedrängt wird. Die geeignete Versuchsführung besteht in der Entnahme eines Konzentrates, das durchschnittlich nur 25% ¹⁸O aufweist und daneben die maximal möglichen Mengen des für die Kernphysik besonders interessanten Isotops ¹⁷O enthalten sollte. Die so anfallenden Konzentrate müssen dann mindestens drei weiteren Arbeitsgängen unterzogen werden, wenn Anreicherungen auf etwa 10% ¹⁷O erzielt werden sollen.

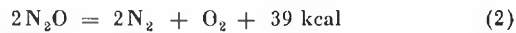
Herrn Prof. Dr. KUHN und Herrn Dr. BAERTSCH aus Basel danken wir vielmals für die Überlassung von Wasserproben, die an ¹⁸O angereichert sind. Autoreferat

K. CLUSIUS und L. SCHACHINGER (Zürich), *Verpuffung von Distickoxyd mit Wasserstoff*

Die Verpuffung von Distickoxyd mit Wasserstoff erfolgt nach



Reicht die zugefügte Wasserstoffmenge nicht aus, um alles Distickoxyd zu verbrennen, so wird der Überschuß bei den auftretenden Flammentemperaturen von 1000 bis über 2000°K nach folgenden beiden Gleichungen zerlegt:



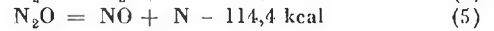
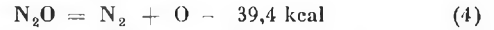
Die untere Explosionsgrenze des Systems liegt bei 200 mm Hg etwa bei 6,5% Wasserstoff. Je nach der Höhe der Temperatur, d.h. je nach dem anfänglichen Wasserstoffgehalt, tritt die Stickoxydbildung mehr oder weniger in den Vordergrund. Maximal findet man bei einem Zusatz von 10% Wasserstoff etwa 9% des Gesamtstickstoffs als Stickoxyd wieder. Es ist also stets von Reaktion (2) her ein Sauerstoffüberschuß vorhanden, der eine kräftige Braunfärbung des Reaktionsgemisches durch Stickstoffdioxymbildung bei der Abkühlung verursacht. Bei Gehalten von 40% Wasserstoff sinkt die Stickoxydbildung auf 1,2% ab.

Distickoxyd ist unsymmetrisch gebaut:



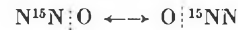
Formal könnte die Sauerstoffbildung durch eine Zerlegung im Sinne der Trennlinie b-b, eine Stickoxydbildung durch Zer-

legung im Sinne der Linie a-a erfolgen. Diese rein thermischen Spaltungen sind jedoch stark endotherm und daher von vornherein sehr unwahrscheinlich:

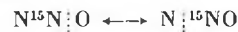


Um dies zu prüfen, untersuchten wir die Verpuffung der mit schwerem Stickstoff markierten Distickoxyde N¹⁵NO und ¹⁵NNO. Wir fanden, daß das gebildete Stickoxyd zu etwa 56% aus mittelständigem Stickstoff und zu 44% aus endständigem Stickstoff gebildet wird. Dies überraschende Ergebnis zeigt, daß die Bildung des Stickoxyds auf zwei Wegen erfolgt. Es handelt sich demnach um eine gegabelte Reaktion. Die Verteilung auf die beiden Wege ist innerhalb der Fehlergrenzen von dem anfänglichen Wasserstoffgehalt und damit von der Temperatur weitgehend unabhängig. Ferner haben wir uns davon überzeugt, daß eine Verdünnung des Reaktionsgemisches mit gewöhnlichem Stickstoff nichts an dem Isotopengehalt des Stickoxyds ändert. Dies bedeutet, daß molekularer Stickstoff in die Stickoxydbildung nicht einzugreifen vermag.

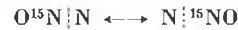
Wir halten es für wahrscheinlich, daß der Reaktionsmechanismus durch die geometrische Orientierung des unsymmetrisch gebauten Distickoxyds beherrscht wird. Stöße zwischen



sollten zur Bildung von N¹⁵N und O₂ führen. Dagegen werden Stöße der Anordnung



wesentlich N¹⁵N neben NO und ¹⁵NO liefern. Dieser Anteil der Stickoxydbildung führt zu einer statistischen Verteilung des schweren Stickstoffs und macht zweimal 44, d.h. 88%, der NO-Bildung aus. Der Rest kommt dann durch Stöße der Orientierung

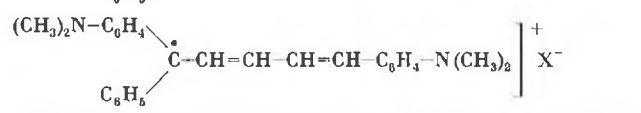
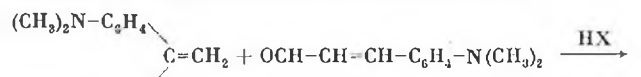


zustande und liefert den beobachteten Überschuß von Stickoxyd, das von mittelständig markiertem Distickoxyd herrührt. Die von dieser Vorstellung mengenmäßig geforderte Verteilung der Reaktionsprodukte auf die verschiedenen Wege entspricht gut der Beobachtung. Autoreferat

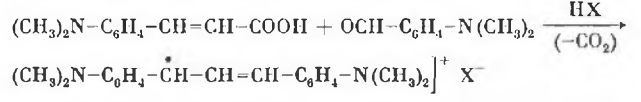
R. WIZINGER (Basel), *Über die Synthese und farben-theoretische Bedeutung der Vinylhomologen der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe*

Für die Synthese von Vinylhomologen der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe wurden hauptsächlich folgende Methoden benutzt:

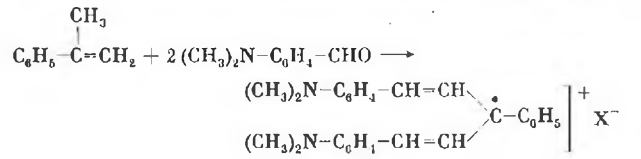
1. Kondensation von Diaryläthylenen mit aromatischen Aldehyden oder Arylpolyenalen in saurer Lösung, z. B.:



2. Kondensation von Zimtsäuren oder Styrolen mit Benzaldehyden, Zimtaldehyden usw., z. B.:

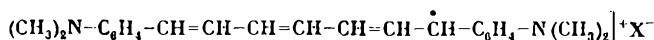
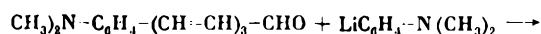
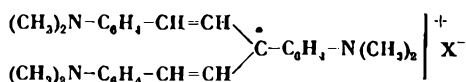
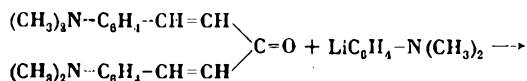


3. Kondensation von α-Methylstyrol mit 2 Mol Aldehyd, z. B.:



Formal könnte die Sauerstoffbildung durch eine Zerlegung im Sinne der Trennlinie b-b, eine Stickoxydbildung durch Zer-

4. Einwirkung von Organometallverbindungen auf ungesättigte aromatische Aldehyde und Ketone mit Auxochromen, z. B.:



So wurden vor allem Vinylhomologe des MICHLERSCHEN Hydrolblaus, des Malachitgrüns und des Kristallvioletts erhalten.

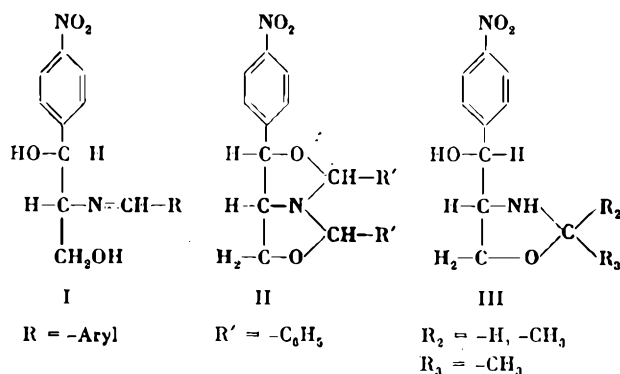
Diese Di- und Triarylmethine ermöglichen die Bearbeitung einiger interessanter Probleme, auf die kurz hingewiesen wird (Wirkung des dritten Auxochroms, Vinylensprung bei unsymmetrischen Methinen usw.). Etwas näher behandelt wird die Ermittlung der optischen und chemischen Wirkung des Ringschlusses beim Übergang von den 1,3,5-Triarylpentamethinen zu den Triarylthiopyrylium-, -pyrylium-, und -pyridiniumsalzen sowie schließlich zu den Triarylpyridinen und Triarylbenzolen. Autoreferat

E. OTT (Stuttgart), *Kariesprophylaxe auf chemischer Grundlage*. Der Vortrag erscheint demnächst im Textteil der *Chimia*.

A. PEDRAZZOLI und S. TRICENNI, *Derivate des 1-p-nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiols*; *Schiffsche Basen*; *1-Aza-2,8-diaryl-6-p-nitrophenyl-3,7-dioxabicyclo [3,3,0]-Octane*; *Oxazolidine*

In eigenen Arbeiten über die Darstellung von Zwischenprodukten, welche zur Gewinnung des 1-p-nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiols aus sehr verdünnten wäßrigen Lösungen führen können, haben die Verfasser einige fast unlösliche Arylidenaminoverbindungen hergestellt. Die Ausbeuten waren meistens quantitativ.

Da schon früher manche bedeutende Eigenschaften der aus 1-p-nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol und Aldehyden oder Ketonen entstandenen Produkte aufgefallen waren, sollen hier die Beobachtungen über die genannten Verbindungen (die SCHIFFSchen Basen [I], die 1-Aza-2,8-diaryl-6-p-nitrophenyl-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]-Octane [II], und die Oxazolidine [III]) mitgeteilt werden.



Die Struktur der SCHIFFSchen Basen (d. h. die Formulierung in offener Kette), welche aus aromatischen Aldehyden unter Beibehaltung von Molarverhältnissen zwischen letzteren und Aminopropandiol entstehen, ist durch die Beobachtungen über die Absorptionsspektren im Ultraviolett und Infrarot berechtigt; auch Energiewertung und Resonanzerscheinungen führen zu einer Stabilisierung von Arylidenaminosystemen.

Die 1-Aza-2,8-diaryl-6-p-nitrophenyl-3,7-dioxabicyclo [3,3,0]-Octane, welche durch Erhitzen, in Gegenwart eines Überschusses von aromatischem Aldehyd sowohl des Amino-diols als auch der Azomethylenderivate dargestellt werden, zeigen im Infrarot eine absolute Abwesenheit von Absorptionsbanden, die den Hydroxylen oder den Aminogruppen zuzuschreiben wären. Sie zeigen ebenfalls keine Banden bei 6 μ der konjugierten Bindung $-\text{C}=\text{N}-$, dagegen einige bedeutende Absorptionserscheinungen im Bereich zwischen 8,3 und 9,1 μ , welches für das Oxazolidinsystem charakteristisch ist.

Für die Struktur der mono- und dialkylierten Oxazolidine in Stellung 2, dargestellt durch Kondensation von p-nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol mit Aceton und Acetaldehyd, können noch keine stichhaltigen Beweise gebracht werden. Behandelt man diese Verbindungen mit Methyl-dichloracetat, so gewinnt man regelmäßig ungefähr 50 Prozent des D (-) treo-1-p-nitrophenyl-2-dichloracetamido-1,3-propandiols.

In Kondensationsproben vom inaktiven Aminopropandiol mit Benzaldehyd haben die Verfasser auch das 2-Phenyl-5-benzylidenamino-6-p-nitrophenyl-1,3-dioxan isoliert. Das Produkt wurde durch die Elementaranalyse und das Studium der Absorptionsbanden in den Ultraviolett- und Infrarotzonen identifiziert. Autoreferat

H. HOPFF und H. LÜSSI (Zürich). *Zur Kenntnis der Vinylester aromatischer Carbonsäuren*

Während die homologe Reihe der Vinylester aliphatischer Carbonsäuren schon eingehend studiert wurde, ist über die Vinylester aromatischer Carbonsäuren noch wenig bekannt. Aus diesem Grunde wurde dieses Gebiet einer näheren Untersuchung unterzogen. Für die Herstellung von Vinylestern kommen zwei Methoden in Frage:

1. die direkte Anlagerung von Acetylen an Carbonsäuren;
2. die Umvinylierung der Carbonsäuren mit Vinylacetat.

Beide Methoden wurden an einer größeren Anzahl aromatischer Carbonsäuren erprobt. Dabei zeigte es sich, daß die direkte Vinylierung mit Acetylen nach KLATTE bei unsubstituierten, Halogen- und Methoxy-substituierten Carbonsäuren die besten Resultate gibt. Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen im Molekül verhindern die Reaktion oder geben zu Nebenreaktionen Anlaß. Dagegen lassen sich Acetoxy-, Dimethylamino- und Phthalimidobenzoesäuren direkt vinylieren. Ebenso sind Furan-2- und Thiophen-2-carbonsäuren direkt vinylierbar. Nicotinsäure liefert nur geringe Ausbeuten.

Im Gegensatz zu den Angaben der Literatur lassen sich auch aromatische Dicarbonsäuren direkt vinylieren, falls die Carboxylgruppen nicht benachbart sind. Aus Isophthalsäure und Terephthalsäure lassen sich die entsprechenden Mono- und Divinylester in mäßiger Ausbeute darstellen. Phthalsäure liefert nur Phthalsäureanhydrid. Monomethylterephthalat ist ebenfalls direkt vinylierbar.

Für die Herstellung des Vinylesters der p-Dimethylaminobenzoesäure und der p-Nitrobenzoesäure erwies sich die Umvinylierung mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilbersulfat als Katalysator geeignet.

Die neu dargestellten Vinylester aromatischer Carbonsäuren lassen sich mit Peroxyden als Katalysatoren leicht polymerisieren. Die Polymerisate zeigen teilweise stark vernetzten Charakter. Die Mischpolymerisate mit Methylmethacrylat haben auf jedes tausendste Estermolekül eine Brückenbindung, Vinyl-2-naphtoat auf jedes hundertste, was auf die geringere Resonanzenergie des Naphtalinringes gegenüber dem Benzolkern zurückgeführt werden kann. Autoreferat

H. HOPFF und K. WEBER (Zürich), *Die Oxydation von Chlormethylverbindungen mit Salpetersäure*

Durch Oxydation von Chlormethylverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure kann man auf einfache Weise zu den entsprechenden Carbonsäuren gelangen.

Aus 4,6-Bis-chlormethyl-*m*-xylyl entsteht neben der erwarteten α -Cumidinsäure ein kernchloriertes Nebenprodukt, das als 3-Chlor-2,4-dimethyl-benzoldicarbonsäure(1,5) identifiziert werden konnte. Die Entstehung dieser Verbindung wird darauf zurückgeführt, daß die bei der Hydrolyse der Chlormethylverbindung freiwerdende Salzsäure mit der Salpetersäure im Sinne der Königswassergleichung reagiert, wobei das hierbei entstehende Chlor offenbar befähigt ist, ohne Katalysator substituierend in den Kern der α -Cumidinsäure einzutreten. Durch Zusatz von Silbernitrat, welches die Salzsäure als Silberchlorid abfängt, kann diese Nebenreaktion unterdrückt werden, und es entsteht α -Cumidinsäure in 87prozentiger Ausbeute. Wird hingegen 4,6-Bis-chlormethyl-*m*-xylyl mit konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure erhitzt, bildet sich die 3-Chlor-2,4-dimethyl-benzoldicarbonsäure-(1,5) als Hauptprodukt, wobei gleichzeitig Oxydation und Kernchlorierung eintritt.

Die Übertragung dieser Methode auf Benzylchlorid ergab ein Oxydationsprodukt, das nach Untersuchungen von Dr. HASLER (Geigy) folgende Zusammensetzung besaß:

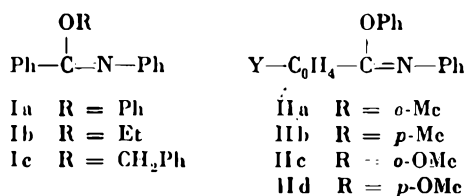
| | |
|-----------------------------|--------|
| Benzoesäure: | 40 % |
| <i>o</i> -Chlorbenzoesäure: | 25 % |
| <i>p</i> -Chlorbenzoesäure: | 25 % |
| <i>m</i> -Chlorbenzoesäure: | 5-10 % |

Das Auftreten von *o*- und *p*-substituierten Produkten ist auf die Chlorierung von Benzylchlorid zurückzuführen, während *m*-Chlorbenzoesäure durch nachträgliche Chlorierung von Benzoesäure entsteht. Bei tiefen Temperaturen gelingt es, vollständige Monochlorierung des Benzylchlorids ohne gleichzeitige Oxydation zu erreichen. Wird nun das Reaktionsgemisch nachträglich erhitzt, erfolgt wohl Oxydation zu Carbonsäuren, gleichzeitig aber auch Weiterchlorierung zu höherchlorierten Produkten. Das Oxydationsprodukt besteht dann aus einem Gemisch von Chlorbenzoesäuren und Dichlorbenzoesäuren.

Autoreferat

R. JAUNIN et G. SÉCHAUD (Lausanne), *Action du sodium sur les phénylimino-éthers*

Les éthers phénylimino-benzoïques I a-e réagissent avec le sodium métallique en milieu étheré ou toluénique pour donner principalement du benzile-dianile dans le cas de l'imino-éther phénylique (I a) et de la benzanilide dans celui des iminoéthers éthylique (I b) et benzylque (I c). Le fait que le dérivé benzylque donne également, comme produits secondaires, du dibenzyle et du désoxybenzoïme-anile prouve que la réaction procède par l'intermédiaire de radicaux libres.



Traités dans les mêmes conditions, les dérivés II a-c du phénylimino-benzoate de phényle donnent également comme produit principal les dianiles correspondants. En revanche, le dérivé *p*-méthoxylé II d ne réagit pratiquement pas en milieu étheré ou toluénique; il réagit cependant en milieu d'éther *n*-butylique pour donner un mélange dont il a pu être isolé, après hydrolyse partielle, du diméthoxy-4,4'-benzile, de la *p*-méthoxy-benzanilide, de la *p*-méthoxy-benzylaniline et de la N,N'-diphényl-*p*-méthoxy-benzamidine. La formation de ces divers produits s'explique également en faisant intervenir des radicaux libres comme produits intermédiaires.

Autoréfé

E. SCHUMACHER (Zürich), *Quantitative Bestimmung von Rb und Sr in Meteoriten zur Altersbestimmung*

Altersbestimmungen gehören zu denjenigen Experimenten der Geochemie, die eine möglichst genaue analytische Bestimmung von Spurenelementen erfordern. Sämtliche für hohe Alter benutzbaren Radioaktivitäten kommen auf der Erde seltenen Atomarten zu: ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th, ⁸⁷Rb, ⁴⁰K. Das gilt in noch vermehrtem Maße für Meteorite, bei denen keine Differenzierungsprozesse wirksam gewesen sind, die zu erheblichen Anreicherungen dieser Atomarten in gewissen Phasen geführt haben. Aus dem Verhältnis der heute bestimmten Häufigkeit von radioaktivem Mutterisotop und stabilem Tochterisotop läßt sich mit der bekannten Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls das «Alter» der untersuchten Probe messen:

$$^{87}\text{Rb} \xrightarrow{\beta} ^{87}\text{Sr} \quad T_{1/2} = 4,9 \times 10^{10} \text{ Jahre}$$

Die Isolierung von Millionstelgramm Rb und Sr aus dem alle Elemente enthaltenden Meteoritenmaterial kann unter Ausschluß von Verunreinigungen aus Staub, Glasgeräten und Chemikalien durchgeführt werden durch Verwendung von Pt- und Polyäthylengeräten, sorgfältig ausgesuchten und peinlichst gereinigten Reagenzien und Ionenauschromatographie unter Markierung der gewünschten Fraktionen mit radioaktiven Isotopen. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsmethode. Diese Messung beruht auf der Zugabe bekannter Mengen geeignet zusammengesetzter Eichisotope von Rb und Sr zur Meteoritensubstanz und Untersuchung des Überlagerungsspektrums mit den betreffenden Elementen aus dem Meteoriten. Noch bei 10⁻¹² g Substanz lassen sich so Analysengenauigkeiten von ± 2 % erreichen¹. Die Resultate aus 15 Meteoritenaufarbeitungen und 40 Massenspektren erlauben folgende Schlüsse:

1. Die primordiale Häufigkeit von ⁸⁷Sr beträgt 6,75 ± 0,03 %.
2. Das «Alter» des Steinmeteoriten Forest City beträgt (4,7 ± 0,4) × 10⁹ Jahre in Übereinstimmung mit den Messungen aus der Radioaktivität der ²³⁵U/²³⁸U (PATTERSON²) und des ⁴⁰K (WASSERBURG und HAYDEN³), die 4,5 bzw. 4,66 × 10⁹ Jahre ergeben.

Damit wird ein neuer unterer Grenzwert für das Alter des Universums gefunden.

Autoreferat

¹ M. G. INGRAM, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 4 (1954) 81.

² C. C. PATTERSON, *Geochim. Cosmochim. Acta* 7 (1955) 151.

³ G. J. WASSERBURG und R. J. HAYDEN, *Physic. Rev.* 97 (1955) 86.

R. SIGNER, K. ALLEMANN, E. KÖHLI, W. LEHMANN, W. RITSCHARD und H. MEYER (Bern), *Versuche über multiplikative Verteilung (Gegenstromextraktion)*

Es wurde früher eine Apparatur beschrieben¹, die dadurch ausgezeichnet ist, daß die zwei flüssigen Phasen in nebeneinanderliegenden kommunizierenden Kammern ohne Emulgierung bewegt werden. Die einzelnen Faktoren, welche die Trennwirkung bedingen, wurden in den letzten Jahren einzeln systematisch untersucht. Es sind dies der Grad der Gleichgewichtseinstellung in jeder Kammer und der Grad der Durchmischung jeder Phase beim Strömen durch benachbarte Kammern.

Daraus ergeben sich bestimmte Kombinationen der Strömungsgeschwindigkeiten, Rührintensitäten und Dimensionen der Verbindungsöffnungen benachbarter Kammern, unter denen eine nahezu theoretische Wirksamkeit jeder Kammer zu erwarten ist.

Durch die Zerlegung folgender zweikomponentiger Mischungen:

1. Benzamid und Nicotinamid im Phasenpaar Essigester und Wasser

¹ *Chimia* 6 (1952) 243; *Dechema-Monographien*, Bd. 27, Frankfurt am Main 1956.

2. Leucin und Valin im Phasenpaar Butanol und Wasser
3. Phenylalanin und Leucin im Phasenpaar Butanol und Wasser

läßt sich zeigen, daß leicht Betriebsbedingungen eingehalten werden können, bei denen die Kammern Wirkungsgrade von 90% aufweisen. Die Zerlegung von Phenylalanin und Leucin mit den Verteilungskoeffizienten 0,2 und 0,3 gelingt bei einer Gemischzugabe in der Mitte einer Apparatur mit etwa 30 Kammern so weit, daß die beiden Komponenten mit Reinheiten von 90% anfallen. Die beiden andern Substanzmischungen mit größeren Unterschieden in den Verteilungskoeffizienten lassen sich noch viel vollständiger zerlegen. Autoreferat

M. HONDA, CH. LÜTHI und W. BUSER (Bern), *Radiochemische Untersuchungen an schwerlöslichen komplexen Cyaniden*

Die schwerlöslichen komplexen Cyanide vom Typus des Berlinerblaus besitzen ein kubisches Hohlraumgerüst, bzw. Hauptgitter, das meist negative Ladungen trägt. In den Hohlräumen, bzw. im Zwischengitter befinden sich Wassermolekeln und zur Kompensation der negativen Ladungen zusätzliche Kationen. Es handelt sich um Stoffe mit regelmäßig angeordneten, zusammenhängenden Fehlerrandbezirken. Zur Abklärung der Reaktivität derartiger Verbindungen wurden an $\text{Cu}[\text{CuFe}(\text{CN})_6]$ (A), $\text{Cu}[\text{CuCo}(\text{CN})_6]_2$ (B) und $\text{Co}[\text{CoCo}(\text{CN})_6]_2$ (C) Isotopenaustauschversuche mit ^{64}Cu und ^{60}Co durchgeführt, indem die festen Verbindungen in radioaktiv markierten Lösungen aufgeschlämmt wurden.

Durch sorgfältige Präparation aus verdünnten Lösungen wurden Produkte erhalten, die würfelige Kristalle von 400 bis 2000 Å Kantenlänge zeigten und die sich elektronenmikroskopisch charakterisieren ließen. Bei der Verbindung A waren zwei Präparate vorhanden. Das erste tauschte innert 36 Stunden alles Cu in der festen Verbindung gegen Cu in Lösung aus, das zweite benötigte zum vollständigen Austausch 100 Stunden.

Die Analyse der Austauschkurven mit dem ersten Präparat ließ zwei verschiedene Reaktionen (mit Halbwertszeiten von 10 Minuten und 7 Stunden) erkennen, die den Austauschreaktionen des Zwischengitters (Metall außerhalb der eckigen Klammer in der Formel A) und des Hauptgitters (in der Formel durch eckige Klammer abgegrenzt) zuzuordnen sind. Bei beiden Präparaten A ist die Tatsache bemerkenswert, daß nicht nur das Cu im Zwischengitter, sondern auch das im Hauptgitter vollständig ausgewechselt werden kann, ohne daß Umkristallisation erfolgt. Wie der große Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Präparate zeigte, reagiert die Isotopenaustauschreaktion überaus empfindlich auf kleinste Unterschiede im Ordnungsgrad von Kristallen, die auf andere Art kaum feststellbar sind. Bei den Verbindungen B und C beteiligten sich nur die Kationen im Zwischengitter an der Austauschreaktion. Aus dem Vergleich von Röntgendiagrammen und elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit den Austauschkurven geht hervor, daß sich die Austauschreaktionen mit zunehmender Gitterordnung verlangsamen.

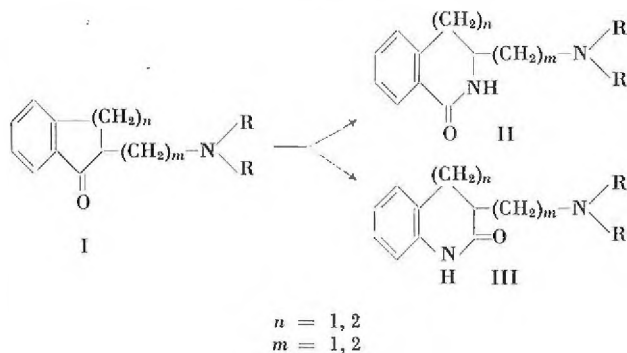
Das kovalent gebundene Metall im Hauptgitter ist in keinem Fall am Austausch beteiligt, deshalb lassen sich diese Präparate zur Isotopenanreicherung bei (n, γ) -Prozessen verwenden, wobei Ausbeuten an $^{55-59}\text{Fe}$ und ^{60}Co bis gegen 80% erhalten wurden. Bei Bestrahlung mit einem Neutronenflux von 10^{12} während einer Woche im Kernreaktor von Harwell wurde eine geringe Zersetzung der Verbindungen beobachtet, die durch die hohe Strahlenintensität verursacht wird. Der Anreicherungsfaktor wird durch diese Zersetzung begrenzt und ist damit stark von der Bestrahlungsdauer abhängig. Autoreferat

II. J. SCHMID, A. HUNGER und K. HOFFMANN (Basel), *Sterische und elektrostatische Effekte in der Schmidt-Reaktion*

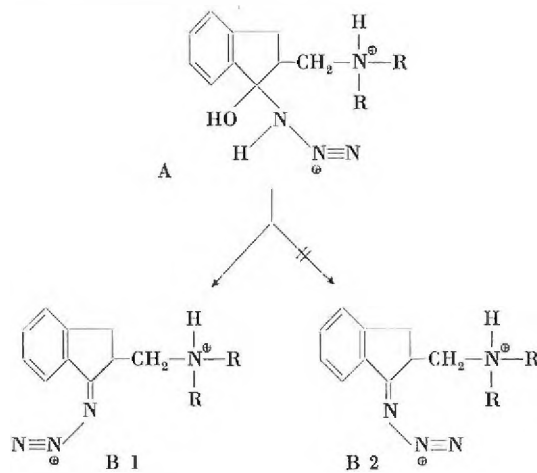
Die SCHMIDT-Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure mit unsymmetrischen Ketonen $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ führt zu isomeren Amidinen $\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}'$ und $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}'$. Der Verlauf der Reaktion

wird überwiegend durch sterische Einflüsse bestimmt, und zwar in dem Sinne, daß die NH -Gruppe zwischen die Carbonylgruppe und den mehr Raum beanspruchenden Substituenten R bzw. R' eintritt. Elektromere Effekte treten kaum in Erscheinung. So nimmt z.B. in der Reihe Acetophenon, Propiophenon, Isobutyrophenon, Pivalophenon die Phenylwanderung von 95% über 85% und 51% auf 0%¹ ab. Indanon und Tetralon geben Carbostyryl bzw. Homocarbostyryl als einzige Produkte².

Die Autoren haben die SCHMIDT-Reaktion auf basisch substituierte cyclische Ketone der Formel I angewandt. Auf Grund der zitierten Erfahrungen mit nicht basisch substituierten Ketonen wurde ebenfalls ein Gemisch isomerer Lactame II, III erwartet. Überraschenderweise waren die Produkte jedoch einheitlich und bestanden aus reinem II.



Dieses Resultat ist mit sterischen Einflüssen nicht mehr zu erklären und wird durch einen elektrostatischen Effekt (elektrostatische Abstoßung der zwei positiven Zentren) gedeutet, der sich in dem Zwischenprodukt A in dem Sinn äußert, daß B 1 gegenüber B 2 bevorzugt ausgebildet wird.



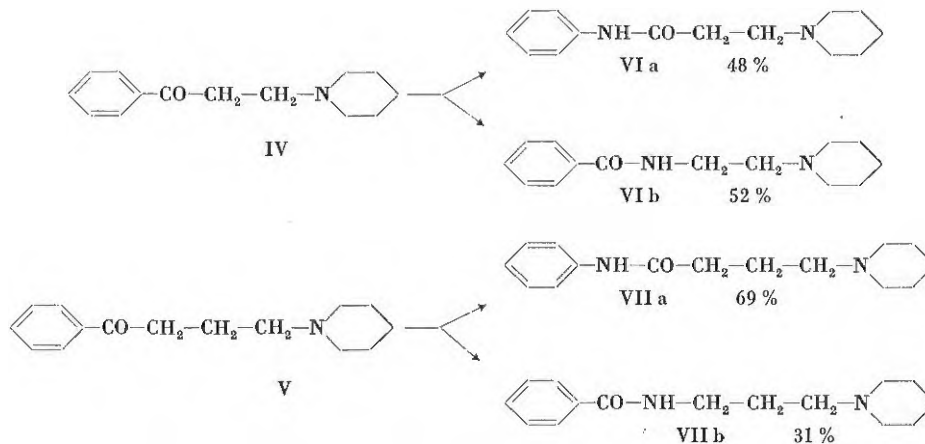
Wanderung des Substituenten in *trans*-Stellung zur Abgangsgruppe erklärt die gefundene ausschließliche Alkylwanderung.

Zur Illustration dieses Effektes wurden die Verbindungen IV und V der SCHMIDT-Reaktion unterworfen, wobei die isomeren Lactame VIa, VIb, VIIa und VIIb in den genannten Verhältnissen gebildet wurden.

Diese Resultate führen die Autoren zu den Schlüssen, daß 1. elektrostatische Effekte die SCHMIDT-Reaktion mit Aminoketonen in dem Sinne beeinflussen können, daß der die

¹ P. A. S. SMITH und J. P. HORWITZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 3718.

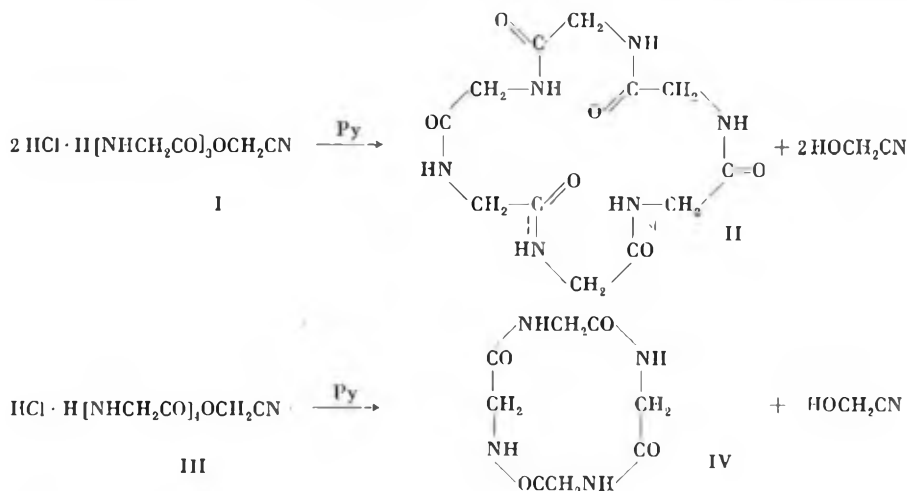
² L. H. BRIGGS und G. C. DEATH, *J. Chem. Soc.* 1937, 456.



Aminogruppe tragende Substituent bevorzugt wandert, wobei sterische Effekte weitgehend aufgehoben werden, und daß
 2. die elektrostatischen Effekte mit steigender Entfernung der Aminogruppe vom Reaktionszentrum erwartungsgemäß in ihrer Wirksamkeit abnehmen. Autoreferat

R. SCHWYZER, B. ISELIN, W. RITTEL und P. SIEBER (Basel), *Synthese zyklischer Peptide*

Eintropfen von Lösungen der aktivierten Ester Triglycincyanmethylester-hydrochlorid (I) und Tetraglycincyanmethylester-hydrochlorid (III) in Pyridin lieferte direkt die kristallisierten *c*-Polypeptide, *c*-Hexaglycyl (II) und *c*-Tetraglycyl (IV):



c-Hexaglycyl war schon von BALLARD, BAMFORD und WEYMOUTH¹ sowie von SHEEHAN und RICHARDSON² auf andere Weise hergestellt worden. Die Konstitution des *c*-Tetraglycyls wurde durch partielle Verseifung zu Glycin, Di-, Tri- und Tetraglycin und durch isopiestiche Molekulargewichtsbestimmung ermittelt. Autoreferat

¹ J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 6368.
² J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 6391.

K. VOGLER und M. KOFLER (Basel), *Spontane Spaltung von 2,4-Dioxo-3,3-diäthyl-5-methyl-piperidin in die optischen Antipoden*

2,4-Dioxo-3,3-diäthyl-5-methyl-piperidin kann durch vielfache Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. Methanol, Aceton, Butanol, Wasser usw., in die optischen Antipoden gespalten werden. Aus dem Schmelzpunktsdia-

gramm und dem Verhalten beim Spaltungsprozeß muß geschlossen werden, daß die optischen Antipoden Mischkristalle miteinander bilden. Es werden Racemisierungsgeschwindigkeiten des optisch aktiven Materials in verschiedenen Lösungsmitteln angegeben. (+)-2,4-Dioxo-3,3-diäthyl-5-methylpiperidin erweist sich pharmakologisch als Schlafmittel (intravenöse Applikation) etwas wirksamer als der (-)-Antipode. Autoreferat

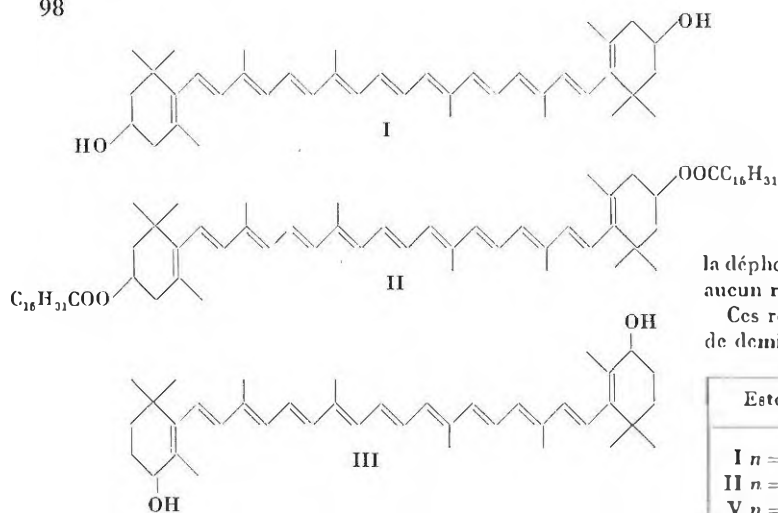
O. ISLER, R. RÜEGG, H. WAGNER und K. BERNHARD (Basel), *Squalen aus Nerolidol*

Aus synthetischem und natürlichem Nerolidol wurden in einer modifizierten Synthese nach KARRER und HELFENSTEIN

Squalenpräparate hergestellt, die nach Molekulardestillation und Reinigung über das Thioharnstoffaddukt in ihren physikalischen und chemischen Konstanten sowie in ihrem biologischen Verhalten mit natürlichem Squalen übereinstimmen. Autoreferat

O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. SAUCY und P. ZELLER (Basel), *Synthese hydroxylierter Carotinoide*

Zeaxanthin I, das in Mais und Fieglb enthalten ist, und sein Dipalmitat Physalien II, das in vielen Beeren und Früchten vorkommt, wurden aus dem C₉-Baustein Isophoron auf zwei Wegen synthetisiert. Diese orangen Pigmente entstehen aus Acetoxy-iso-C₁₀-aldehyd und Acetylen in Analogie zum β-Carotinverfahren (Aufbauprinzip C₁₀ + C₂ + C₁₀ = C₄₀) sowie nach einem neuen Aufbauprinzip aus Keto-iso-C₁₄-aldehyd und einer symmetrischen C₁₂-Mittelkomponente (C₁₄ + C₁₂ + C₁₄ = C₄₀). Das in der Natur noch nicht aufgefundene 4,4'-



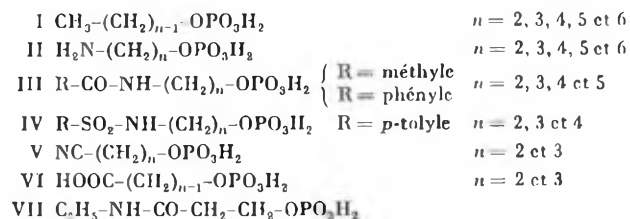
Dihydroxy- β -carotin oder Isozeaxanthin III wurde aus Dehydroretro- C_{10} -aldehyd und Acetylen synthetisiert ($C_{10} + C_2 + C_{19} = C_{40}$).
Autoreferat

E. CHERBULIEZ et J. RAHINOWITZ (Genève). *Sur les facteurs constitutionnels de la labilité des fonctions esters phosphoriques*

Des produits naturels tels que la caséine et les phosphopeptides qui en résultent par dégradation enzymatique partielle, sont facilement hydrolysés dans leurs fonctions esters phosphoriques en milieu alcalin (NaOH dilué), et ceci déjà, bien que lentement, à température ordinaire. (Ces produits contiennent des restes sérine dont la fonction hydroxyle est estérifiée par H_3PO_4 , l'acide sérinephosphorique étant le produit le plus simple.)

Les acides monoalcoylphosphoriques étant particulièrement stables en milieu alcalin, il nous a paru intéressant d'étudier, d'une façon générale, si les facteurs constitutionnels de la labilité des fonctions esters phosphoriques du type de la caséine et des phosphopeptides sont à chercher dans le voisinage de fonctions amino acylées ou non, ou de fonctions carboxyle libres ou transformées en amides.

A cet effet, nous avons préparé les esters phosphoriques suivants :



Nous avons étudié la vitesse d'hydrolyse de ces corps à 100° , en solution $0,1 m$ en ester et aux 3 pH suivants : 0 (HCl n), 4,5 (neutralisation de la première fonction acide de H_3PO_4) et 14 (NaOH n).

Pour l'hydrolyse des acides monoalcoylphosphoriques (esters I), aux pH 4,5 et 0, on constate des vitesses mesurables, mais toujours petites (temps de demi-réaction de l'ordre de 25 à 100 h.), avec un minimum de vitesse pour $n = 4$, puis la vitesse croît et enfin décroît à nouveau.

Tous les groupements étudiés possèdent aux pH 0 et 4,5 une certaine action activatrice sur la labilité des liaisons esters phosphoriques, surtout pour $n = 2$ et $n = 3$, action qui est au maximum de 10 (sauf pour l'acide benzoylcolaminephosphorique ou la vitesse en milieu HCl n est augmentée de 30 fois par rapport à la vitesse de l'acide monoalcoylphosphorique correspondant); en milieu NaOH n par contre, seuls les grou-

pements carboxyliques et surtout les groupements qui en dérivent (nitriles et amides) augmentent d'une manière très frappante la vitesse d'hydrolyse (quelque 100 000 fois), surtout pour $n = 3$. Par conséquent, dans les chaînes peptidiques phosphorylées de la caséine et des phosphopeptides, ce sont les groupes $-COOH$ et $-CO-NH-$ qui sont responsables de la rapidité de la déphosphorylation en milieu alcalin, le groupe $-NH_2$ ne jouant aucun rôle ou qu'un rôle très secondaire dans ce phénomène.

Ces résultats sont illustrés par les exemples suivants (temps de demi-réaction de quelques esters) :

| Ester | HCl n | pH 4,5 | NaOH n |
|------------|---------|--------|---------------------------------|
| I $n = 3$ | 69 h. | 37 h. | très stable |
| II $n = 3$ | 65 h. | 16 h. | très stable (20 000 h. environ) |
| V $n = 3$ | 24 h. | 18 h. | 4 min. |
| VI $n = 3$ | 23 h. | 18 h. | 4 h. |

Autoréférencé

Basler Chemische Gesellschaft

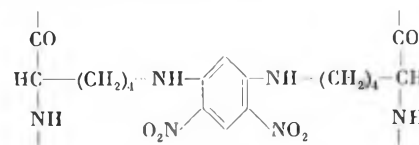
Sitzung vom 19. Januar 1956

H. ZAHN (Heidelberg). *Beiträge zur Kenntnis der Chemie der Proteinfasern*

Von den Proteinfasern ist die Seide bis heute am meisten bearbeitet. Sie ist das Vorbild einer Faser schlechthin, und man hat immer wieder versucht, sie nachzuahmen. Da man noch von keinem faserartigen Eiweiß die Konstitution kennt, ist die Untersuchung der Seide schon deshalb äußerst wichtig.

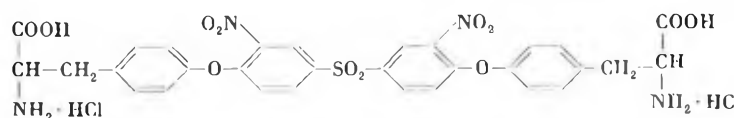
Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß sich in der Seide die Ketten zu Fibrillen zusammenlegen, die sich ihrerseits wieder in Bänder ordnen.

Im 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol ist ein ideales bifunktionelles Reagens gefunden worden, um im Eiweiß solche Teile anzusprechen, die zu einer S_N2 -Reaktion befähigt sind. Man kann so in der Seide das ganze Lysin und den größten Teil des Tyrosins erfassen, und zwar erhält man sehr hydrolysenbeständige Verbindungen. Dabei werden zwei Lysinreste brückenartig verbunden :



oder entsprechend bei Tyrosin Phenolätherbindungen gebildet.

Es sind systematisch weitere reaktionsfähige Difluorverbindungen hergestellt worden, wobei man den Fluor-Fluor-Abstand variiert hat. Besonders bewährt hat sich das p,p' -Difluor- m,m' -dinitro-diphenylsulfon (« FF-Sulfon »), bei dem die beiden Fluor-Atome $9,5 \text{ \AA}$ auseinanderliegen. Aus der damit vernetzten Seide hat sich nach energischer Hydrolyse mit HCl, neben wenig der entsprechenden Verbindung mit Lysin, als Brückenglied vor allem das schwerlösliche Sulfon-bis-tyrosindihydrochlorid isolieren lassen¹:



¹ Vgl. H. ZAHN, H. ZUBER, W. DITSCHER, D. WEGERLE und J. MEIENHOFER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 89 (1956) 407.

Während konz. HCl unbehandelte Seide sofort auflöst, quillt die mit «FF-Sulfon» vernetzte Seide etwas, die Fäden verkürzen sich, sie löst sich aber erst nach rund fünf Stunden auf.

Das Röntgendiagramm des vernetzten Fibroins ist praktisch identisch mit dem der unbehandelten Seide. Offenbar hat der Einbau der Diphenylsulfonbrücken die kristallinen Bereiche nicht verändert. Auch das durch HCl-Behandlung kontrahierte Fibroin gibt nach Streckung wiederum das gleiche Bild wie unbehandelte Seide.

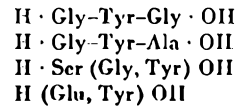
Die Brücke muß also in ganz bestimmte, nicht kristalline Segmente der Faser eingebaut worden sein. Die HCl kann nur in die Bereiche eindringen, in denen kein Tyrosin vorhanden ist, während Gebiete, wo Tyrosin gehäuft vorkommt und daher Vernetzung durch «FF-Sulfon»-Brücken stattgefunden hat, nicht aufgelöst werden.

Die mit dem entsprechenden monofunktionellen Diphenylsulfon behandelte Seide löst sich in konz. HCl ähnlich leicht wie das unbehandelte Produkt, obwohl hier ja doppelt so viele Sulfonmoleküle eingebaut werden wie bei der bifunktionellen Verbindung. Daher müssen die durch das «FF-Sulfon» verbundenen Tyrosinreste parallelen Ketten angehören. Dabei ist, wie aus Kalottenmodellen hervorgeht, die Brücke nur schräg zwischen zwei benachbarten Polypeptidketten unterzubringen, und zwar so, daß ein Tyrosin der ersten Kette mit dem höchstens 6 Aminosäuren weiter entfernten Tyrosin der andern Kette reagieren kann.

S. G. SMITH hat wasserlöslich gemachtes Fibroin durch enzymatischen Abbau mit Chymotrypsin in eine unlösliche hochmolekulare Fraktion (vor allem Gly, Ala und Ser) und eine lösliche Peptidfraktion (Tyr, Glu, Asp) zerlegen können. Die unlösliche Fraktion, die den kristallinen Bereichen der Seide entspricht, besteht aus relativ langen (190 Å), tyrosinarmen Bruchstücken (55 Aminosäuren). Die Peptidfraktion stammt

aus den durch Brückenbindungen stabilisierbaren tyrosinreichen amorphen Segmenten. Ihre Länge beträgt etwa 90 Å; sie bestehen aus rund 25 Aminosäuren, wobei etwa jede sechste Tyrosin sein muß.

Wenn man unbehandeltes Fibroin partiell hydrolysiert, so können durch Chromatographie an Kohle Tyrosinpeptide der folgenden Sequenzen isoliert werden:



Diese Befunde sprechen gegen die PAULINGSche Theorie vom regelmäßig alternierenden Bauplan der Seidenkette nach dem Schema -Gly-X-Gly-X-Gly-; sie gilt jedoch für die kristallinen Bezirke, aus denen SMITH H-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-OH als «Pseudounit» erhalten hat.

Man kommt so zur Modellvorstellung eines segmentierten Aufbaus der Seide, wobei regelmäßig kristalline (für den Zusammenhalt der Fasern verantwortliche) mit amorphen Bereichen (Elastizität, Farbstoffbindung usw.) abwechseln.

Auf präparativem Gebiet besteht das Problem darin, die Struktur der verschiedenen aus der Seide isolierten Bruchstücke durch Synthese zu beweisen. Bereits sind so viele neue Peptide dargestellt worden.

Die neuen Erkenntnisse über die Struktur der Seide lassen gewisse Zweifel an der Lehrbuchvorstellung des Makromoleküls als durchlaufender Peptidkette aufkommen. Schon das von F. SANGER aufgeklärte Insulin mit seinen intra- und intermolekularen Disulfidbindungen paßt nicht mehr in dieses Schema, und vielleicht gilt dies auch für die Seide, wo wir in den Tyrosin-Segmenten einen andern Aufbau annehmen müssen als in den kristallinen Bezirken. O. STAMM

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

The Alkaloids. Chemistry and Physiology. Vol. V: Pharmacology. Herausgeber: R. H. F. MANSKE. IX + 388 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden S 9.50. - Mit dem vorliegenden 5. Band hat das verdienstvolle Werk, dessen frühere, von MANSKE und HOLMES herausgegebenen Bände schon in dieser Zeitschrift referiert worden sind, einen würdigen Abschluß gefunden. Außer zwei Beiträgen von MANSKE selbst über die *Lycopodium*-Alkaloide und andere konstitutiv noch unaufgeklärte Alkaloide von geringerer Bedeutung ist dieser Band, wie im Titel erwähnt, den pharmakologischen Wirkungen gewidmet, die in neun Abhandlungen von bekannten Spezialisten der betreffenden Gebiete bearbeitet worden sind. Dem Vorteil maximaler Sachkenntnis auf seinem Sondergebiet steht der Nachteil gegenüber, daß für den Spezialisten die Gefahr besteht, an seiner engeren Arbeitsdomäne hängen zu bleiben. So möchte man wünschen, daß der vom hervorragenden Morphinspezialisten H. KRUEGER (Oregon State College) verfaßte, 77 Seiten umfassende Beitrag, der ausschließlich das Morphin, seine Derivate und Ersatzstoffe behandelt, auf eine breitere, dem Titel: «Narcotics and Analgesics» entsprechende Grundlage gestellt worden wäre. Auch kann man nicht erwarten, daß der pharmakologische und klinische Spezialist, für den die chemische Substanz lediglich das Vehikel für den erwünschten Effekt darstellt, anderen Wirkungen des betreffenden Stoffes Interesse entgegenbringt. Den Chemiker, den gerade die Mannigfaltigkeit derselben und ihr Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der immer im Vordergrund stehenden Substanz interessiert, wird sich daher die Kenntnisse über deren pharmakologische Wirkungen im allgemeinen in einer ganzen Reihe verschiedener Beiträge zusammensuchen müssen. So werden ihm die *Cinchona*-Alkaloide nicht nur in dem von L. H. SCHMIDT vom Christ Hospital (Cincinnati) verfaßten Kapitel «Antimalarials» begegnen, sondern außerdem in den Beiträgen von CARNEY (Eli Lilly & Co., Indianapolis) über «Alkaloids as Local Anesthetics», von McCRAWLEY vom Department of Pharmacology der Universität Oregon über kardiotoxische Alkaloide und von REYNOLDS vom Department für

Pharmakologie der Universität Halifax (Neuschottland) über Uterus-Stimulatoren. Die Sparteingruppe ist außer in den beiden letztgenannten Beiträgen in demjenigen über die atemungsstimulierenden Stoffe behandelt, die DALLEMAGNE vom Institut für experimentelle Therapie der Universität Lüttich und HEYMANS vom Institut für Pharmakologie und Therapie der Universität Gent (Belgien) bearbeitet haben. Die Protopin-Cryptopin-Verbindungen finden sich bei den letzteren wie bei den kardiotoxischen Alkaloiden, das Cocain außer im schon erwähnten Beitrag von CARNEY bei den Atmungs- und Uterus-Stimulatoren sowie in der von INC vom Department für Pharmakologie der Universität Oxford (England) verfaßten, sehr interessanten Abhandlung über mydriatische Alkaloide. Hier wie im Beitrag von CHEN (Lilly-Forschungslaboratorien) über «Pressor Alkaloids» sowie den im vorigen genannten von REYNOLDS, DALLEMAGNE und HEYMANS haben die *Ephedra*-Alkaloide als sympathicomimetische Agenzien ihren Platz gefunden. Nur die *Curare*-Alkaloide, denen das von CRAIG (Grand River Chemical Division, Deere & Co., Pryor, Oklahoma) verfaßte Schlußkapitel über «Curare-like Effects» gewidmet ist, das über die Pfeilgifte der Menispermaceen- und *Strychnos*-Arten sowie die *Erythrina*-Alkaloide orientiert, sind ausschließlich in dieser Abhandlung lokalisiert. - Die wenigen im vorigen gegebenen Stichproben, die der beschränkte Raum gestattet, dürften genügen, um einen Einblick in den reichhaltigen Inhalt zu vermitteln, der jedem Chemiker willkommen sein wird. G. WOKER

Einleitung in die chemische Analyse. 4. Band: Kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse. Von L. MEDICUS. 6. Auflage, bearbeitet von H. REUTHER. XII + 231 Seiten. Verlag Th. Steinkopff, Dresden/Leipzig 1955. Broschiert Fr. 9.29. - Die ergänzte Neuaufgabe des «Medicus-Reuthers» enthält neu unter «Kolorimetrie und Photometrie» einen kleinen Abschnitt über Flammenphotometrie. Auch einige weitere genormte Untersuchungsmethoden wurden berücksichtigt. Sehr wertvoll sind die steten Hinweise auf entsprechende DIN-Normenblätter. Im Zusammenhang mit der Wasseruntersu-

chung sollte auch die komplexometrische Bestimmung der Gesamthärte und des Magnesiums Erwähnung finden oder an die Stelle des beschriebenen Palmnitverfahrens treten. – Das kleine Buch eignet sich trefflich zur Einführung in die technisch-chemische Analyse. Das Wesen der technischen im Gegensatz zur wissenschaftlichen Analyse wird klar herausgestellt, und es wird ein Überblick über die verschiedenen Verfahren der technischen Analyse vermittelt. In vielen Fällen werden auch eingehende Versuchsvorschriften gegeben oder wird wenigstens auf die einschlägige Literatur verwiesen. Es wäre nur noch zu wünschen, daß in einer späteren Auflage auch einige praktische Beispiele von elektroanalytischen und elektrometrischen Verfahren aufgenommen würden, welche im praktischen Unterricht ebenfalls verwendet werden könnten. Dank seiner knappen und klaren Form wird aber das Buch bereits jetzt seinen Zweck – die Verwendung im Unterricht – sehr gut erfüllen können.

H. R. CHRISTEN

Kleines Lehrbuch der Stöchiometrie mit Aufgabensammlung. Von S. ВЕРНЛ. 72 Seiten. Rascher-Verlag, Zürich 1955. Brosch. Fr. 4.95. – Das kleine Lehrbuch wendet sich an alle, die Stöchiometrie erlernen wollen. Es werden lediglich die allgemeinen chemischen Kenntnisse vorausgesetzt. Behandelt werden Rechnungen mit Gleichungen (Aufsuchen der Koeffizienten, Gewichtsverhältnisse), mit Prozenten, mit Gasvolumen, mit Normallösungen und ihrer Titerstellung sowie die Berechnung einer Formel aus der Elementaranalyse. Dadurch, daß auf die zur Berechnung notwendigen Grundlagen sowie auf die rein rechnerischen Fragen genau eingegangen wird, eignet sich das Büchlein nicht nur zur Ergänzung des Schulunterrichtes, sondern auch zum Selbststudium. Am Schluß des Buches sind die Lösungen der zahlreichen Übungsaufgaben angegeben, was besonders für den Autodidakt wertvoll ist. – Das behandelte Gebiet umfaßt also ungefähr den Stoff, wie man ihn auf der Mittelschulstufe besprechen kann. Wenn das Büchlein bei Gelegenheit einer späteren Auflage einige Erweiterungen erfahren könnte, wäre das sicher wertvoll, und es würde auch für junge Studenten und Laboranten zu einem praktischen Hilfsmittel. Ich denke vor allem an einen Abschnitt über Rechnungen mit Mischungen (Herstellen und Mischen von Lösungen) sowie über Probleme, die sich aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergeben (pH-Berechnung, Dissoziationskonstanten, Dissoziationsgrad usw.). Vielleicht könnten dann auch vereinzelt irreführende Ausdrücke wie «1 Molekül BaSO₄» ausgemerzt werden.

H. R. CHRISTEN

Darstellung von Hormonpräparaten. Von E. VINCKE. 3. Auflage, neu bearbeitet. VIII + 253 Seiten. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1955. Gebunden DM 10.30. – Die 2. Auflage des Werkes von VINCKE erschien vor rund zehn Jahren. Seither sind auf diesem Gebiet viele neue Erkenntnisse hinzugekommen; alte Darstellungsmethoden wurden verbessert und neue gefunden, wodurch eine neue Auflage notwendig wurde. Diese wurde aber nicht nur auf den heutigen Stand des Wissens gebracht, sondern vollständig überarbeitet und entspricht durchwegs den Anforderungen, die heute an ein solches Übersichtswerk gestellt werden. – Trotz dem umfangreichen in dieser Monographie behandelten Gebiet gelang es dem Verfasser, auf knappem Raum nicht nur über die Darstellung der wichtigsten und praktisch verwendeten Hormone zu berichten, sondern zugleich auch kurze Hinweise auf Chemie, Vorkommen, Nachweis und Bestimmung der einzelnen Hormone zu geben. Besonders zu begrüßen sind auch die kurzen, aber treffenden Schilderungen der physiologischen Aktivität, die Angaben über die therapeutische Anwendung einzelner Hormone und die ausführliche Erwähnung der Handelspräparate. – Das ganze Werk gliedert sich in vier Hauptabschnitte: I. Aminosäurederivate. II. Proteohormone. III. Steroidhormone der Nebennierenrinde. IV. Hormone im weiteren Sinne. Innerhalb der einzelnen Abschnitte ist der Stoff übersichtlich geordnet, wodurch das Auffinden von bestimmten Angaben sehr erleichtert wird. Für den Fachmann ist diese Zusammenstellung schon deshalb besonders wertvoll, weil sie außerordentlich zahlreiche Literaturzitate enthält, wobei, der Zweckbestimmung des Buches entsprechend, das Hauptgewicht auf die Darstellung von Hormonpräparaten gelegt ist. Es ist besonders hervorzuheben, daß diese Darstellung nicht nur theoretisch erläutert, sondern durch entsprechende Beispiele illustriert wird. Da es der Autor verstanden hat, eine kritische Sichtung der Methoden durchzuführen und auch mit Hilfe von Literaturangaben die einzelnen Darstellungsmethoden miteinander zu vergleichen, gestattet das Werk die direkte Herstellung von Hormonpräparaten auch demjenigen, der auf diesem Gebiet nur ausnahmsweise praktisch zu arbeiten hat. – Vielleicht ist es gestattet, in bezug auf die äußere Aufmachung noch einen Wunsch zu äußern. In Anbetracht der großen Sorgfalt, die auf die stilistische Niederlegung des Inhalts, die Zitierung

der Literatur und den Satz der Formeln verwandt wurde, und vor allem im Hinblick darauf, daß das Werk einem harten Gebrauch im Laboratorium ausgesetzt sein wird, hätte man es sehr begrüßt, wenn die Papierqualität der Qualität des Inhalts angepaßt worden wäre.

E. JUCKER

Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique. Herausgegeben von J.-A. GAUTIER. Dritte Serie. Von D. BERTRAND, H. GUÉRIN, E. LEDERER, F. PELLEUIN, J. PIEN und R. POTTIER. IX + 192 Seiten. Masson & Cie, Paris 1955. Broschiert fr. 1900.–. – Das Buch behandelt in vier Abschnitten Teilgebiete der analytischen Chemie, nämlich: Die Spurenelemente in der Nahrung und ihre physiologische Bedeutung von D. BERTRAND. Die Gasanalyse in modernen analytischen Laboratorien von H. GUÉRIN. Neue Anwendungen der Chromatographie von E. LEDERER. Einige praktische Anwendungen der Acidimetrie in nichtwäßrigen Lösungsmitteln von F. PELLEUIN. Aktuelle Übersicht über die Fettgehaltsmessungen in Milch von J. PIEN. Den Schluß bildet eine Dokumentation zur analytisch-chemischen Bibliographie von R. POTTIER. Alle Kapitel sind von namhaften Forschern auf diesen Spezialgebieten sehr klar und modern geschrieben und bieten dem Chemiker wertvolle knappe Darstellungen der jeweiligen analytischen Möglichkeiten. Das Buch kann dem Analytiker und Lebensmittelchemiker bestens empfohlen werden.

O. GÜBELI

Handbook of Chemistry and Physics 1955/56. Herausgegeben von C. D. HODGMAN. 37. Auflage. XXII + 3156 Seiten. Verlag Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio. Auslieferung für die Schweiz: Kurt Stäheli & Co., Zürich. Gebunden Fr. 60.–. – Um mit der stets vorwärtstrebenden Entwicklung der Wissenschaften und der Technik Schritt halten zu können, sind auch Ingenieure und Chemiker mehr und mehr auf die Konsultierung von Nachschlagewerken angewiesen. Nicht immer steht ihnen dabei die umfangreiche Literatur zur Verfügung, die in den Bibliotheken großer Forschungsinstitute der Hochschulen und Industrien zu Rate gezogen werden kann. Überall da, wo die Beschaffung vielbändiger Handbücher und Lexika, sei es aus preislichen oder aus räumlichen Gründen, nicht in Frage kommt, aber auch dort, wo die Befreiung von jedem unnötigen Ballast das Nachschlagen erleichtern soll, sind für den fachkundigen Sachbearbeiter kleine Nachschlagewerke von unersetzlichem Wert. Das soeben in 37. Auflage erschienene *Handbook of Chemistry and Physics* gehört in die vorderste Reihe derartiger Publikationen. Trotz des mehr als 3000 Seiten umfassenden Text- und Tabellenmaterials beansprucht dieses Kleinod der chemischen und physikalischen Literatur nur wenig Raum für sich. Der Inhalt ist weitspannend. Die rohe Einteilung des gebotenen Stoffes lautet: Mathematische Tabellen, Eigenschaften und physikalische Konstanten, allgemeine chemische Tabellen, Wärme, Schall, Elektrizität und Magnetismus, Licht, Maße und Einheiten, Verschiedenes. Die Neuauflage ist durch Einführung weiterer Tabellen ergänzt worden (Tabellen zur Berechnung von Titrations-, der Oxydationspotentiale der Elemente, Viskositätsumrechnungstabellen, Tabellen der Ionisationskonstanten für Wasser, Dipolmomente usw.). Der mit der englischen Sprache weniger vertraute Leser wird insbesondere die Abschnitte über die Aussprache chemischer Fachausdrücke sowie über die Regeln der Benennung organischer Verbindungen begrüßen, die manche mit der Nomenklatur zusammenhängende Schwierigkeiten überwinden helfen. Das auf den heutigen Stand der Forschung gebrachte Handbuch erfreute sich schon bisher in Kreisen der Chemiker und Physiker – auch in deutschsprachigen Ländern – weitester Verbreitung. Zweifellos wird das Werk noch viele neue Freunde für sich gewinnen.

H. AMMANN

L'industrie chimique en Europe. Herausgeber und Verlag: Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1955. 233 Seiten. Broschiert fr. 600.–. – Neben Ausführungen über die allgemeine Lage der chemischen Industrie im Jahre 1954 bringt das Heft anhand tabellarischer Zusammenstellungen Angaben über die Entwicklung der chemischen Hauptprodukte und über den Außenhandel der europäischen Staaten.

Rôle et formation de l'ingénieur du génie chimique. Herausgeber und Verlag: Agence Européenne de Productivité de l'Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1955. 89 Seiten. Broschiert fr. 430.–. – Der Bericht über die Internationale Konferenz der Verfahrenstechniker vom 21. bis 23. März 1955 in London enthält die Referate, welche sich mit der Rolle des chemischen Verfahrenstechnikers in Forschung und Industrie sowie mit der Ausbildung in Verfahrenstechnik befassen.

A. BIJLER

Biochemistry of the Developing Nervous System. Herausgegeben von H. WAELSCH. XVII + 537 Seiten. Academic Press Inc., New York 1955. Gebunden \$ 11.50. – Daß eine Sammlung von Referaten und

Verhandlungsberichten oft besser über den neuesten Stand auf einem Spezialgebiet zu orientieren vermag als eine monographische Darstellung, wird durch das vorliegende Werk erneut bestätigt. Dieses umfaßt nämlich diejenigen Referate und Diskussionsbeiträge, welche anlässlich des ersten internationalen neurochemischen Symposiums, betitelt «Chemistry in Relation to the Development of the Nervous System», im Juli 1954 in Oxford, England, gehalten worden sind. Die 44 Referate vermitteln ein anschauliches Bild von den großen Anstrengungen, die heute von Morphologen, Physiologen und Biochemikern gemeinsam unternommen werden, um das große Wunder der Gehirnentwicklung und Gehirnfunktion dem Verständnis näherzubringen. Mit Deutlichkeit geht aus allen diesen Arbeiten hervor, daß Bau und Funktion alles Lebenden eine unlösbare Einheit darstellen und daß die großen Fortschritte, die in den letzten Jahren gemacht werden konnten, vor allem der Zusammenarbeit der verschiedenen Wissenszweige zu verdanken sind. — Trotz dem heterogenen Charakter, der einer jeden derartigen Referatensammlung anhaftet, vermittelt das Werk einen abgerundeten Überblick, nicht zuletzt dank der systematischen Gliederung der Themen, deren Behandlung in formaler Hinsicht eine gewisse Einheitlichkeit verriät. Die ersten beiden Kapitel sind morphologischen Aspekten der Ontogenese sowie vor allem der chemischen Zusammensetzung des Zentralnervensystems gewidmet, welche im Lauf der Entwicklung charakteristische Veränderungen zeigt. Das dritte Kapitel umfaßt Untersuchungen, welche der Dynamik des Gehirnstoffwechsels gewidmet sind; im Vordergrund des Interesses steht hier das Verhalten der Blut-Hirn-Schranke mit seiner auswählenden Durchlässigkeit. Im vierten Abschnitt wird das Verhalten derjenigen Enzyme besprochen, denen im Nervengewebe eine besondere Bedeutung zuzukommen scheint, so z. B. die Acetylcholinesterase. Das reichliche Vorkommen und die zunehmende Anhäufung dieses Fermentes in gewissen Hirnzentren im Laufe der Entwicklung sprechen dafür, daß die Acetylcholinesterase beim Erregungsvorgang eine wichtige Rolle spielt. Daß aber die von NACHMANSOHN darauf aufgebaute Theorie der Nervenleitung selbst von Biochemikern als zu extrem angesehen wird, geht aus verschiedenen Diskussionsvoten hervor (z. B. S. 489 bis 490). Für den chemisch orientierten Leser ist der fünfte, mit «Cellular Chemistry» betitelte Abschnitt zweifellos der interessanteste. Darin zeigen die von LOWRY (St. Louis) und HYDEN (Stockholm) stammenden Beiträge, welche raffinierte Mikromethoden für histochemische Studien heute zur Verfügung stehen. So bestimmt LOWRY Enzyme und verschiedene Lipidfraktionen in den einzelnen Zellschichten der Gehirnrinde, und HYDEN ermittelt den Nukleinsäuregehalt und deren Verteilung in einzelnen Nervenzellen mittels einer verbesserten röntgen-mikroradiographischen Methode. Der letzte Abschnitt betrifft den Einfluß verschiedener innerer und äußerer Faktoren, wie z. B. Genen, Hormonen und Stoffwechselfaktoren, auf Entwicklung und Zustand des Zentralnervensystems. Hier seien die von WEIL-MALHERBE mitgeteilten Befunde hervorgehoben, der mittels einer ausgefeilten fluorimetrischen Technik den Adrenalin- und Noradrenalin-gehalt des Blutes in Reihenuntersuchungen bestimmt hat und dabei eine Korrelation zwischen dem Niveau geistiger Aktivität und dem Adrenalin-Spiegel im Blut beobachtet haben will. — Diese Referate, die reichlich mit Zitaten versehen sind, geben dem Interessierten einen guten Überblick über die neuesten Forschungsergebnisse; die gleichfalls gedruckten vorliegenden Diskussionsvoten decken Unstimmigkeiten und Lücken auf und vermitteln somit eine Fülle von Anregungen zu weiteren Arbeiten. H. AEBI

Hydrogen Ions. Their Determination and Importance in Pure and Industrial Chemistry. Vol. 1. Von H. T. S. BRITTON. 4. Auflage. XIX + 476 Seiten. Chapman & Hall Ltd., London 1955. Gebunden 70 s. — Das erste Kapitel dieses 1929 in erster Auflage erschienenen Buches behandelt die Theorie der elektrometrischen Methoden der pH-Bestimmung auf klassischer Grundlage. In sechs weiteren Kapiteln folgt die Besprechung verschiedener Bezugs- und Meßelektroden vom selben Standpunkte aus. Zwei Kapitel sind der älteren und neuern Instrumentierung für EMK-Messung und potentiometrische Titration gewidmet, die folgenden vier der volumetrischen Analyse, der Titerstellung der Lösungen, den «abnormalen» Säuren der Elemente Si, Mo, W, V, Nb, Ta und den zwei- und mehrbasischen organischen Säuren. — Erst im 14. Kapitel vernimmt der Leser etwas über die moderne Elektrolyththeorie und im 15. Kapitel über die Bemühungen zur Standardisierung des pH. Anschließend folgt eine kurze Besprechung der BRÖNSTEDSchen Säure-Basen-Theorie und die Zusammenstellung einer großen Anzahl von Rezepten für Pufferlösungen. Den Schluß bilden vier Kapitel über kolorimetrische pH-Bestimmung, über die dabei auftretenden Fehler, über die Verwendung von Indikatoren bei der Titration, über die Verwendung von

Indikatorpapieren und über die Herstellung von Indikatorlösungen. — Wenn man in dem Buch von BRITTON auch die Erwähnung einiger neuerer einschlägiger Untersuchungen deutschsprachiger Autoren vermißt (z. B. KORTÜM, KRATZ, SCHWARZENBACH), so darf doch festgestellt werden, daß ein umfangreiches Wissen und eine langjährige praktische Erfahrung aus dem Text spricht, und für manchen dürfte auch das in über 150 Tabellen zusammengestellte Zahlenmaterial von Nutzen sein. Was an der Darstellung BRITTONS nicht gefällt, mag durch folgenden Satz (1. Kapitel, letzter Abschnitt) angedeutet sein: «Nowadays, some little confusion has arisen through the introduction by C. N. LEWIS of the activity theory . . .» So sehen wir doch heute die Sache nicht mehr an. Die moderne Elektrolyththeorie müßte von allem Anfang an die Grundlage darstellen und nicht erst im 14. Kapitel, fast wie ein Fremdkörper, auftauchen. Eine Berechtigung für die von BRITTON gewählte Art der Darstellung könnte nur darin zu finden sein, daß das Buch in einer Reihe von Monographien über angewandte Chemie erscheint, also vorwiegend für den Praktiker gedacht ist. K. HUBER

Synthetic Ion-Exchangers. Recent Developments in Theory and Application. Von G. H. OSBORN. X + 194 Seiten. Verlag Chapman & Hall Ltd., London 1955. Gebunden 30 s. — Das Besondere dieses Buches stellt die umfassende Bibliographie über Ionenaustausch dar, die über hundert Seiten beansprucht. Sie ist unterteilt in «Applications» und «Theoretical». Unter «Applications» ist die Literatur alphabetisch nach Stichworten geordnet. Beginnend mit «Acetates, Aceton, Acids» bis «Wine, Wool, Zinc, Zirconium», ist alles erwähnt, was mit Ionenaustausch in Beziehung steht. Alle mehr theoretischen Arbeiten sind unter «Theoretical» zusammengestellt. Neben den Autorennamen und der Literaturnummer ist auch der Titel der Publikation angeführt. Gegen 2000 Originalarbeiten sind auf diese Weise gesammelt und leicht zugänglich gemacht. Vorangehend wird in sieben Kapiteln das Wesentlichste über Ionenaustausch und seine Anwendungen in knapper Form dargeboten. Dabei wird erstmals auch über die Reaktionen von Ionenaustauschern mit schwerlöslichen Stoffen zusammenfassend berichtet. Das Buch stellt dank der umfassenden Bibliographie einen unentbehrlichen Schlüssel zu der Ionenaustauschliteratur dar, der zur Lösung sowohl praktischer, wie theoretischer Probleme wertvollste Hilfe leistet. W. BUSCH

Automatic Process Control for Chemical Engineers. Von N. H. CEAGLSKE. XIV + 228 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 6.75. — Die in der Industrie sich rasch entwickelnde Tendenz zur Automatisierung der Produktion hat eine zuverlässige automatische Kontrolle zur Voraussetzung. Nur eine solche Kontrolle gewährleistet die angestrebten Vorteile, wie eine erhöhte Produktivität bei niedrigeren Gesteungskosten und eine bessere und gleichmäßigere Qualität der Produkte. Zu dieser, dem Chemie-Ingenieur zukommenden Aufgabe liefert das vorliegende Werk, als erstes seiner Art, die theoretischen Grundlagen. Nach einer Übersicht über die Systeme zur Kontrolle von Temperaturen, Drücken und Stoffmengen werden die mathematischen Grundlagen erläutert und die der Auswertung der Messungen dienenden Gleichungen abgeleitet. Die Methoden sind derart entwickelt, daß sie Auskunft über das ganze Kontrollsystem oder über einzelne seiner Teile geben können. Durch illustrierte Beispiele wird die praktische Anwendung der Gleichungen gezeigt. Das vortrefflich ausgestattete Werk dürfte dem Verfahrenstechniker eine willkommene Einführung in die Kontrolle chemischer Prozesse und ihre Auswertung vermitteln. A. BIELER

Allgemeine und physikalische Chemie, II. Teil. Von W. SCHULZE. Vierte, neubearbeitete Auflage. Sammlung Göschen, Band 698/698 a. 176 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1956. Broschiert DM 4.80. — Die Fortsetzung der neubearbeiteten Bändchen enthält die Kapitel über heterogene Einstoff- und Mehrstoffgemische, Elektrochemie und Reaktionsgeschwindigkeit. Manchem Leser werden auch die Kapitel über Atombau und Elektronenhülle des Atoms als Einführung in die Lehre von den Atomen willkommen sein. A. BIELER

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

The Mechanical Properties of Textile Fibres. Von R. MEREDITH. XII + 333 Seiten + 2 Tafeln. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1956. Gebunden hfl. 30.50.

Lehrbuch für Drogisten, Band I: Chemie, 2. Teil: Anorganische Chemie. 5. Auflage. Von R. RISSMANN und H. ZIEGLER. 156 Seiten. Verlag Rudolf Müller, Köln-Braunsfeld 1946. Broschiert DM 4.80.

- Œuvres de Lavoisier, Tome VII: Correspondance.* Herausgegeben von R. FRIC. Fasc. 1: 1763-1769. XVII + 252 Seiten. Verlag Albin Michel, Paris 1955. Broschiert.
- Spektrochemische Betriebsanalyse, 2., verbesserte Auflage.* Von H. MORITZ. Die chemische Analyse, Band 43. Herausgegeben von G. JANDER. XV + 240 Seiten. Ferdinand Enke, Stuttgart 1956. Gebunden DM 55.-, broschiert DM 52.-.
- The Systematic Identification of Organic Compounds. A Laboratory Manual.* 4. Auflage. Von R.J. SUMNER, R.C. FUSON und D.Y. CURTIN. IX + 426 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 6.00.
- Deutsche Chemiker in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts.* Von W. PRANDTL. 352 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1956. Gebunden DM 29.50.
- Kolloidchemische Untersuchungen.* Von M. VON STACKELBERG, H. HEINDZE, H. HÜNSCHKE und K.H. FRANGEN. Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 166. 94 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 21.25.
- Untersuchungen zur Ausarbeitung und Verbesserung von polarographischen Analysemethoden.* Von M. VON STACKELBERG und W. HANS. Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 178. 33 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 10.50.
- Handbuch der technischen Elektrochemie, 4. Band: Die Anwendung des elektrischen Ofens in der metallurgischen Industrie, 3. Teil A.* Herausgegeben von G. EGGER. XII + 323 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. Gebunden DM 36.-.
- Polymer Processes. Chemical Technology of Plastics, Resins, Rubbers, Adhesives and Fibers.* Herausgegeben von C.E. SCHILDKNECHT. XVII + 914 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 19.50.

- Kunststofftechnisches Wörterbuch, Band 1: Englisch-Deutsch.* Von A.M. WITTFORT. 2. Auflage. XIV + 389 Seiten. Verlag Hanser, München 1956. Gebunden DM 42.-.
- Mechanism of Organic Chemical Reactions.* Von E. DE BARRY BARNETT. XI + 289 Seiten. Blackie & Son, Limited, London/Glasgow 1956. Gebunden 30 s.
- L'Hydroxycarbonylation.* Internationales Kolloquium vom 31. Mai bis 5. Juni 1954 in Paris. 101 Seiten. Centre national de la recherche scientifique, Paris 1955. Broschiert sfr. 1000.-.
- Chimie physique nucléaire appliquée.* Von J. ERREBA. 226 Seiten. Verlag Masson & Cie, Paris. Broschiert sfr. 2100.-.
- Handbuch der analytischen Chemie, 2. Teil: Qualitative Nachweisverfahren, Band IVb, Va/b: Elemente der vierten Nebengruppe und der fünften Gruppe.* Herausgegeben von W. FRESSENIUS und G. JANDER. XIV + 756 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden DM 148.-.
- Lehrbuch der organischen Chemie, 2., verbesserte Auflage.* Von L.F. FIESER und MARY FIESER, übersetzt und bearbeitet von H.R. HENSEL. XX + 1244 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Gebunden DM 56.-.
- Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker, 68. bis 73., verbesserte und vermehrte Auflage.* Begründet von F. KÜSTEN, fortgeführt von A. THIEL, neu bearbeitet von K. FISCHBECK. XV + 302 Seiten. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1956. Gebunden DM 16.80.
- Fasern aus synthetischen Polymeren.* Herausgegeben von R. HILL. XVI + 570 Seiten. Berliner Union, Stuttgart 1956. Gebunden DM 88.-.
- Kunststoffe in Europa.* Sonderheft der *Chemischen Industrie*, Oktober 1955. 172 + 208 Seiten. Verlag Handelsblatt, Düsseldorf 1955. Broschiert DM 15.-, gebunden DM 20.-.
- Essays in Biochemistry.* Herausgegeben von S. GRAFF. X + 345 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 6.50.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques; préparation, utilisation; plastifiants

Lonza Elektrizitätswerke, Bâle:

308279 (51). Corps cellulaire à cellules fermées, en résine thermo-plastique; la majorité des cellules présentent des parois plissées. Utilisable notamment pour former les semelles de souliers.

310838 (52). Préparation d'acétylacétate de polyvinyle, par réaction entre de l'alcool polyvinylique et du dicétène; l'alcool polyvinylique est préalablement soumis à une réduction par de l'hydrogène en présence d'un catalyseur.

Ciba, Aktiengesellschaft, Bâle:

308280 (52). Fabrication d'un corps résistant aux souillures, par compression à chaud d'un produit de condensation mélamine-benzoguanamine-formaldéhyde, dans lequel le rapport molaire benzoguanamine/mélamine est de 1 : 3,3 à 2 : 1 et le rapport benzo-guanamine-mélamine/formaldéhyde est de 1 : 1,5 à 1 : 2,1. Vaisselle, boutons, etc.

309572 (53). Préparation d'un produit résineux convenant pour la fabrication de stratifiés. On chauffe de la mélamine, du formaldéhyde et un butyral polyvinylique d'indice d'hydroxyle compris entre 400 et 800, au sein d'un milieu hydro-alcoolique, dans des conditions de proportions, de température et de pH déterminées.

312204 (52). Préparation d'une masse plastique durcissant rapidement, exempte de bulles et contenant un agent durcissant. On emploie une résine synthétique et un agent durcissant exempts d'occlusions gazeuses et on opère en l'absence de phase gazeuse.

Société Rhône-Poulenc, Paris:

308575 (P 52). Obtention de films à l'aide d'émulsions aqueuses d'acétate de polyvinyle; on ajoute aux émulsions une petite quantité d'un composé organique oxygéné renfermant au plus 6 atomes de carbone et possédant un hydrogène remplaçable par un métal. On peut obtenir ainsi, par séchage à basse température, des films translucides et homogènes.

Pirelli, S.p.A., Milan:

308901 (P 51). Régénération de déchets de caoutchouc avec destruction des impuretés. On traite ceux-ci en autoclave avec une so-

lution alcaline, à 170-240°C, la concentration de la solution étant assez faible pour que, à la fin du traitement, la réaction soit neutre ou faiblement acide.

Wacker-Chemie, Munich:

308902 (P 51). Procédé pour obtenir une bonne liaison entre des couches de matières plastiques contenant des plastifiants et d'autres matières, au moyen d'adhésifs. On utilise des couches présentant, sur la face destinée à être collée, une zone exempte ou pauvre en plastifiant.

310256 (P 51). Saponification de polymérisats dispersibles dans l'eau et formés au moins en partie d'esters vinyliques. On opère en présence d'un acide ou sel ayant une constante de dissociation donnée et d'un acide minéral fort ayant une constante de dissociation inférieure, en proportions déterminées.

310258 (P 51). Préparation d'un formacétal vinylique par action de formaldéhyde sur un alcool polyvinylique renfermant des groupes acétyle. On utilise comme milieu de réaction une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et d'acide acétique dissolvant l'alcool et l'acétal.

American Viscose Corp., Philadelphia:

309188 (51). Préparation d'un interpolymère de l'acrylonitrile contenant des unités d'acrylamide, d'acrylonitrile et de vinylamine. On traite un interpolymère constitué de groupements $-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}(\text{CONH}_2)-\text{CH}_2-$ avec une solution aqueuse d'un hypohalugénite. Fabrication de fibres se teignant avec les colorants acides.

Metallgesellschaft, Frankfurt am Main:

309189 (P 50). Fabrication d'objets poreux à partir de dispersions de hauts polymères, de substances génératrices de gaz et d'accélérateurs. On introduit les dispersions et les substances auxiliaires dans un mélangeur, de là dans des moules, en opérant de façon que la masse commence à mousser seulement dans les moules.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye:

309190 (P 51). Mélange durcissable. Il contient une résine éthoxylène renfermant plus d'un groupe époxy par molécule et comme durcissant, un composé avec un reste $=\text{C}-\text{SO}_2-$. Revêtements.

310837 (P 51). Mélange durcissable. Il contient une résine éthyloxy-line et, comme durcissant, un sel d'amine d'un acide aliphatique monocarboxylique.

Levis Berger & Sons, Londres:

309191 (P 52). Préparation d'interpolymères, comprenant la formation, par estérification, d'esters d'alcools polyvalents ou d'alcools polyvalents partiellement estérifiés par des acides carboxyliques polybasiques et d'acides gras d'huiles siccatives, et une interpolymérisation des radicaux de ces acides gras avec des composés aromatiques de vinyle. Les réactions d'interpolymérisation et d'estérification sont effectuées simultanément. Vernis.

Union Carbide, New York:

309193 (53). Fabrication de corps multicellulaires de faible densité. On fait agir, en présence d'un éther aliphatique, un acide inorganique exempt d'azote sur un produit résineux obtenu par condensation alcaline d'un phénol et de formaldéhyde, à l'état «A». Isolants thermiques ou acoustiques.

310513 (P 52). Application, par pulvérisation, d'un revêtement vinylique sur un objet. On fait passer au contact d'une flamme un plastisol vinylique et fait déposer les particules chauffées sur l'objet sous forme d'une couche partiellement gélifiée, puis on applique de la chaleur additionnelle à la couche.

Les Usines de Melle, Saint-Léger-les-Melle:

309194 (P 52). Traitement de plastifiants, notamment d'esters, en vue d'en élever la résistivité. Le composé à traiter, à l'état liquide, est mis en contact avec de l'alumine. Isolation électrique aux résines.

311224 (P 52). Décoloration et stabilisation thermique des plastifiants, notamment d'esters. On soumet les composés à un traitement par l'hydrogène, en présence d'un catalyseur.

Dr. Walter Bauer, Darmstadt:

309567 (51). Préparation d'un mélange polymérisable stable pour la fabrication d'objets formés, notamment de pièces dentaires. On mélange un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle contenant au moins 75% de chlorure de vinyle avec du méthacrylate de méthyle.

Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich:

309568 (P 51). Préparation d'une résine synthétique. Le produit de réaction de au moins une mole d'acétylacétate d'éthyle sur une mole de butylate d'aluminium est traité à température élevée par de l'oxygène. Laques.

311222 (P 51). Fabrication de corps pressés à partir de tissus et de produits de condensation durcissables. Le tissu est imprégné avec le produit de condensation liquide et pressé sous une pression de 0,5 à 25 kg/cm² avec durcissement simultané du produit de condensation.

312205 (P 51). Fabrication d'un produit de condensation durcissable. On fait réagir du phénol en solution alcaline avec de la formaldéhyde et le produit obtenu avec de l'épichlorhydrine ou de la α,α -dichlorhydrine.

The B. F. Goodrich Co., New York:

309569 (52). Préparation d'un nouveau copolymère, par copolymérisation de cyanure de vinylidène et de butadiène-1,3, dans des conditions telles que les restes de cyanure et de butadiène alternent dans le rapport 1 : 1. Filaments, pellicules.

311221 (52). Préparation d'une nouvelle matière résineuse, par copolymérisation de cyanure de vinylidène et d'acrylate de méthyle. Filaments très résistants aux acides et alcalis.

Henkel & Cie, Düsseldorf-Holthausen:

309570 (P 51). Mélange contenant une matière plastique et, comme plastifiant, une amide d'un acide gras non saturé à au moins 12 atomes de carbone, dont les deux hydrogènes amidiques sont substitués aliphatiquement. Pellicules, revêtements, etc.

Société Rhodiaceta, Paris:

309571 (P 52). Ensemble de couches solidement fixées l'une à l'autre. On applique sur une couche non ou partiellement gélifiée de chlorure de polyvinyle plastifié une couche de superpolyamide fondant à une température inférieure ou égale à la température de gélification de la masse polyvinylique et soumet l'ensemble à un traitement thermique. Revêtements, objets conformés, etc.

The Richardson Co., Lochland:

309924 (P 51). Fabrication de feuilles poreuses, par mélange d'une matière plastique avec un solvant et une matière de charge finement divisée et élimination de la matière de charge sur la feuille formée.

On incorpore dans le mélange, avant la transformation en feuille, un agent tensio-actif compatible. Séparateurs pour accumulateurs électrolytiques, filtrage.

The Chemstrand Corporation, Decatur:

309925 (P 52). Fabrication d'articles extrudés par extrusion d'une solution d'un polyacrylonitrile dans un solvant comprenant de la N,N-diméthylacétamide. Une portion du milieu de coagulation, qui s'enrichit en amide, est soumise à une récupération engendrant de l'acide acétique, le mélange d'amide et d'acide est séparé du reste du milieu, additionné d'amide pour maintenir la concentration en acide entre 1 et 4% et utilisé pour former une nouvelle solution du polymère.

309926 (P 52). Même objet que le brevet précédent. Dans le mélange de N,N-diméthylacétamide et d'acide acétique séparé du reste du milieu de coagulation, l'acide acétique est éliminé avant d'utiliser ce mélange pour former une nouvelle solution.

Union Chimique Belge, Bruxelles:

309927 (P 52). Préparation d'une résine alkyde modifiée par un organosiloxane. On fait réagir un mélange de glycérine et de monoglycéride d'huile de soyn avec du phényltrichlorosilane et de l'anhydride phtalique. Vernis résistant à la chaleur.

Société Saint-Gobain, Paris:

309928 (P 53). Fabrication, par polymérisation en masse, de thermoplastes insolubles dans le ou les monomères correspondants. On maintient à l'état fluidifié la totalité de la masse en cours de polymérisation.

Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof:

310255 (P 51). Fabrication d'un matériau ayant l'élasticité du caoutchouc. Des matières organiques à haut poids moléculaire sont mélangées avec un produit renfermant des constituants de la lignine, formé en traitant avec une solution dissolvante une masse à base de lignine obtenue à partir de lessive sulfite résiduaire.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Wuppertal-Elberfeld:

310257 (P 51). Préparation de polyesters aromatiques colorés. On prépare une solution contenant en dissolution un polyester et un colorant organique soluble dans ce dernier et on précipite le polyester. Fibres colorées.

Fritz Sandmeier, Zurich:

310259 (52). Fabrication d'articles en caoutchouc-mousse. Une forme est plongée dans une dispersion mousseuse de caoutchouc et chauffée sitôt après retrait, pour amener la gélification et le fixage de la couche et éviter un égouttage de l'écume.

Coregsa, Lausanne:

310260 (53). Fabrication d'un isolant thermo-acoustique. De la balle de riz est soumise à un décapage préalable puis agglomérée au moyen d'un liant.

Feldmühle, Papier- und Zellstoffwerke, Düsseldorf:

310509 (P 44). Obtention de produits à base cellulosique ayant un haut pouvoir de retenue pour les revêtements et les colorants. On utilise pour modifier les propriétés superficielles, des copolymères obtenus par réaction de composés du groupe de la cyanamide avec des composés du groupe de l'éthylèneimine.

Martin Krahl, Markt Schwaben:

310510 (P 50). Préparation de produits de condensation résineux. On règle la température à l'aide d'un liquide à l'ébullition.

Wingfoot Corporation, Akron:

310511 (P 51). Fabrication d'un matériau cellulaire à cellules fermées à partir d'halogénures de vinyle ou de copolymères. On introduit dans la masse une matière creuse fondant au-dessus de 49°C en proportion de 5 à 25% par rapport au polymère. Bonnets et gilets de sauvetage.

American Cyanamid Co., New York:

310512 (P 51). Préparation de polymères d'acrylonitrile par polymérisation en dispersion aqueuse. On opère avec une concentration en monomère de 1 à 10%, à une température de 20 à 70°C, sous agitation et en présence d'une quantité constante du polymère comprise entre 10 et 40%.

Universal Oil Products, Chicago:

310835 (51). Préparation d'un polyéthylène à consistance cirreuse. On opère en présence d'un catalyseur peroxygéné, d'un diluant or-

ganique et d'un composé organique agissant comme antioxydant, dans des conditions de pression et de température déterminées.

W. C. Heraeus GmbH, Hanau am Main:

310836 (P 51). Polymérisation en masse de monomères avec le groupement $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$, en présence d'un système redox. On ajoute au mélange du monomère et du polymère un monoalcool non polymérisable soluble dans le monomère, en proportion ne dépassant pas 16%.

311220 (P 50). Polymérisation de composés possédant un groupe méthylène terminal. On utilise comme accélérateur une amine portant sur l'azote le groupe $\text{R}-\text{SO}_2-\text{CHR}'-$, ou R est un reste hydrocarboné et R' est de l'hydrogène ou un reste hydrocarboné.

312203 (P 51). Polymérisation de composés organiques. On utilise comme accélérateurs des sels d'acides sulfoniques avec des bases organiques.

Institut International Financier, Eschen:

311217 (49). Obtention de produits résineux à partir de solutions alcalines de lignine, par précipitation avec un acide. Avant la précipitation la solution est additionnée de matières phénoliques.

311218 (49). Préparation de résines de lignine durcissables, difficilement solubles dans l'eau, à partir de lignine au moins en partie non durcissable. La lignine est traitée avec de la formaldéhyde en présence d'une substance à action alcaline.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

311219 (P 44). Fabrication d'articles tels que feuilles, plaques, tubes, etc. Un mélange d'un polyester linéaire exempt de groupes hydroxyle libres et d'un diisocyanate en excès est mis sous la forme désirée puis soumis à une condensation en présence d'un composé apte à réagir avec les groupes isocyanates avec formation de groupes urée.

312208 (P 52). Plastification de caoutchouc synthétique. On ajoute au caoutchouc au début de la mastication, en même temps qu'un plastifiant, des polyphénols.

Kodak S. A., Lausanne:

311223 (P 51). Fabrication de films d'acétate de cellulose. On utilise une solution d'acétate de cellulose à teneur en acétyle comprise entre 42,5 et 44%, dans un mélange solvant comprenant du chlorure de méthylène, de l'alcool méthylique et de l'alcool *n*-butylique, en proportions déterminées. Films d'exploitation cinématographique.

Farbwerke Hoechst, Frankfurt am Main:

312202 (P 51). Préparation de polymères et copolymères de chlorure de vinyle, par polymérisation continue sous pression et de façon à obtenir une suspension. Le mélange de polymérisation est extrait de manière continue du récipient de polymérisation et introduit dans un récipient de vidange relié au récipient de polymérisation.

Dr. André Samuel, Saint-Maur-des-Fossés:

312206 (52). Composition homogène comprenant une résine synthétique et un hydrocarbure halogéné solide dont les atomes de carbone ne portent que des atomes d'halogènes.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen:

312209 (P 52). Fabrication d'objets. Des copeaux ou plaques de bois sont imprégnés avec une solution d'un produit de condensation d'un polyuréthane et de formaldéhyde et, après adjonction d'un liant, pressés en même temps que le produit de condensation est durci.

Manufactures de Caoutchouc, Villeurbanne:

312210 (P 52). Préparation d'un matériau plastique pour la fabrication d'objets rigides. On forme un assemblage de couches rigides de matières plastique non élastique et de couches souples de matière élastique, alternant entre elles et intimement liées sur toute leur surface.

Viherm, Lyon:

312211 (P 52). Tube de conditionnement en matière plastique, comprenant un corps en chlorure de polyvinyle non plastifié et un embout moulé en chlorure de polyvinyle plastifié.

Cellulose Fibers, Toledo:

312212 (53). Préparation d'une solution cupro-ammoniacale de cellulose. Un mélange de cellulose, d'un agent caustifiant, d'eau et d'un complexe cupro-ammoniacal est soumis, en une zone de la masse, à une agitation violente. Dissolution complète des fibres cellulosiques.

Wilhelm-Adolf Friz, Richelien:

312213 (53). Fabrication d'objets. On moule un mélange exempt de caoutchouc et comprenant une charge naturelle, une résine synthétique, un plastifiant synthétique et du graphite. Joints, presse-étoupe, papiers, etc.

Chimie minérale

F. Hoffmann-La Roche, Bâle:

308889 (49). Catalyseur au palladium pour hydrogénation sélective. Contient du bismuth.

Imperial Chemical Industries, Londres:

308890 (P 52). Fabrication de titane métallique. Du tétrachlorure de titane est mis en réaction avec du sodium à une température déterminée, la couche étant maintenue par brassage à l'état de grains non agglomérés et le titane étant séparé du mélange réactionnel.

312175 (P 52). Elimination des impuretés constituées par des métaux lourds des solutions d'alcalis caustiques. On ajoute une combinaison pure du manganèse, apte à éloigner les métaux lourds, brasse et sépare les solides précipités.

Henkel & Cie, Düsseldorf:

309915 (P 52). Préparation de métasilicates alcalins hydratés cristallisés. On laisse se solidifier les métasilicates hydratés fondus en présence de 1 à 5% de silicates insolubles dans l'eau.

Fritz Frutiger, Merligen:

309916 (53). Fabrication d'hydrazine. On décompose thermiquement du carbonate d'hydrazine.

311798 (53). Fabrication d'hydrazine à partir d'hypochlorite alcalin et d'ammoniac. On fait agir l'ammoniac en deux étapes, dans la première sous forme de gaz et dans la seconde sous forme d'une solution aqueuse chaude.

311799 (53). Fabrication de carbonate d'hydrazine. Une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine est extraite avec un solvant organique non miscible à l'eau et l'extrait est traité avec de l'anhydride carbonique.

Magnesium Elektron, Clifton Junction:

310819 (P 51) et **311801** (P 51). Préparation de fluozirconate de potassium à rapport moléculaire $\text{KF}:\text{ZrF}_2$ de 1 à 1,2. Dans le premier cas, on fait agir les uns sur les autres du fluorure de zirconium, un sel de potassium non fluoré, de l'acide fluorhydrique et un autre acide minéral, en des proportions choisies; dans le second cas, on fait agir sur un fluozirconate de potassium dans lequel ledit rapport est plus grand que 1,2, un acide minéral autre que l'acide fluorhydrique.

Bergwerksgesellschaft Hibernia, Wanne-Eickel:

311800 (P 52). Ozonisation de l'oxygène. On fait circuler le gaz oxygéné dans des canaux, avec inversion de sa direction d'écoulement et le soumet à l'action d'effluves électriques.

Österreichische Stickstoffwerke, Linz:

312172 (P 51). Préparation de composés métalliques par décomposition d'amalgames à l'aide d'un réactif gazeux. L'amalgame est soumis à l'action du réactif gazeux sous forme d'une fine dispersion, à une température inférieure à 100°C.

Buffalo Electro-Chemical, Buffalo:

312173 (53). Stabilisation de solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène par dispersion dans ces solutions d'étain métallique colloïdal.

Electric Furance Produits, Toronto:

312174 (P 52). Fabrication du carbure de calcium. Un mélange en fines particules d'oxyde de calcium et d'un agent réducteur carboné est chauffé, hors de contact avec l'air, à une température de 1800 à 1900°C, de façon que l'oxyde de calcium et l'agent réducteur réagissent sans liquéfaction.

Tannage

Böhme Fettchemie-Gesellschaft, Düsseldorf:

310834 (P 44). Tannage au chrome. On fait agir simultanément un tannant au chrome et un sulfonate d'alcool gras.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

310254 (P 51). Procédé de tannage. On utilise comme matières tannantes des sels amphotères de combinaisons aromatiques, qui renferment comme groupes cationiques des groupes amino et comme groupes anioniques des groupes hydroxyle phénoliques.

M. MARMER

Petrochemie als Grundlage der Kunststoffproduktion

Von Dr. A. V. BLOM, Locarno-Monti

Inhalt: 1. Problemstellung. 2. Erdölaufbereitung. 3. Methan. 4. Olefine. 5. Aromaten. 6. Petrochemische Zusammenhänge. 7. Wirtschaftliche Aspekte. 8. Zusammenfassung und Ausblick. 9. Übersichtstafel

I. Problemstellung

Wissenschaftliche Forschungsergebnisse, auf Produktionsvorgänge und Verfahrenstechnik angewandt, verwandelten in den letzten Jahrzehnten die chemische Technologie von Grund auf. Neue Gebiete entfalten sich, von denen wir hier als typisches Beispiel die Auswirkungen der Petrochemie auf die Kunststoffindustrie herausgreifen.

Unter dem Begriff «Petrochemie» verstehen wir die auf Nebenprodukte der Petroleumraffination als Rohstoffbasis gestützte Chemieproduktion. Im vergangenen Jahre erreichte sie ein Weltproduktionsvolumen von 16 Millionen Tonnen, wovon allerdings bloß 1,3 Millionen Tonnen auf Europa entfielen. Wir haben also viel aufzuholen!

Als Kunststoffe im weitesten Sinne des Wortes bezeichnet man Thermoplasten, härtbare Kunstharze, Synthetikgummi, Chemiefasern, Klebstoffe u. dgl. Hier beschränken wir uns auf makromolekulare, vollsynthetische Werkstoffe organisch-chemischer Natur. Ihre Produktion nimmt Jahr für Jahr zu, und es ist noch kein Ende dieser Tendenz abzusehen. Die unaufhaltsam fortschreitende Industrialisierung und die ständige Erhöhung des Lebensstandards einer wachsenden Bevölkerungsmenge schaffen fortlaufend zusätzlichen Bedarf und erschließen neue Anwendungsgebiete.

Für manchen Verwendungszweck haben die Kunststoffe begonnen Nichteisenmetalle zu ersetzen; innert vier Jahren haben sie ihre Konkurrenten überrundet. Ihr Produktionsvolumen ist doppelt so hoch. Beim Vergleich natürlicher Faserstoffe mit Chemiefasern fällt der Unterschied noch krasser aus. Die Produktionskapazität des Synthetikgummis hat diejenige von Naturkautschuk in manchen Ländern bald eingeholt.

Geht die Entwicklung im selben Tempo weiter, so wird das Rohstoffproblem bald akut. Schon heute haben Großprojekte der organisch-chemischen Kunststoffindustrie nur dann Aussicht auf Verwirklichung, wenn sie die Kohlenbasis nicht wesentlich stärker beanspruchen, oder aber man muß nach neuen Quellen für Ausgangsmaterialien Umschau halten.

In dieser heiklen Situation bringen neue Raffinationsmethoden der Erdölindustrie und die Erschließung ergiebiger Naturgasquellen eine fühlbare und zukunfts-trächtige Entlastung. Diese willkommene Ausweitung der Rohstoffbasis hat einen Umbruch eingeleitet, der in voller Entfaltung steht und mit dessen Auswirkungen wir uns hier befassen. Greifen wir aus dem umfangreichen Komplex der Vorgänge einige Probleme heraus, die den Chemiker besonders interessieren.

2. Die Erdölaufbereitung

Nach ihrer Zusammensetzung unterscheiden wir Erdöle von paraffinbasischem, naphthenbasischem, aromatisch-asphaltischem oder gemischtem Charakter. Die Aufarbeitungsmethoden richten sich sowohl nach der Ölqualität als nach der jeweiligen Marktlage für die Hauptprodukte. Gegenwärtig wird bevorzugt auf hochwertige Vergaserkraftstoffe hingearbeitet. Das braucht aber nicht immer so zu bleiben. Es zeichnen sich Möglichkeiten ab, daß in naher Zukunft Anforderungen der Petrochemie Umlagerungen im Produktionsprogramm veranlassen könnten. Wir werden darauf noch zurückkommen.

Die Ölreserven im Nahen Orient, auf die wir in Europa hauptsächlich angewiesen sind, schätzt man auf 80 Milliarden Barrel. Sie reichen also für petrochemische Zwecke auf unabschbare Zeit hinaus. Von der Welt-erzeugung des vergangenen Jahres an Rohöl im Umfange von 785 Millionen Tonnen stammten 152 Millionen aus dem Nahen Orient, und Westeuropa bezog davon 110 Millionen.

Aus dem Rohöl destilliert man zunächst bei Atmosphärendruck Benzin, Kerosin und Gasöl ab, was als *Topdestillation* bezeichnet wird. Gegenüber der fraktionierten Destillation, wie man sie im Laboratorium durchführt, hat sich in der Praxis die Methodik der fraktionierten Kondensation als wirtschaftlicher erwiesen und daher in den Raffinerien durchgesetzt. Sie besteht im Prinzip darin, das Rohöl in Röhrenöfen rasch so hoch zu erhitzen, bis die höchst siedenden Anteile sich verflüchtigen. Diese Temperatur liegt in der Regel um 300°C. Die entstandenen Dämpfe führt man in turmartige Kolonnen, die das Bild einer modernen Raffinerie kennzeichnen, in denen die Fraktionen sukzessive kondensiert und abgetrennt werden. Mit Hilfe elektronisch ge-

steuerter Instrumente kontrolliert und regelt man in der Topdestillation Temperaturen, Durchflüßmengen, Flüssigkeitspiegel und was sonst noch zur Betriebsführung erforderlich ist.

Die Fraktionen der Topdestillation besitzen in der Regel nicht marktfähige Qualitäten, müssen daher Veredlungsprozessen unterzogen werden. Dabei entstehen gasförmige Kohlenwasserstoffe durch Aufspaltung der kettenförmigen Moleküle. Man kann folgende drei Gruppen von Umwandlungsvorgängen unterscheiden:

- a) große Moleküle aufspalten,
- b) Verzweigungen an kettenförmigen Molekülen erzwingen,
- c) Ringschlüsse verwirklichen.

Häufig verlaufen bei thermisch und/oder katalytisch beschleunigten Prozessen Reaktionen aller drei Gruppen nebeneinander. Die abgespaltenen kleineren Moleküle bilden das Grundmaterial für die Petrochemie.

Rückstände der Topdestillation verarbeitet man auf Heizöl oder stellt durch Vakuumdestillation Schmieröle und Bitumen her. Neuerdings wandelt man sie bei günstiger Marktlage durch Hydrieren, Hydroformen oder katalytisches Kracken in hochwertige Vergaserkraftstoffe um, wobei petrochemisch nutzbare Spaltgase anfallen. Zur Aufarbeitung schwer trennbarer Gemische muß man manchmal zu azetropen oder extraktiven Destillationen Zuflucht nehmen.

Wie einstmalige Nebenprodukte der Kohlenaufbereitung immer wichtiger wurden und neue Bereiche der organisch-chemischen Industrie zur Blüte brachten (Teerfarben, Pharmazeutika, Insektizide), so setzt jetzt im Anschluß an die Erdölraffination eine Evolution ein, deren Auswirkungen noch gar nicht abzuschätzen sind. Aus allen Raffinationsnebenprodukten greifen wir diejenigen heraus, die für die Kunststoffindustrie als Rohstoffe wichtig geworden sind, und zwar

Paraffine: Methan,
Olefine: Äthylen, Propylen, Butylen,
Aromaten: Benzol, Xylole.

Früher schien die Umwandlung von Paraffinen kaum lohnend, da sie chemisch schwer angreifbar sind. Vor etwa dreißig Jahren begannen trotzdem unter der Leitung des amerikanischen Petroleuminstitutes systematische Studien über ihre spontane Oxydation. Man entwickelte Methoden, die inzwischen zur technischen Ausbeutung gelangten. Besonders die Verfahren zur partiellen Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von reinem Sauerstoff sind im Begriffe, allerhand Umwälzungen in der Chemieproduktion hervorzurufen. Eine beträchtliche Auswahl paraffinischer Kohlenwasserstoffe steht für Synthesen zur Verfügung, seitdem man durch Superfraktionierung mit hohem Rücklaufanteil Isobutan, Isopentan und höhere Isoparaffine herstellt. Wir beschränken uns hier auf das Methan.

3. Methan

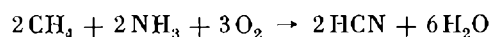
Aus Krackgasen und aus Naturgas steht dieser gesättigte Kohlenwasserstoff in fast unerschöpflichen Mengen zur Verfügung. Italien fördert jährlich $3\frac{1}{2}$ Milliarden m^3 Naturgas, wovon erst ein ganz geringer Prozentsatz petrochemisch ausgenützt wird. Primäre Ausgangsmaterialien für die Chemieproduktion aus Methan sind Kohlenoxyd, Acetylen und Wasserstoff.

Partielle Oxydation liefert bei $1500^\circ C$ innerhalb einer maximalen Kontaktdauer von einer Hundertstelsekunde ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, aus der Kohlenchemie als *Synthesegas* bekannt und in der chemischen Industrie verwendet. Es scheint, als ob das petrochemisch erzeugte Synthesegas in manchen Ländern Vorteile biete. Bereits stellt man Fabriktionen, die auch für die Kunststoffindustrie Bedeutung haben, darauf um. Zwei Druckverfahren, das eine von der *Shell Chemical Co.* entwickelt, das andere von der *Kellogg Co.*, will man demnächst mit der Abhitze von Atomreaktoren durchzuführen versuchen, damit die Petrochemie im Energiebezug von bisherigen Bezugsquellen unabhängig wird.

Seitdem die FISCHER-TROPSCH-Synthese sich auf Olefine ausdehnen ließ, kann der Oxo-Prozeß auf Erdölbasis gestellt werden. Die *Carbide & Carbon Chemicals Co.* fabrizierte im vergangenen Jahr über 25 000 Tonnen Oxo-Chemikalien. Demnächst wird die *Texas Eastman Co.* Decyl- und Neopentyl-Alkohol für hochwertige Weichmacher sowie Diöle für Polyurethane auf dieser Basis erzeugen.

Bei $1250^\circ C$ zerfällt Methan endotherm in *Acetylen* und Wasserstoff, womit die weitläufige und immer noch entwicklungsfähige Acetylenchemie eine erweiterte Rohstoffgrundlage erhält. Methyl-Methacrylate, Vinylchlorid, Vinylacetat und Vinylacetylen für Neopren erhalten dadurch eine breitere Rohstoffbasis.

Der anfallende Wasserstoff wird zum größten Teil in Ammoniak für die Landwirtschaft übergeführt. Aus Ammoniak und Kohlensäure erhält man Harnstoff, der mit Formaldehyd aus Synthesegas Harnstoffharze und Aminoplaste auf Grundlage der Petrochemie liefert. Bringt man Methan mit Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff zur Reaktion, so entsteht Cyanwasserstoff nach folgender Gleichung:



Addiert man diese Verbindung an Acetylen, so gelangt man zu dem immer wichtiger werdenden *Acrylnitril*. Für Synthesekautschuk, für Chemiefasern und neuerdings zur Veredlung von Baumwolle braucht man es in steigenden Mengen. Die Fasern nehmen etwa 65 %, der Nitrilkautschuk 17 %, Plaste 5 % und übrige Verwendungsweisen die restlichen 13 % des Acrylnitrils in Anspruch. Allerdings ist augenblicklich seine Produktionskapazität fast doppelt so groß wie die Nachfrage, und man muß die Verkaufspreise reduzieren, um die Be-

triebe in Gang zu halten. So wirkt sich die Petrochemie immerhin für den Endverbraucher günstig aus.

Ein amerikanisches Werk wird demnächst Butadien und Flugzeugkraftstoff aus Methan produzieren, damit es sich jederzeit der schwankenden Marktlage anpassen kann. Steigt die Nachfrage nach Synthetikgummi, so wird weniger Flugzeugkraftstoff hergestellt, und umgekehrt. Ähnliche Produktionskoppelungen treffen wir bei Olefinen und Aromaten an.

4. Olefine

Im Rohöl fehlen ungesättigte Kohlenwasserstoffe; sie entstehen erst im Laufe der Veredlungsprozesse in den Raffinerien. Vor etwa dreißig Jahren begann die *Shell Chemical Co.* mit der Ausarbeitung industriell durchführbarer Verfahren zur Verwertung der reaktionsfreudigen Olefine aus Krackgasen. Andere Firmen folgten auf diesem Wege und haben ebenfalls wichtige Fortschritte erzielt, wie in den folgenden Unterabschnitten gezeigt wird.

a) Äthylen

Über ein Dutzend Firmen stellen bereits Polyäthylen nach drei verschiedenen Verfahren her. Das *ICI*-Hochdruckverfahren steht in Konkurrenz mit den Niederdruckverfahren von *ZIEGLER* bzw. der *Phillips Chemical Co.* Immer neue Anwendungsgebiete erschließen sich diesem Kunststoff, dessen apolarer Charakter seine Verwendungsweise bedingt. Die französische Juteindustrie stellt sich jetzt auf dieses synthetische Material um. Ein stark verzweigtes Polymeres bewährt sich als Motorschmieröl unter extremen Beanspruchungen. Im Jahre 1950 produzierte die *Carbide & Carbon Chemical Co.* mehr Polyäthylen als alle anderen amerikanischen Produzenten zusammen; im kommenden Jahr wird diese Gesellschaft allein eine Kapazität von 113 000 tato zur Verfügung haben. Die Weltproduktion hat sich im Laufe der letzten Jahre verdoppelt und liegt gegenwärtig bei 300 000 tato. Eine interessante Kombination manifestiert sich in einem Konsortium der *Mannesmann AG* mit den *Farbwerken Hoechst AG* und der *Deutschen Erdöl AG*, das Polyäthylen sowohl aus Kokereigas als aus Erdölkrackgasen erzeugen will zur Großproduktion von Kunststoffröhren, die sich in korrosiven Böden besonders bewährten. Hier haben wir ein Musterbeispiel für das Zusammenwirken von Rohstoffproduzent, Chemiewerk mit Erfahrung in Kunststoffsynthesen und Hersteller von Gebrauchsgütern. Analoge Kombinationen gibt es in anderen Ländern.

Ein weites Anwendungsgebiet findet Äthylenoxyd, das entweder über Äthylenchlorhydrin oder neuerdings vorteilhafter durch direkte Oxydation hergestellt wird. Hydrieren führt zum Äthylenglykol, das für Polyester und demnächst in größter Menge für die Terylenfabrikation verbraucht wird. Aus dem Äthylenoxyd kann man auch Acrylnitril herstellen. Von örtlichen und wirtschaftlichen Bedingungen hängt es ab, wann dieser Weg

vorteilhafter ist als derjenige über Acetylen (siehe Abschnitt 3).

Durch Chlorieren von Äthylen gelangt man zum Dichloräthan, das unter Entzug von Chlorwasserstoff in Vinylchlorid übergeht. Auch hier kann manchmal der Weg über Acetylen wirtschaftlicher sein. Ein chloresulfoniertes Polyäthylen bringt der *Du Pont*-Konzern als kautschukähnliches Plastomeres mit besonderen Eigenschaften in den Handel.

Beim Alkylieren von Benzol mit Äthylen entsteht Äthylbenzol für die Fabrikation von Styrol. Dessen Weltproduktion hat die Grenze von einer halben Million tato überschritten und nimmt immer noch stark zu.

Aus Äthylen, Kohlenoxyd und Wasser synthetisiert man nach *REPPE* Propionsäure und daraus Vinylpropionat, dessen Polymeres zunehmende Beachtung findet.

b) Propylen

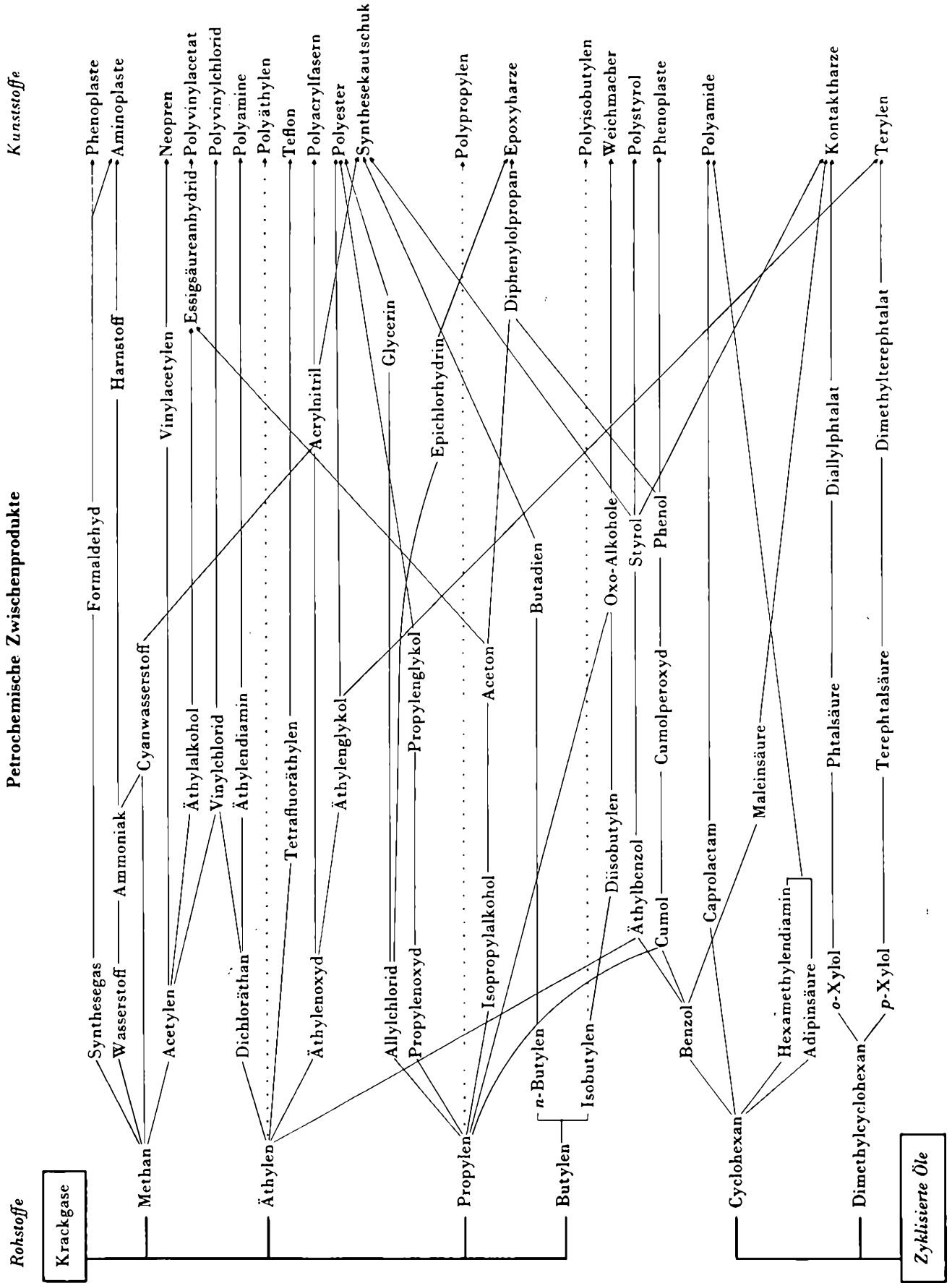
Von diesem Olefin verarbeitete man im vergangenen Jahr über 600 000 Tonnen. Ein beträchtlicher Teil wird in Isopropylalkohol übergeführt, der durch Dehydrieren Aceton liefert. Dieses Verfahren wird von der *Shell-St. Gobain S. A.* in der Nähe von Marseille und der *Shell Chemicals Ltd.* in England ausgebeutet. Auf Aceton stützen sich die Fabrikationen von Essigsäureanhydrid für die Acetatseide, von Diphenylolpropan für Epoxyharze und von Methyl-Methacrylaten. Im Oxo-Verfahren (siehe Abschnitt 3) wandelt man Propylen in Butyraldehyd um, der zur Herstellung von Sicherheitsglas-Zwischenschichten dient.

Die Chlorierung des Propylens bei sehr hohen Temperaturen erschloß der Petrochemie ganz neue Absatzgebiete. Zunächst bildet sich beim *Shell*-Verfahren Allylchlorid in guter Ausbeute. Aus dieser reaktionsfähigen Verbindung erhält man synthetisches Glycerin, das bereits von mehreren Fabriken auf diesem Wege fabriziert wird. Über Allylalkohol gelangt man zur Gruppe reaktionsfähiger Allylharze, von denen die ungesättigten Polyester der Kunststoffverarbeitung neue Wege eröffneten, indem die Kontaktharze bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Druckanwendung verformbar sind.

Propylen reagiert mit Benzol bei 260°C und einem Druck von 28 atü in Gegenwart von Phosphorsäure als Katalysator unter Bildung von Cumol. Dessen Peroxyd spaltet sich in Phenol und Aceton im Verhältnis von 50 : 40, ein weiterer Fall von Reaktionskopplung. Dieser Prozeß, von *Hercules Powder Co.* und *Distillers Co.* gemeinschaftlich zur technischen Reife entwickelt, wird bereits in mehreren Ländern industriell ausgenützt.

c) Butylen

Aus diesem Olefin, wie übrigens auch aus dem Butan, erhält man Butadien je nach Umständen wirtschaftlicher als aus Acetylen. Da auch die beiden anderen hauptsächlichsten Komponenten synthetischer Elastomeren, Styrol und Acrylnitril, aus Raffineriegasen herstellbar



sind, mag an dieser Stelle ein Überblick über die Kautschukindustrie nützlich sein.

Der Weltverbrauch von *Kautschuk* liegt gegenwärtig bei 3,34 Millionen jato, wovon bereits mehr als ein Drittel auf synthetischem Wege gedeckt wird. Im europäischen Wirtschaftsraum entstehen demnächst weitere Synthesewerke. Diese Expansion ist aber nur auf petrochemischer Grundlage denkbar.

Während in den USA eine Erzeugungskapazität von 100 000 jato Synthesekautschuk für ein einzelnes Werk wirtschaftlich erscheint, dürfte für Europa etwa die Hälfte dieses Wertes zutreffen. In England ist ein Werk für 50 000 jato geplant, das aus einer *Esso*-Raffinerie Butan und von *Monsanto* Styrol bezieht. Das *Buna-Werk Hüls* wird 54 000 jato Kapazität aufweisen, Butan von verschiedenen Raffinerien und Styrol von den *Chemischen Werken Hüls AG* beziehen. In Frankreich entsteht ein neues Werk für die Fabrikation von Butylkautschuk bei Le Havre mit einer Jahresproduktion von 30 000 Tonnen. Italien stützt seinen Produktionsausbau auf das Naturgas der Poebene. Rußland will umfangreiche Werke für Synthesekautschuk errichten, um von Naturkautschuk völlig unabhängig zu werden. Eine interessante Erscheinung, die ein grelles Licht auf die wirtschaftlichen Umwälzungen infolge petrochemischer Expansion wirft, sei noch erwähnt. Die *N. V. Verenigde Deli Maatschappij*, ein niederländischer Kautschukplantagenkonzern, versucht eines der größten amerikanischen Synthesekautschukwerke aufzukaufen, um seinen Absatzmarkt nicht zu verlieren. Schließlich sei noch erwähnt, daß die *Phillips Petroleum Co.* ein reaktionsfähiges Polybutadien herausgebracht hat, das zur Modifikation und Veredelung von Lackharzen dient.

5. Aromaten

Aus geeigneten Rohölen erhält man durch extraktive Destillation oder auch durch katalytische Umformung zyklische Verbindungen. Das Catarolverfahren liefert ein Gemisch von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die *Carbon & Carbide Chemicals Co.* hat eine *BERGIUS*-Anlage zur Produktion von Aromaten in Betrieb genommen. Diese Erweiterung der Rohstoffgrundlage ist dringend notwendig geworden, denn auf Kohlenbasis hätten die gewaltigen Mengen Benzol und Xylol für den geplanten Ausbau der Kunststoffindustrie (z. B. Phenoplaste, Synthesekautschuk und Terylen) nicht beigebracht werden können.

Methylcyclopentan und Cyclohexan geben bei der Deshydroisomerisierung bzw. Deshydrogenisierung Benzol. Aus Dimethylcyclohexan entstehen die drei Xylole. Die Orthoverbindung geht in die Fabrikation der Phtalsäure für die Alkyde; die Paraverbindung dient zur Herstellung des Terephtalsäureesters, der, mit Äthylenglycol (siehe Abschnitt 4a) kondensiert, Terylen ergibt. Cyclohexan geht bei der Oxydation mit Stickstoffoxyd in Adipinsäure über. Da das Hexamethylen-diamin sich auf

dasselbe Ausgangsmaterial stützt, läßt sich die Nylonfabrikation vollständig auf petrochemischer Grundlage aufbauen.

6. Petrochemische Zusammenhänge

Fassen wir die in den Abschnitten 3 bis 5 erörterten Vorgänge zusammen, so läßt sich eine Übersichtstafel erstellen, wie auf Seite 108 gezeigt wird. Fast alle wichtigen Kunststoffe sind demnach aus Erdöl als Rohstoffquelle herstellbar. Häufig sind Zwischenprodukte oder Monomere wahlweise aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen zugänglich, was die Industrie elastisch und anpassungsfähig an Schwankungen in der Marktlage oder an Umstellungen in der Technik macht.

Aus der Tafel ergeben sich ferner Möglichkeiten, Kunststoffe oder Monomere auf die eine oder andere Zwischenproduktgruppe zu stützen. So läßt sich beispielsweise Acrylnitril aus Acetylen, Cyanwasserstoff und Synthesegas aufbauen; liegt für ein Werk aber das Äthylen als Ausgangsmaterial besonders günstig, so erhält man über Äthylenoxyd das Monomere. Vinylchlorid kann sowohl aus Acetylen als auch aus Dichloräthan hergestellt werden.

Reaktionskoppelungen, auf die wir bereits in den Abschnitten 3 und 4 hinwiesen, finden sich bei Phenoplasten und Epoxyharzen, die Propylen und Cyclohexan als Ausgangsmaterial benötigen. Das Terylen stützt sich auf Äthylen und Dimethylcyclohexan. Derartige Abhängigkeiten verschiedener Fabrikationsprozesse voneinander führt zwangsläufig zur Verflechtung chemischer Werke. Oft kann eine Fabrik bloß die eine Komponente in der geforderten Reinheit wirtschaftlich herstellen und muß eine andere dazukaufen. Da ist es logisch, wenn manchmal die beiden Lieferwerke sich organisch zusammenschließen, um den Markt richtig bedienen zu können.

Oft drängt sich eine Verflechtung in dem Sinne auf, daß eine Erdölgesellschaft zur rationellen Verwertung ihrer Raffineriegase mit einem chemischen Werk zusammenarbeitet, das bereits technisch durchgearbeitete Verfahren zur Herstellung hochwertiger Fertigprodukte besitzt. So vereinigte sich die Raffinerie *Shell-Berre* mit dem Chemiekonzern *St-Gobain*; die Raffinerie von *Mède* hat die Phenolproduktion mit der *Société Rhône-Poulenc* zusammen aufgenommen; *Péchiney* und *Kuhlmann* fabrizieren Polyäthylen neuerdings nicht mehr aus Kokereiabgasen, sondern aus Raffineriegasen der *British Petroleum Co.* Die *Badische Anilin- & Sodafabrik* wird aus Krackgasen der *Shell AG* 10 000 jato Polyäthylen und 12 000 jato Äthylbenzol produzieren, eine Betriebskoppelung besonderer Art. In Italien entwickelt der *Montecatini*-Konzern zusammen mit amerikanischen Erdölgesellschaften petrochemische Verfahren, die demnächst in die Praxis eingeführt werden sollen.

Gelegentlich geht die Entwicklung auch so, daß sich ein Chemiewerk eigene Raffinerieanlagen zulegt, um bestehende Betriebe von der Kohlenbasis auf Erdölbasis

umzustellen. Das ist beispielsweise der Fall bei der *Imperial Chemical Industries Ltd.* und bei den *Farbwerken Hoechst*. Umgekehrt nehmen Erdölgesellschaften selber die Fabrikation von Petrochemikalien auf, wie etwa die *Shell Chemicals Co.* zu den bisherigen chemischen Werken die *Petrochemicals Co. Ltd.* übernommen hat, zur Versorgung des englischen Marktes mit Chemikalien aus eigenen Raffineriegasen. Auch in Pernis werden an die große niederländische Raffinerie immer neue petrochemische Werke angegliedert.

Bisher ist Rohöl auf eine maximale Ausbeute an Kraftstoffen hin raffiniert worden. Bald war es Autbenzin von hoher Oktanzahl, bald Flugzeugkraftstoff, dann Dieselmotorkraftstoffe, auf die vorzugsweise hingearbeitet wurde. Besondere Raffinationsmethoden mußten entwickelt werden, damit den Anforderungen der Praxis entsprochen werden konnte. Seitdem die Petrochemie ihren Siegeslauf angetreten hat, gewinnen Olefine und Aromaten immer größere Bedeutung. Bereits macht sich die Tendenz bemerkbar, Raffinationsmethoden zu modifizieren oder neuartige Prozesse auszuarbeiten, die eine maximale Ausbeute an diesen Erdölwertstoffen liefern. Als Beispiel sei der Hochster «Koker» angeführt, der Rohöl oder Fraktionierückstände so krackt, daß die Ausbeute an wertvollen Olefinen möglichst groß wird; zurzeit soll sie bei 41 % liegen. Es ist weitgehend eine Frage der Kapitalbeschaffung, in welchem Tempo Rohstoffumstellungen in der chemischen Industrie möglich sind. Wir müssen daher auch die volkswirtschaftliche Seite dieses Problemkomplexes betrachten.

7. Wirtschaftliche Aspekte

Die Weltproduktion synthetischer organischer Werkstoffe liegt bei 2 ½ Millionen Tonnen, wovon zurzeit etwa die Hälfte auf petrochemischer Grundlage erzeugt werden. Im europäischen Wirtschaftsraum selber wird etwa ein Drittel der Weltproduktion fabriziert; die größten Produzenten waren im Jahre 1954

| | |
|---------------------------|-----------|
| Westdeutschland | 338 000 t |
| Großbritannien | 250 000 t |
| Frankreich | 78 000 t |
| Italien | 57 000 t |

Großbritannien, Frankreich und Italien besitzen gegenwärtig ein Raffineriepotential von mehr als 22 Millionen jato und können daher ihre Kunststoffproduktion weitgehend mit Erdöl als Rohstoffbasis betreiben. Mit etwa der Hälfte dieses Potentials folgen Westdeutschland und die Niederlande. Die übrigen europäischen Staaten werden Mühe haben, sich aktiv in diese Entwicklung einzuschalten.

Die Petrochemie zielt nicht darauf, Kohlenwertstoffe zu verdrängen. Ihre Bedeutung liegt darin, bereits eingeführten Fabrikationsprozessen eine breitere Rohstoffgrundlage zu bieten und neue Großprojekte, die man

bisher aus Sorge vor Engpässen zurückgestellt hatte, ihrer Verwirklichung näherzubringen.

In jedem Lande stellt sich zwischen Kohlenbasis und Erdölbasis ein anderes Gleichgewicht ein. Von merkantilen und politischen Erwägungen hängt es jeweils ab, ob eine bestehende Großproduktion auf eine andere Rohstoffgrundlage umgestellt werden soll. Aus betriebstechnischen und wirtschaftlichen Gründen ist man gezwungen, möglichst große Raffinerieinheiten aufzustellen, was gewaltige Investitionskosten verschlingt. Erst von einem gewissen Umsatzvolumen an gewinnt die Erdölaufbereitung den unerläßlichen Spielraum und die notwendige Anpassungsfähigkeit zur reibungslosen Befriedigung des oft unerwartet rasch wechselnden Bedarfes an bestimmten Produkten. Eine moderne Raffinerie verarbeitet innert zwei Tagen die Ladung eines großen Tankers. Bei diesem Fabrikationstempo können keinerlei Nebenprodukte ungenützt aufgestapelt werden.

Die Umwandlung von Raffineriegasen in Kunststoffe hat eine rund fünfzigfache Wertsteigerung zur Folge; bei Chemiefasern liegt diese Quote sogar doppelt so hoch. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn die Petroleumindustrie sich lebhaft für dieses Gebiet interessiert und gewaltige Mittel für die Erstellung petrochemischer Werke investiert. Die bereits erwähnte Angliederung von Chemiebetrieben und die Verflechtung mit Chemiekonzernen im internationalen Ausmaße sind von diesem Gesichtspunkte aus zu verstehen.

Diese Evolution – es ist zum mindesten verfrüht, von einer zweiten technischen Revolution zu sprechen – bewirkt auch eine Verschiebung des Standortes von Raffinationsanlagen. Ursprünglich wurden sie nahe bei den Erdölfeldern errichtet, um die Transportkosten auf ein Minimum herabzudrücken. Mit der rapide ansteigenden Motorisierung stieg der Bedarf an hochwertigen Vergaserkraftstoffen dermaßen an, daß jedes größere Industrieland bestrebt war, eine Raffination nahe bei Einfuhrhäfen für Rohöl aufzustellen. So entstanden Zentren der Raffination in Lavéra bei Marseille, in Pernis bei Rotterdam, bei Hamburg usw. Diese Entwicklung wurde aus politischen Gründen beschleunigt; man erinnere sich an den Streit um Abadan und seine Auswirkungen.

Seitdem jedes Land mit hinreichend großem Raffineriepotential petrochemische Produktionen aufziehen kann, ändert sich die wirtschaftliche Situation. Die Raffinerien beginnen von den Petrolhäfen aus ins Innere des Kontinents vorzurücken, soweit sie schiffbare Flüsse oder Rohrleitungen für die Zufuhr von Rohöl zur Verfügung haben. Sie siedeln sich dort an, wo eine hochentwickelte Chemieproduktion zur Konsolidierung ihrer Rohstoffbasis teilweise oder vollständig von der Kohle auf Erdöl umstellt.

Auch natürlich vorkommende Rohstoffe der organisch-chemischen Technologie ersetzt in steigendem Maße die Petrochemie. Eine Aufgabe der Kunststoffe beruht ja gerade darauf, Werkstoffe und Gebrauchsgegenstände

unabhängig von ortsgebundenen Ausgangsmaterialien zu erzeugen. Großproduktionen werden dadurch wesentlich vereinfacht, die Produktivität der Fabriken gesteigert und die Qualitäten ausgeglichen. Sobald die Produktionskapazität von Synthetikgummi groß genug ist, werden Plantagen für andere Kulturpflanzen frei; dasselbe gilt für Baumwollplantagen im Zeitpunkt, da Chemiefasern billiger, besser und in hinreichender Menge herstellbar sind. Die Vermehrung landwirtschaftlich nutzbarer Anbauflächen stellt ja ohnehin ein weltwirtschaftliches Grundproblem dar, weil die Bevölkerungszahl rasch zunimmt.

Die ständig weiter vordringende Mechanisierung und Automatisierung petrochemischer Betriebe muß aufmerksam verfolgt werden. Wir stehen offensichtlich am Beginn einer neuen Stufe der technischen Entwicklung. Es würde zu weit führen, hier das Problem der *Automation* ausführlich zu behandeln. Nur einige Bemerkungen darüber seien angebracht, soweit sie jeden Betriebschemiker interessieren. Zwei Gruppen von Geräten zur automatischen Betriebsführung kann man unterscheiden: Muskelkraft ersparende verwendet man bei mechanisierten Operationen am laufenden Band, bei Abfüllmaschinen, Verlademechanismen und ähnlichen Vorrichtungen, wie sie etwa bei der Fabrikation von Massenartikeln aus Kunststoffen nützlich sein können. Die andere Gruppe ersetzt bis zu einem gewissen Grade Nervenkraft und Gehirntätigkeit. Sie ist für die chemische Industrie von Bedeutung und besteht aus elektronischen Kontrollinstrumenten von Dioden bis zu Transistoren, piezo-elektrischen Meßgeräten, photosensitiven Vorrichtungen, Fernsteuerungen mit Servomotoren und Verstärkerrohren, elektronischen Selbstkontrollgeräten und Geigerzählern für Kontrollfunktionen mit radioaktiven Isotopen.

Gelegentlich werden Befürchtungen laut, die automatisierte Betriebsführung könnte gefährliche Arbeitslosigkeit zur Folge haben. Man darf aber die gegenwärtige Situation nicht direkt in Parallele setzen zu derjenigen im Zeitalter der industriellen Revolution. Heute kennen wir die soziologischen Konsequenzen derartiger Umwälzungen in der Technik und können rechtzeitig vorsorgen. Die Arbeiterschaft wird durch die *Automation* entlastet und zu hochwertigen Leistungen angespornt. Ansprüche an Geschicklichkeit und Verantwortungsbewußtsein steigen. Bei erhöhter Produktivität und verbesserter Rentabilität können auch höhere Löhne gewährt werden. Der Lebensstandard wird gehoben – und das sollte ja auch das Ziel der Technik sein.

In der Erdölindustrie brachte die *Automation* gewaltige Fortschritte. Die laufende Produktion so enormer Mengen standardisierter Produkte wäre mit der erreichten Präzision ohne vollautomatische Kontrollen und Steuerungen undurchführbar. Raffinationsprozesse und petrochemische Verfahren eignen sich, weil sie kontinuierlich im gasförmigen oder flüssigen Zustande verlaufen, besonders gut für automatisierte Betriebsmetho-

den. Man mußte bei diesen neu auftauchenden Industriezweigen nicht mühsam alte, eingefahrene Prozesse umstellen und modernisieren, sondern konnte von Grund auf Neues schaffen und die letzten wissenschaftlichen und technischen Errungenschaften voll ausnützen. Heute gilt diese Industrie als Muster für ältere Betriebe.

Allerdings verfügt die Erdölindustrie über gewaltige Kapitalien, die zum Aufbau vollautomatischer Betriebe erforderlich sind. Man rechnet in den USA mit einem jährlichen Aufwand von etwa einer Milliarde Dollar zur Anschaffung der modernsten Steuerungs- und Kontrollautomaten, damit man den erwarteten Produktionsanstieg überhaupt bewältigen kann.

In der Kunststoffindustrie zeichnet sich eine Produktionssteigerung ab, die eine breitere Rohstoffgrundlage und eine hochentwickelte Fertigungstechnik dringend verlangt. Denken wir nur an die sprunghafte Zunahme des Textilverbrauches in den letzten zweihundert Jahren. Noch kurz vor der technischen Ära, die mit der Einführung der Dampfmaschine einsetzte, besaß höchstens ein Mensch unter tausend ein Paar Strümpfe; heute findet man bei uns kaum mehr einen einzigen Menschen ohne diesen Luxus. Das ist nur möglich, weil die Chemiefasern inzwischen erfunden worden sind.

Da das Schicksal der Kunststoffchemie mit der Petrochemie eng verknüpft und verbunden ist, erweisen sich Fortschritte der einen Industriegruppe auch für die andere als fruchtbar. Daher greift die *Automation*, nachdem sie sich in der Erdölchemie so glänzend bewährt hat, unweigerlich auch auf die Kunststoffindustrie über. Bereits stehen raffiniert ausgeklügelte Kontroll- und Steuerungsmechanismen für die rasche Abwicklung von Massenproduktionen genormter Konsumgüter zur Verfügung. Dieser Entwicklungsprozeß ist nicht mehr aufzuhalten und drückt der anbrechenden Epoche ihren Stempel auf.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Wir behandelten die mit der Entfaltung der Petrochemie auftauchenden Probleme der organisch-chemischen Technologie und ihre volkswirtschaftlichen Aspekte in der Absicht, für die Beurteilung der gegenwärtigen Lage auf dem Kunststoffgebiet die richtige Perspektive zu finden. Das lebhafteste Bedürfnis, die Rohstoffbasis für die Produktion hochmolekularer Werkstoffe erheblich auszuweiten, wurde begründet. Die in lebhafter Entwicklung befindliche Petrochemie erweist sich zu diesem Zweck als vorzüglich geeignet.

An einigen Beispielen wurde gezeigt, wie Fabrikationsprozesse miteinander gekoppelt werden und schließlich internationale Verflechtungen zwischen Rohstofflieferanten, Zwischenproduktfabrikanten und Kunststoffproduzenten zustande kommen, die den Ausbau der Forschung und den industriellen Fortschritt wirksam zu fördern vermögen.

Schließlich beleuchteten wir die gesteigerte Dynamik der technischen Evolution infolge zunehmender Auto-

matisierung mancher Betriebe. Neue Forschungsergebnisse lassen sich dadurch rascher in die Praxis umsetzen; die Produktivität pro Arbeitsstunde erfährt eine beträchtliche Steigerung; die Industrie wird unabhängiger von Störungen auf dem Arbeitsmarkt; die Präzision der Endprodukte wird verbessert unter gleichzeitiger Verminderung des Ausschusses.

Wir stehen also zweifellos an einem Wendepunkt der Technik. Das Trio Kunststoffindustrie, Petrochemie und Automation steht im Brennpunkt der Umwälzung und verdient daher besondere Beachtung. Mit ORTEGA Y GASSET können wir sagen: «Der Mensch gestaltet durch die Technik die Welt um, und er muß sich dieser umgestalteten Welt anpassen.»

Kariesprophylaxe auf chemischer Grundlage*

Von Prof. Dr. E. OTT, Stuttgart

Darüber, daß die Zahnkaries eine Mangelkrankheit ist, besteht heute kein Zweifel. Aber darüber, welches der Mangelstoff ist: «Vitamin oder Fluor», besteht keineswegs Einigkeit.

Die weitüberwiegende Mehrheit der maßgeblichen Forscher sucht heute die Zahnkaries durch Zuführung von Fluor einzudämmen. Es muß aber betont werden, daß Mangel an Fluor in der Ernährung keinesfalls die eigentliche Ursache für die Entstehung der Zahnkaries ist, sondern C-Avitaminose. Es liegt aber hier der bei Avitaminosen seltene Fall vor, daß eine wenigstens teilweise erfolgreiche Bekämpfung einer Krankheit bis zu einem gewissen Grade auch ohne völlige Behebung der Grundursache, der Folgen eines zeitweisen Mangels an Vitamin C, möglich ist, da man den Zahnschmelz durch Zufuhr von Fluorverbindungen härten kann, womit gegenüber dem Angriff der Karies größere Widerstandskraft erzielt werden kann.

Der Skorbut ist die schon am längsten als Avitaminose erkannte Krankheit. Seit Jahrhunderten weiß man, daß der Skorbut zuerst an den Zähnen und dem Zahnfleisch erkennbar wird und daß er stets verheerende Zahnkaries zur Folge hat. Es ist daher kein Wunder, daß schon unmittelbar vor der Isolierung des Vitamins C durch SZENT-GYÖRCYI im Jahr 1928 zahlreiche Naturforscher Versuchsreihen an Schulkindern unternahmen, die Zahnkaries anfänglich mit Citrusfrüchten und, nach den Synthesen der Ascorbinsäure, mit dieser zu bekämpfen. Ich habe da in erster Linie den Chicago Dental Research Club zu nennen, der zuerst solche Versuchsreihen von M. T. HANKE aus dem Jahr 1934 veröffentlichte¹. Es ergab sich, daß bei Tagesdosen von 250 mg Ascorbinsäure 50% der sonst kariesanfälligen Kindern frei von Karies blieben.

Einen weiteren, sehr wichtigen Serienversuch über die Verhütung der Zahnkaries in der Schwangerschaft und Stillzeit hat 1937 der Zürcher Frauenarzt Dr. A. BUCHER in der *Münchener Medizinischen Wochen-*

*zeitschrift*² veröffentlicht. Bei allen seinen 25 Patientinnen wurde das Vitamin-C-Manko zu Beginn der Schwangerschaft behoben und bis zum Ende der Stillzeit soviel Vitamin C gegeben, daß die Ausscheidung im Urin niemals aussetzte. BUCHER konnte alle 25 Patientinnen völlig kariesfrei halten.

Es ist diesem äußerst exakt arbeitenden Arzt und Forscher aber nicht bewußt geworden, daß er damit auch der kommenden Generation seiner Patientinnen die Grundlage für ein völlig kariesfreies Gebiß geschaffen hat. Diese Erkenntnis konnte nur durch Experimentieren im Mikrokosmos einer kinderreichen Familie gewonnen werden³. Meine Beobachtungsreihe begann gleichzeitig mit der BUCHERS im Jahr 1936 und hat zu folgendem Ergebnis geführt: Jede C-Avitaminose oder auch nur Hypovitaminose, womit man die noch schwerer diagnostizierbaren Skorbutfälle als die «MÖLLER-BARLOWSche Krankheit» bezeichnet, erzeugt auch bei Kindern, die sie neun Monate vor der Geburt mit der Mutter durchmachen, die *Disposition* zur Zahnkaries, der zwei Jahr später der Ausbruch der Karies folgt. Die erworbene Disposition ist nicht mehr reversibel. Bei Erkennung der Hypovitaminose einsetzende regelmäßige Zufuhr von Ascorbinsäure vermag den Ausbruch der Karies nicht mehr völlig zu verhindern.

Diese Feststellung erklärt völlig das an 264 Schulkindern von HANKE erhaltene Ergebnis, da die Mehrzahl der Kinder eben die Disposition bereits erworben hatte. Die Bekämpfung der alleinigen Ursache der Karies durch Erwerbung der Disposition muß eben *ab statu nascendi*, d. h. bereits neun Monate vor der Geburt, ihren Anfang nehmen und darf zu keiner Zeit des Lebens aus-

² A. BUCHER, *Die Verhütung der Zahnkaries in der Schwangerschaft und Stillzeit*, in *Münch. med. Wschr.* 1937, 734.

³ E. OTT, *Über die Ursachen und die wirksame Bekämpfung der Disposition zur Zahnkaries*, Stuttgart 1949, Selbstverlag; *Die Erwerbung der Disposition zur Zahnkaries eine Folge einer C-Avitaminose*, in *Verh. Schweiz. Naturf. Ges.*, Davos 1950, S. 197; *Die Zahnkaries - eine Mangelkrankheit*, in *Chemiker-Ztg.* 76 (1952) 343, Verlag Dr. Alfred Hüthig, Heidelberg; *Organische Fluorverbindungen zur Kariesprophylaxe*, Vortrag auf der 2. Jahresversammlung der Europäischen Arbeitsgemeinschaft für Fluorforschung und Kariesprophylaxe in Genf, in *Schweiz. Mschr. Zahnheilkde.* 65 (1955) 780; *Karies und Vitamine*, in *Zahnärztl. Welt* 11 (1956) 4/94.

* Vortrag, gehalten an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 26. Februar 1956 in Neuenburg.

¹ M. T. HANKE, *Diet and Dental Health*, Chicago 1934, The University of Chicago Press.

gesetzt werden, da die Disposition auch im späteren Leben stets durch C-Hypovitaminosen erworben wird.

Der nur teilweise Erfolg der Versuchsreihen des Chicago Dental Research Clubs hat aber zur Folge gehabt, daß man sich in den sehr praktisch eingestellten USA unter Ausschüttung des Kindes mit dem Bade völlig der Trinkwasserfluorierung⁴ zugewandt hat, mit der man sich auf Grund von Statistiken bessere Erfolge verspricht als mit der Behebung des Grundübel der Erwerbung der Disposition. Wer wie ich versucht hat, jede C-Hypovitaminose bei seinen Kindern zu verhindern und sie absolut vor und nach der Geburt auszuschließen, wird die Erfahrung machen, daß das sehr schwierig ist. Eine der Hauptursachen dafür liegt in dem mengenmäßig sehr großen und dabei wechselnden Bedarf an Vitamin C, der um ein Vielfaches größer ist als bei allen anderen Vitaminen. HANKE hatte z. B. bei 50 mg pro Tag keinerlei Wirkung feststellen können, sondern erst bei 250 bis 300 mg.

Diese Erfahrung hat mich veranlaßt, mich in den Kreis der Forscher einzureihen, die versuchen, die Zahnkaries nicht nur mit der Bekämpfung ihrer eigentlichen Ursache, des Skorbut, in seinen nur durch die Gegenprobe mit Ascorbinsäure oder durch tägliche Urinkontrolle sicher nachweisbaren abgeschwächten Formen von Hypovitaminosen einzudämmen, sondern durch Einverleibung von Fluorverbindungen den Zahnschmelz zu härten. Ich bekenne mich dabei wieder zu den *outsiders*, die nicht die Trinkwasserfluorierung, sondern andere Methoden der Einverleibung von Fluorverbindungen für zweckmäßiger halten. Unter diesen, deren es nur hier in der Schweiz welche gibt, nenne ich den Frauenarzt Dr. WESPI⁵ am Kantonsspital in Aarau, der Fluornatrium mit dem Kochsalz einverleibt, und den Arzt Dr. ZIEGLER⁶ in Winterthur, der Fluornatrium mit der Milch zuführt. Meine Versuche unterscheiden sich jedoch von denen der genannten, indem sie die Anwendung von organisch gebundenem Fluor verfolgen.

Zu den Nahrungsmitteln, die zur Einverleibung organisch gebundenen Fluors in erster Linie zu nennen sind, gehören die Ester und die Fette, deren Fluor-Fettsäuren leicht synthetisch aufzubauen sind. Ich habe aus ihnen Fette hergestellt, und mein Stuttgarter Freund Dr. H. J. SCHMIDT, der als Zahnarzt auch hier in der Schweiz durch sein Eintreten für Kariesprophylaxe durch Fluor bekanntgeworden ist, hat durch gemeinsame Versuche an weißen Ratten den Nachweis erbracht, daß durch

Fluorfette zugeführtes Fluor in organischer Bindung sehr bald im Schmelz der Versuchstiere nachweisbar ist (Analysen Professor KNAPPWOST, Tübingen). SCHMIDT hat durch Mikroschliffe an Vorderzähnen von Ratten, die mit Fluorfett gefüttert waren, den Nachweis erbracht,

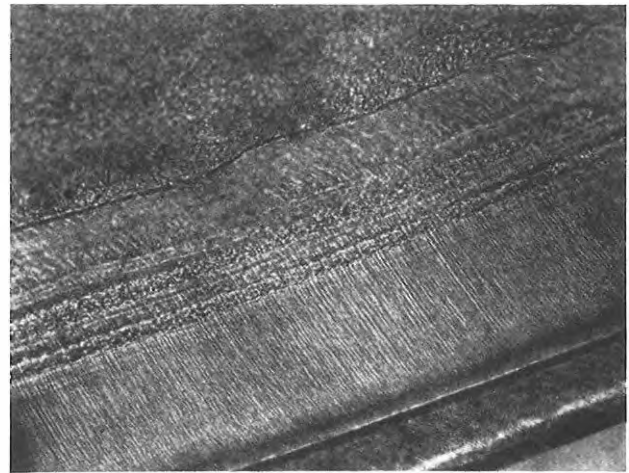


Abb. 1. Aufnahme eines unteren Rattenschneidezahns, erstes Drittel. Starke Verkalkungsstörungen sind wellenförmig angelagert mit Körnelung in der Matrix. Nach Fütterung mit Fluornatrium oder Fluorcalcium. Längsschliff ungefärbt in Alkohol. Aufnahme von Dr. Dr. H. J. SCHMIDT, Stuttgart, mit Busch-Methapot, Mikrotelar F 10,5. Objektiv 45 fach mit Gelscheibe

daß bei dieser Form der Fluorcinverleibung keine Verkalkungsstörungen auftreten, die stets bei der Anwendung *anorganisch* gebundenen Fluors beobachtet worden sind (vgl. Mikrophotographien).

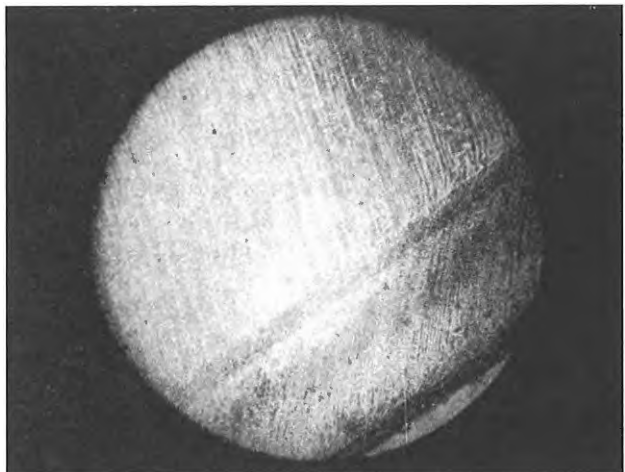


Abb. 2. Aufnahme eines unteren Rattenschneidezahns, zweites Drittel, Schmelzschicht, Schmelzdentinzone und Dentinschicht. Nach sechswöchiger Fütterung mit Fluorfett, pro Tag 1 mg Fluor. Das Zahngewebe zeigt keine Verkalkungsstörungen, sondern hat eine regelmäßige und gute Struktur. Aufnahme von Dr. Dr. H. J. SCHMIDT mit Zeiß-Mikroskop

⁴ Gute Übersichten zum Fluorproblem gibt die im Februar 1951 von der American Dental Association herausgegebene Broschüre *Fluoridation in the Prevention of Dental Caries* und das vom Generalsekretär der Europäischen Arbeitsgemeinschaft für Fluorforschung und Kariesprophylaxe, Dr. Dr. H. J. SCHMIDT, in Buchform veröffentlichte Werk *Karies-Prophylaxe durch Fluor-Therapie?*, das auch eine vollständige Übersicht über das Schrifttum gibt.

⁵ H. J. WESPI, *Fluor-Jodsalz zur Kropf- und Kariesbekämpfung*, in *Schweiz. med. Wschr.* 30 (1954) 885.

⁶ EUGEN ZIEGLER, *Untersuchungen über die Fluorierung der Milch zur Cariesprophylaxe*, in *Mitt. Naturwiss. Ges. Winterthur*, Heft 28 (1956).

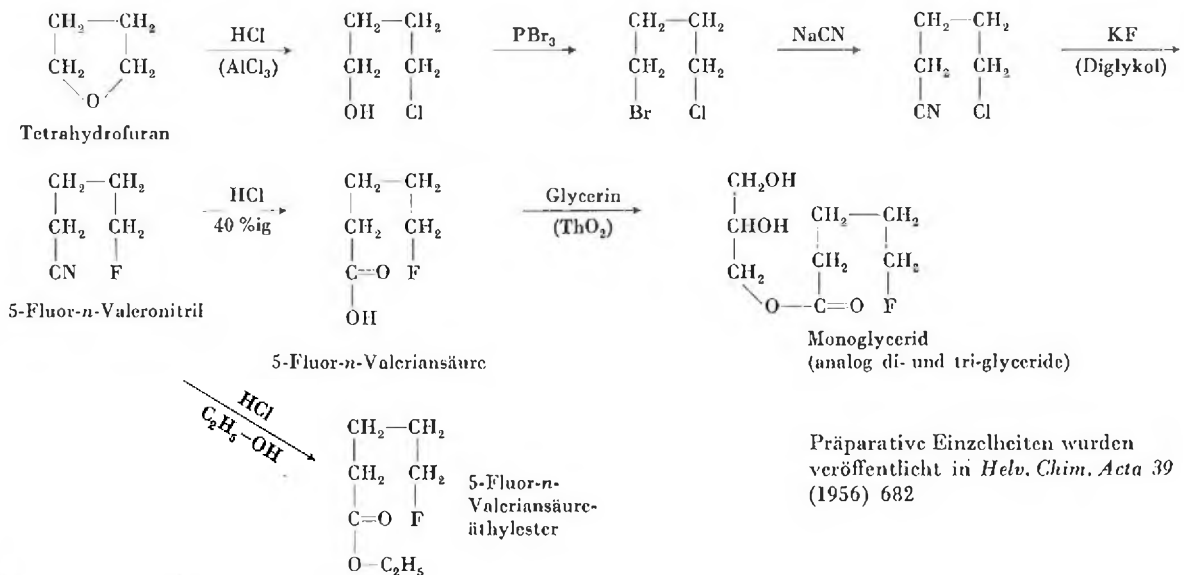
Unter den Forschern, die sich wie ich für Fluorfettsäuren interessieren, habe ich den englischen Chemiker

SAUNDERS⁷ und seine Mitarbeiter und den amerikanischen Pharmakologen A. KANDEL⁸ zu nennen, die eine sehr wichtige pharmakologische Gesetzmäßigkeit bei Fluorfettsäuren erkannt haben, die uns Chemiker an das bekannte Alternieren der Schmelzpunkte bei Fettsäuren mit geradzahligem und ungeradzahligem Kohlenstoffzahl erinnert.

Schon lange ist die außerordentlich große Toxizität der Fluoressigsäure bekannt. Die genannten Forscher haben nachgewiesen, daß auch höhere Fluorfettsäuren, die das Fluoratom im Abstand 4, 6, 8, 10 usw. von der Carboxylgruppe tragen, giftig sind. Sie sind aber völlig untoxisch, wenn das Fluoratom in der Stellung 3, 5, 7 usw. steht. Das wird dadurch erklärt, daß die β -Oxydation nach F. KNOOP nur bei Abbau geradzahlig substituierter Fluorfettsäuren zur Fluoressigsäure führt.

Da die von SAUNDERS angegebenen Wege zur Synthese von Fluorfettsäuren für eine Herstellung in großtechnischem Maßstab nicht durchführbar sind und außerdem völlig reine Präparate nicht auf diesem Wege hergestellt werden können, will ich die bequeme Synthese der 5-Fluor-Valeriansäure und der daraus herstellbaren Fette beschreiben, die völlig ungiftig sind.

Die Synthese, die mein Mitarbeiter Dr. PILLER⁹ als Doktorarbeit ausgearbeitet hat, nimmt folgenden Weg:



Präparative Einzelheiten wurden veröffentlicht in *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 682

Das Problem der Erwerbung der Disposition zur Zahnkaries durch C-Hypovitaminosen wird dadurch kompliziert, daß etwa 1–2% aller Menschen bis etwa

⁷ B. C. SAUNDERS und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc.* 1949, 1471.

⁸ A. KANDEL und M. B. CHEMOWETH, *J. Pharmacol. Exper. Therap.* 104 (1952) 234–52, Ref. *Chem. Zbl.* 1952, 6394.

⁹ GEORG PILLER, Dissertation, Technische Hochschule, Stuttgart 1954.

zum sechzigsten Lebensjahr völlig ohne ihr Zutun frei von der Zahnkaries bleiben. Zur Erklärung dieser sicher erwiesenen Tatsache erscheint die Arbeitshypothese vertretbar, daß diese wenigen Menschen wie die allermeisten Tiere mit Ausnahme der Affen, Meerschweinchen und Rehe die Fähigkeit besitzen, im eigenen Organismus die Ascorbinsäure aufbauen zu können, wodurch diese nicht mehr Vitamin-, sondern Hormoncharakter erhält.

Mit dem Nachlassen der normalen Drüsenfunktionen im Alter geht dann, parallel mit den bekannten Ausfallerscheinungen infolge abnehmender Hormonproduktion bei anderen Hormonen, auch die Fähigkeit der Produktion ausreichender Mengen von Ascorbinsäure im eigenen Organismus verloren. Es setzt dann im siebten Jahrzehnt der Ausbruch der Zahnkaries über das ganze Gebiß mit einer Heftigkeit und Schlagartigkeit ein, wie ich sie nur bei Kindern im dritten Lebensjahr beobachtet habe, die mit ihrer Mutter während der Schwangerschaft und Stillzeit eine C-Avitaminose durchgemacht haben. Auch in diesen Fällen dürfte sich die Erwerbung der Disposition zur Zahnkaries mit Sicherheit vermeiden lassen, wenn vom sechsten Jahrzehnt an jeder Mangel an Vitamin C durch Zufuhr von 200 bis 300 mg Ascorbinsäure pro Tag mit Sicherheit ausgeschaltet wird.

Zusammenfassung

Es gibt somit zwei Möglichkeiten der Kariesprophylaxe auf chemischer Grundlage:

1. Vermeidung der Erwerbung der Disposition zur Zahnkaries durch Fernhaltung jeder C-Hypovitaminose *ab statu nascendi*, d. h. neun Monate vor der Geburt, bis zum Lebensende.

2. Behandlung der nach Erwerbung der Disposition entstandenen Zahnkaries durch Schmelzhärtung mit Fluorverbindungen. Neben der Trinkwasserfluorierung und der wesentlich einfacher durchführbaren Zuführung anorganisch gebundenen Fluors in Tablettenform oder in Kochsalz oder Milch erscheint die Anwendung der Ester und Fette ungiftiger Fluorfettsäuren dabei insofern als Fortschritt, als die bei der Zuführung anorganisch gebundenen Fluors stets auftretenden Verkalkungserscheinungen bei der Resorption organisch gebundenen Fluors nicht auftreten.

Die Behandlung mit Fluorverbindungen ist nur bei Kindern bis zu fünfzehn Jahren erfolgversprechend.

Neben diesen auf Dauer berechneten Verfahren kommt die Touchierung der von der Karies befallenen oder bedrohten Zähne durch mehrfache Pinselung mit einer Fluornatriumlösung von 2% vielfach in Anwendung, die aber nach einem bis zwei Jahren immer wiederholt werden muß.

Wir dürfen hoffen, daß der zielbewußte Ausbau der beiden Möglichkeiten zu einer wirksamen Eindämmung der Zahnkaries führen wird.

Chronique Chronik Cronaca

Eidgenössische Technische Hochschule. An der Abteilung für Chemie der ETH haben sich als Privatdozenten habilitiert: Dr. PIERRE JORDAN, Mitarbeiter am Physikalischen Institut, für das Gebiet der Anwendung radioaktiver Isotopen in der Chemie, sowie Frau Dr. ing. habil. EMMA MARIA ONITSCH-MODL für das Gebiet der Pulvermetallurgie.

Universität Lausanne. Der Staatsrat des Kantons Waadt hat Herrn Dr. VUAGNAT von der Universität Genf zum außerordentlichen Professor für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie an die Universität Lausanne berufen. Professor VUAGNAT ist Nachfolger von Professor L. DEVERIN, der wegen Erreichung der Altersgrenze zurücktritt.

Ciba AG, Basel. Dr. MAX STAEHELIN ist als Präsident des Verwaltungsrates, dem er weiterhin angehören wird, zurück-

getreten. Der Verwaltungsrat ernannte zum neuen Präsidenten Herrn Dr. R. KÄPPELI und zu einem weiteren Vizepräsidenten Dr. h. c. A. WILHELM, beide Delegierte des Verwaltungsrates. – Aus dem Verwaltungsrat ist Dr. h. c. A. GUGELMANN (Langenthal) zurückgetreten. Die Generalversammlung wählte neu in den Verwaltungsrat: alt Bundesrichter PLINIO BOLLA (Moreote), Dr. S. SCHWEIZER (Arlesheim), Generaldirektor des Schweizerischen Bankvereins, und Architekt H. R. SUTER, Basel.

Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen (SVCC). Der SVCC hielt am 22. März 1956 seine Generalversammlung unter dem Präsidium von Dr. W. ERNST in Kempten ab. Sie stand unter dem Motto: Zusammenhänge zwischen Kautschuk- und Textilindustrie. Als neues Vorstandsmitglied wurde Prof. Dr. H. HOPFF (Zürich) gewählt.

Informations Informationen Notizie

Chemische Gesellschaft Basel (Präsident: Direktor Dr. J. RENZ, Sandoz AG, Basel). Vortragsprogramm für das Sommersemester 1956: 16. Mai: Prof. Dr. F. SANGER (University of Cambridge), The Chemistry of Insulin. – 17. Mai: Prof. Dr. A. BENDICH (Sloan-Kettering Institute for Cancer Research, Cornell University, New York), Some Aspects of the Chemotherapy of Cancer. – 31. Mai: Prof. Dr. Cl. SCHÖPF (Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt), Die Überführung von *N*-Piperidein in racemisches Lupinin und racemisches α -Isosparteïn sowie in Nebenalkaloide der *Lobelia inflata*. – 2. Juni: Prof. Dr. M. BRENNER (Universität Basel), Ein neues Prinzip zum Aufbau von Peptidketten (Sitzung in Straßburg, gemeinsam mit der Section de Strasbourg de la Société Chimique de France). – 14. Juni: Dr. H. ISLICKER (Universität Bern), Zur Chemie der Abwehrstoffe im Blut. – 28. Juni: Prof. Dr. H. J. EMELÉUS (University of Cambridge), Some Recent Work on Organometallic Compounds Containing Fluorocarbon Radicals. – 12. Juli: Prof. Sir A. R. TODD (University of Cambridge), Thema noch offen.

Chemische Gesellschaft Zürich. Ergänzung des Vortragsprogramms (vgl. *Chimia* 10 [1956] 91). Das Thema des Vortrages am 30. Mai 1956 von Prof. Dr. Cl. SCHÖPF (Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt) lautet: Die Überführung von *N*-Piperidein in racemisches Lupinin und racemisches α -Isosparteïn sowie in Nebenalkaloide der *Lobelia inflata*.

Fortbildungskurs über Wasserbeschaffung und -aufbereitung (vgl. *Chimia* 10 [1956] 91). Der von der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der ETH in Zürich (EAWAG) organisierte Kurs findet vom 1. bis 11. Oktober 1956 statt. Der Kurs wird in drei

Teilen durchgeführt. Im ersten Teil (1. bis 6. 10.) werden in 24 Vorträgen von in- und ausländischen Fachleuten aktuelle Aufgaben und Fortschritte auf den Gebieten der Wasserversorgung und der Reinigung häuslicher und industrieller Abwässer behandelt (mit Demonstrationen und Diskussionen). Im zweiten Teil (8. und 9. 10., und eventuell 10. 10.) finden Exkursionen zur Besichtigung von Kläranlagen, Industrieanlagen und Wasserwerken statt. Im dritten Teil (10. und 11. 10.) werden praktische Übungen für eine chemische und eine biologische Gruppe durchgeführt. In der Gruppe Chemie wird die Methodik der Wasseruntersuchung geübt. Kursbeiträge: 1. Teil Fr. 120.–; 2. Teil Fr. 30.–; 3. Teil Fr. 50.–. Es besteht die Möglichkeit, auch nur an einzelnen Tagen teilzunehmen. Provisorische Anmeldungen bis am 31. Mai 1956 an EAWAG, Physikstraße 5, Zürich 7/44, wo auch das Kursprogramm erhältlich ist.

Weltkraftkonferenz. Die fünfte Weltkraftkonferenz findet vom 17. bis 23. Juni 1956 in Wien statt. Das allgemeine Thema lautet: Die Energiequellen der Welt und ihre Bedeutung im Wandel der technischen und wirtschaftlichen Entwicklung. In fünf Abteilungen werden etwa 300 Berichte behandelt über: Stand und Entwicklung der Energiewirtschaft der einzelnen Länder, Veredlung von Brennstoffen, Ausnützung primärer Energiequellen, Abwasser- und Abgasreinigung in der Energiewirtschaft, internationale energiewirtschaftliche Zusammenarbeit. Neben 18 technischen Sitzungen finden zahlreiche Exkursionen statt. Teilnehmerbeitrag: 1200 Schilling. Sekretariat des Schweizerischen Nationalkomitees der Weltkraftkonferenz: Lausanne, 45, avenue de la Gare.

Battelle Memorial Institute. Die technischen Informationen über Forschungsarbeiten bei Battelle wurden bisher von der

Vaz Dias Agency in Amsterdam vermittelt. Die Battelle-Organisation in Europa, mit Laboratorien in Frankfurt und Genf und Büros in London, Madrid, Mailand und Paris, hat jetzt einen eigenen Informationsdienst eingerichtet, der über die Ergebnisse der Forschungsarbeiten bei Battelle berichten wird.

Die Tagung der Nobelpreisträger in Lindau wird als 2. Tagung der Physiker vom 24. bis 29. Juni 1956 durchgeführt.

Sommerkurs: Die Universität Cambridge (England) führt vom 18. bis 25. August 1956 Sommerkurse durch über: «The Application of Spectroscopy to Chemical Problems» und «Intermolecular Forces and the Properties of Fluids». Anmeldeformulare können bezogen werden von: The Secretary of the Summer School, Department of Physical Chemistry, Free School Lane, Cambridge.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Generalversammlung 1956

Die Generalversammlung wird am Samstag, den 23. Juni 1956, in Zürich stattfinden. Vormittags sind Vorträge der Herren Professoren Dr. F. LEUTHARDT (Zürich), Dr. M. VISCONTINI (Zürich) und Dr. H. AEBI (Bern) über *Biologische Oxydation* vorgesehen.

Präsidentialbericht 1955

Mit der *Generalversammlung* vom 4. Juni 1955 im Institut für anorganische Chemie der Universität Bern, für deren geschäftlichen Teil auf das in *Chimia* 9 (1955) 162 publizierte Protokoll verwiesen sei, verband sich eine von rund siebenzig Mitgliedern besuchte Tagung über «*Angewandte Isotopenforschung*». Es referierten die Herren Prof. Dr. F. G. HOUTERMANS, Direktor des Physikalischen Institutes, über «Anwendung der Radioaktivität auf Probleme der Geologie und der Erdgeschichte, Erforschung der kosmischen Strahlung»; PD Dr. W. BUSER, Dozent für analytische Chemie und Radiochemie am Anorganisch-chemischen Institut, über «Ionen- und Isotopenaustausch sowie Isotopenanreicherung in festen Stoffen, Anwendung der Radioaktivität auf chemische Probleme»; PD Dr. W. MINDER, Leiter des Radium-Institutes am Inselspital, Dozent für Radiologie, über «Grundlagen der Strahlenanwendung, Anwendung von Isotopen auf biologischem Wege». – Die vorerwähnten Referate gaben zugleich Gelegenheit zu einer instruktiven Besichtigung von Laboratorien und Apparaturen im Physikalischen Institut, im Institut für Anorganische Chemie und im Betatron- und Isotopeninstitut des Inselspitals, welche im Dienste der angewandten Isotopenforschung stehen.

Anlässlich der *Hundertjahrfeier der ETH* wurde der Jubilarin eine Gratulationsurkunde des Schweizerischen Chemiker-Verbandes mit folgendem Wortlaut überreicht:

«Der Eidgenössischen Technischen Hochschule als Mitträgerin an der Verantwortung für die Zukunft der Menschheit unseren Dank für ihre 100jährige erfolgreiche Vergangenheit. Schweizerischer Chemiker-Verband.»

Da die vom SChV geplante Herbsttagung mit der ETH-Feier zeitlich kollidiert wäre und unsere Mitglieder in diesem Jahre durch Kongresse aller Art – nicht zuletzt durch den Internationalen Kongress für reine und angewandte Chemie, welcher im Juli 1955 in Zürich stattgefunden hatte – besonders stark beansprucht waren, wurde sie für diesmal fallengelassen. Der Vorstand hat sich in diesem Zusammenhang mit dem Gedanken befaßt, neben Tagungen, wie sie in den letzten Jahren vom SChV mit Erfolg durchgeführt werden konnten, auch eigentliche *Fortbildungskurse* auf speziellen Fachgebieten mit praktischen Übungen zu organisieren, *Exkursionen* in der chemischen Industrie des In- und Auslandes in Betracht zu ziehen und *Diskussionsabende* zwischen Chemiestudierenden und Chemikern aus der Industrie zu veranstalten; die Vorbereitungen für solche Diskussionsabende waren im Berichtsjahr schon recht weit gediehen, so daß wir in absehbarer Zeit mit einer Verwirklichung dieser Idee, welche auch von der Industrie begrüßt wurde, glauben rechnen zu dürfen.

Sitzungen: Der Vorstand hat im Berichtsjahr vier Sitzungen abgehalten. Hiervon abgesehen, wurden die Mitglieder des Vorstandes durch Zirkularschreiben, Korrespondenzen und Telephone auf dem laufenden gehalten, und es fanden auf diesem Wege auch interne Meinungs austausche statt. Präsident und Vizepräsident sowie weitere Mitglieder des Vorstandes waren überdies durch Teilnahme an Sitzungen der Schweizerischen Chemiker-Kammer und an Veranstaltungen anderer Organisationen engagiert. Die Verwaltungskommission der *Chimia* hielt zwei Sitzungen ab. An Stelle des aus dieser Kommission zurückgetretenen Präsidenten des SChV wurde Herr HEINZ SAUERLÄNDER als neues Kommissionsmitglied gewählt. Die mit Amtsantritt auf 1. Januar 1956 notwendig gewordene Wahl eines neuen Redaktors der *Chimia* erforderte keine Sitzung der Redaktionskommission, weil deren Mitglieder dem Wahlvorschlag des Vorstandes auf dem Zirkulationswege einstimmig zustimmten und eine Sitzung erst für Anfang 1956 wünschten.

Standesfragen: Im Zusammenhang mit der für den 1. Januar 1956 vorgesehenen Inkraftsetzung des neuen *Patentgesetzes* wurde dem SChV Gelegenheit geboten, zu einem Vorentwurf für eine *Vollziehungsverordnung* Stellung zu nehmen. Nach Konsultation der Herren Dr. E. AMMANN und Dr. O. KAISER, welche schon bei der Vorbereitung des Gesetzes dem SChV ihre wertvolle Mitarbeit zur Verfügung gestellt hatten, wurden die Wünsche des SChV zu der vorerwähnten Vollziehungsverordnung dem Eidgenössischen Amt für geistiges Eigentum in einer Eingabe unterbreitet; sie sind beim nachfolgenden Erlaß der Vollziehungsverordnung durch den Bundesrat fast durchwegs berücksichtigt worden. – Im weiteren wurde beschlossen, zur besseren Behandlung standespolitischer Probleme und als Beilage zur *Chimia* unter dem Titel *Der Schweizer Chemiker* ein internes Mitteilungsblatt des SChV zu schaffen und vorläufig in zwangloser Folge erscheinen zu lassen. Diese Beilage erschien im Berichtsjahr vorerst dreimal, nämlich im Juli, September und Dezember. Diese redaktionelle Arbeit liegt Herrn DÜNKELBERG ausgezeichnet.

Internationale Zusammenarbeit: Im Rahmen der Achema XI fand in der Zeit vom 14. bis 21. Mai 1955 ein Kongress der *Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen* in Frankfurt am Main statt, an welchem der SChV durch Präsident, Vizepräsident, Redaktor der *Chimia* und durch Herrn Dir. H. HAUSER offiziell vertreten war. Die Mitglieder des SChV wurden zu dieser Veranstaltung gleichfalls eingeladen. Anlässlich dieses Kongresses wurde den Gründerverbänden, zu denen auch der SChV gehört, an einer ersten Vorstandssitzung der Föderation am 17. Mai 1955 je eine Gründerurkunde überreicht, das künftige Tätigkeitsprogramm sowie die möglicherweise später in Frage kommende Gründung einer Internationalen Organisation für Chemie-Ingenieur-Wesen diskutiert und schließlich die Gründung einer *Europäischen Föderation für Korrosion* angeregt und bereits am 19. Mai 1955 vollzogen. Der Vorstand des SChV hat noch im Berichtsjahr nach reiflicher Überlegung den Beitritt unseres Verbandes zu dieser neuen Organisation erklärt in der Erwägung, daß ein gewisser Kreis unserer Mitglieder auch an diesen speziellen Fragen prak-

tisch interessiert ist und die Zusammenarbeit mit Fachleuten anderer Länder für sie von Interesse und Nutzen sein könnte. – Im weiteren wurde dem SChV anlässlich der Frankfurter Tagung die Ehre zuteil, sich im Ehrenkomitee der Achema XI vertreten zu lassen, zwei Plenarvorträge zu präsidieren und im *Achema-Jahrbuch 1953/55* mit einem Geleitwort zu signieren. Der Bedeutung der Europäischen Zusammenarbeit auf dem Gebiet der chemischen Technik in der Europäischen Föderation für Ingenieur-Chemie-Wesen und der Mitarbeit der drei schweizerischen Verbände (Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein und Schweizerischer Chemiker-Verband) in dieser Organisation wurde seitens des SChV auch in einem Einführungswort zur 7. Auflage des vom Verlag für Wirtschafts-literatur GmbH herausgegebenen Werkes *Die Chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte* gedacht.

Mitgliederstatistik 1955

| | |
|--|------|
| Mitgliederbestand am 1. Januar 1955 | 1056 |
| Mutationen 1955: | |
| Eintritte | 50 |
| Austritte | 30 |
| Ausschlüsse | 7 |
| Gestorben | 7 |
| Reinzuwachs | 6 |
| Mitgliederbestand am 31. Dezember 1955 | 1062 |

Im Berichtsjahr hatten wir leider den Hinschied folgender Mitglieder zu beklagen:

Dr. G. O. BAERLOCHER, Lausanne
 A. BENTELI, Chemiker, Bern
 E. HAFNER, dipl. Chem., Attisholz, Mitglied der Schweizerischen Chemiker-Kammer
 Dr. PAUL LANZ, Basel, ehemaliges Vorstandsmitglied des SChV
 Dr. K. REYLE, Neuallschwil
 E. SCHEIDEGGER, Chemiker, Riedholz/Weiheren
 Dr. E. SCHERR, Zürich

Das Interesse, welches die Drucklegung unseres Mitgliederverzeichnis im Jahre 1954 bei den Mitgliedern gefunden hatte, veranlaßte den Vorstand des SChV, die Frage eines Neudruckes zu prüfen. Es wurde beschlossen, das Mitgliederverzeichnis vorläufig in einem dreijährigen Turnus im Druck erscheinen zu lassen, das nächstmal also im Jahre 1957.

Die Herausgabe unserer Zeitschrift wurde im Berichtsjahr durch großzügige Zuwendungen der Firmen Ciba, Sandoz, Geigy und Mosse gefördert.

Am Ende meiner Amtsperiode angelangt, ist es mir ein Bedürfnis, vor allem meinen Kollegen des Vorstandes sowie Herrn Rechtsanwalt DÜNKELEBERG für ihre Mitarbeit zu danken. Unsere Freundschaft hat die Arbeit wesentlich erleichtert. Im Februar 1956 trafen wir uns, zusammen mit unseren Gemahlinnen, zu einer Besichtigung der Fabrik Maggi in Kempttal. Während der Vorstand seine Traktanden erledigte, besichtigten die Damen das Schloß Kyburg und die Reinhart-Galerie in Winterthur.

Auch von anderer Seite wurde meine Aufgabe erleichtert: durch die Mitglieder der Kammer, durch die beiden Redaktoren der *Chimia*, durch die Firmen Sauerländer und Mosse, nicht zuletzt durch die beiden Sekretärinnen der Geschäftsstelle. Allen danke ich für ihre Hilfe!

Dr. E. ZIEGLER, Präsident

Rapport du Président de la Chambre suisse des Chimistes 1955

Au cours de l'année 1955, la Chambre suisse des Chimistes a été réunie deux fois en assemblée plénière; son «Bureau» a tenu également deux séances.

En vue de diminuer les dérangements et les frais nous avons fait usage de circulaires pour informer les membres de la Chambre ou solliciter leurs avis.

Il va de soi que toutes les décisions ont été prises lors des assemblées plénières du 29 janvier et du 3 décembre 1955.

Concernant le «Registre suisse des Chimistes», le 12 janvier, une nouvelle entrevue avec les délégués de l'E. P. F., de l'Université de Genève et des principales Industries de Bâle, entrevue très cordiale et objective, a montré qu'il était impossible de concilier les desiderata de nos chimistes techniciens avec les exigences des Hautes Ecoles et de l'industrie. En conséquence, pour ne pas risquer de gâter les excellentes relations nouées avec ces institutions, la Chambre suisse des Chimistes a décidé, lors de son assemblée plénière du 29 janvier, de proposer à la prochaine Assemblée générale de l'Association suisse des Chimistes de renoncer au Registre suisse des Chimistes sous sa forme actuelle.

L'Assemblée générale de l'A. S. C., du 4 juin 1955, acceptant cette proposition, a décidé de renoncer au Registre suisse des Chimistes, sous sa forme actuelle, tout en réservant la possibilité de reprendre une telle étude, plus tard, le cas échéant.

Le «Bureau» de la Chambre a été chargé de liquider cette question, ce qui a été fait en collaboration avec notre Geschäftsstelle et notre trésorier.

Le «Bureau» examinant alors les questions dont l'étude pouvait s'avérer utile pour l'ensemble de notre profession a suggéré aux membres de la Chambre, par voie de circulaires, de s'atteler au problème très actuel du développement, en nombre et surtout *en qualité*, des chimistes en tenant compte des besoins actuels et futurs des industries (Nachwuchsproblem der Chemiker). Avec quelques indications variées, les membres ont engagé le «Bureau» à examiner la question de plus près en vue de pouvoir présenter des propositions précises à la prochaine réunion plénière de la Chambre.

Entretiens parus dans la presse bâloise un remarquable article du Dr WILHELM, président de la Société suisse des Industries chimiques, relevant l'importance très grande de ce problème.

Vers la même époque, notre Geschäftsstelle a reçu de la part du «Schweizerischer Verband für Berufsberatung» un projet de *notice professionnelle d'orientation* (Berufskarte) pour la branche chimique. Ce projet a été multigraphié et transmis, pour avis, à tous les membres de la chambre.

Dans sa séance plénière du 3 décembre 1955, la Chambre suisse des Chimistes, à l'unanimité des membres présents, a décidé:

1° de s'atteler progressivement à l'étude du problème du développement des chimistes (Nachwuchsproblem) en qualité surtout, en commençant par un commentaire au sujet de la «notice professionnelle d'orientation» pour la branche chimique (Berufskarte) du «Schweizerischer Verband für Berufsberatung», en vue de compléter cette notice en tenant compte des avis émis par les membres de la Chambre.

L'élaboration d'une brochure plus complète est envisagée pour plus tard; sans oublier toutes les autres questions susceptibles de favoriser l'essor de notre discipline et de ses membres.

2° de charger le «Bureau» des études préalables, générales et particulières et notamment de reprendre contact avec les délégués des Hautes Ecoles et de l'industrie pour examiner avec eux quels sont les sujets les plus pressants à aborder, en premier, sur le plan du vaste problème, qui non seulement préoccupe tous les responsables de notre branche, mais qui surtout conditionnera, tôt ou tard, l'avenir de la chimie et des chimistes en Suisse comme ailleurs.

Le «Bureau» va se mettre de suite à cette tâche; il tiendra les membres au courant et, comme d'habitude, toutes les décisions seront prises par l'assemblée plénière de la Chambre.

Toutes suggestions de nos membres seront toujours accueillies avec reconnaissance.

En terminant ce rapport qu'il me soit permis d'exprimer ma vive gratitude au Dr E. ZIEGLER, président de notre Association, au Professeur R. SIGNER et à M. W. E. EDINGER, présidents des Commissions professionnelles pour Chimistes universitaires et techniciens, pour leur dévouement et leur constant appui. Tous mes remerciements vont aussi à M. E. A. DÜNKELBERG pour son utile collaboration et ses précieux conseils.

Je tiens enfin à dire également toute ma reconnaissance à tous les membres de la Chambre suisse des Chimistes et du Comité de l'A. S. C. pour leur compréhension et leur soutien efficace.

Dr A. FERRERO, président

Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1955

| Statistik: | Stellenvermittlung | |
|--|--------------------|----|
| Bestand der Stellensuchenden am 1. Januar 1955 | | 75 |
| Zuwachs 1955 | | 9 |
| Abgänge 1955: | | |
| in Stellung | 10 | |
| abgemeldet | 1 | |
| abgereist | 5 | |
| gestorben | 1 | 17 |
| Reinabnahme | | 8 |
| Bestand am 31. Dezember 1955 | | 67 |

Anfragen, welche nicht zu einer formellen Anmeldung führten, sind in dieser Statistik wiederum nicht berücksichtigt. Es gelangten insgesamt 18 Stellenbulletins mit 148 Stellenausschreibungen zum Versand an die bei der Stellenvermittlung eingeschriebenen Chemiker.

Arbeitsmarktlage: Die Nachfrage nach Chemikern ist auch im Berichtsjahr augenfällig größer geblieben als das Angebot freier Arbeitskräfte. Die jungen Chemiker wurden ihren Professoren nach Beendigung ihres Studiums und teilweise noch vor Beendigung desselben sozusagen aus der Hand gerissen, und die Anfangssaläre für die in die Praxis übertretende Generation junger Chemiker haben sich infolge dieser Entwicklung überraschend verbessert. Bei den Chemikern, welche im Berichtsjahr bei unserer Stellenvermittlung eingeschrieben waren, handelte es sich daher, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht um arbeitslose Chemiker, sondern um solche, welche sich durch einen Stellenwechsel zu verbessern suchten. Trotz dieser für den Chemiker im allgemeinen günstigen Arbeitsmarktlage haben sich die Schwierigkeiten, «ältere Jahrgänge» neu zu placieren, kaum vermindert, ja die Placierungsschwierigkeiten beginnen nach unseren Beobachtungen bereits mit der Überschreitung des 40. Altersjahres. Wir werden uns bei anderer Gelegenheit mit diesem Problem näher befassen, welches sich auch in anderen Berufen bemerkbar gemacht hat.

Weitere Tätigkeit der Geschäftsstelle

Zu Anfang und gegen Ende des Berichtsjahres wurden erneut Mitgliederwerbungen durchgeführt; es konnten hierbei nicht nur Chemiker, sondern auch einige Industriefirmen als neue Mitglieder gewonnen werden.

Gleichfalls gegen Ende des Jahres wurde eine in Zusammenarbeit mit der Verwaltungskommission *Chimia* sorgfältig vorbereitete Aboartenwerbung in Gang gesetzt, welche sich über die Monate November und Dezember 1955 sowie über den Januar 1956 erstreckte und einer verstärkten Verbreitung unserer Fachzeitschrift in allen Industriezweigen unseres Landes gewidmet war, welche Chemiker beschäftigen.

Als neue Aufgabe hatte die Geschäftsstelle sodann die Vorbereitung der Herausgabe des internen Mitteilungsblattes des SChV *Der Schweizer Chemiker* und dessen Redaktion zu übernehmen.

Neben der Besorgung administrativer Arbeiten und der Erledigung zahlreicher bei ihm einlaufender Korrespondenzen und Telephone aller Art stand der Leiter der Geschäftsstelle den Mitgliedern des Vorstandes, der Schweizerischen Chemiker-Kammer und der Verwaltungskommission *Chimia* wie bisher bei der Vorbereitung, Koordinierung und Durchführung ihrer Arbeit zur Seite. Einem offenkundig vorhandenen Bedürfnis entsprechend, wurde der Auskunftsdienst der Geschäftsstelle für die Mitglieder des SChV in beruflichen Fragen aller Art, wie Arbeitsmarktlage, Stellenwechsel, Fragen des Anstellungsverhältnisses usw. (jedoch mit Ausschluss chemischer Fachfragen) erweitert und von den Mitgliedern auch in steigendem Maße benützt.

E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt

Bericht über die *Chimia* im Jahre 1955

Im Berichtsjahr erschien der neunte Band unserer Verbandszeitschrift in kaum verändertem Umfang (308 Seiten). Der Jahrgang enthält unter anderem den vollen Wortlaut der Referate, welche die Herren Professoren Dr. H. DEUEL (ETH, Zürich) und Dr. W. BUSER (Universität Bern), sowie Herr PD Dr. G. BRUNISHOLZ (Universität Lausanne) und Herr Dr. H. HOEK (Basel) im Rahmen einer vom SChV veranstalteten Tagung im Herbst 1954 in Lausanne vortrugen. Die vier Vorträge konnten im Januar 1956 dank dem Entgegenkommen der Firma Sauerländer in Aarau als Monographie herausgebracht werden. Zur Mustermesse gab die Schriftleitung der *Chimia* keine Sondernummer heraus, dagegen widmete sie bei Anlaß des hundertjährigen Bestehens der Eidgenössischen Technischen Hochschule der Jubilarin ihr Oktoberheft, in welchem vier namhafte Chemiker Beiträge aus ihren Arbeitsgebieten beisteuerten.

Der Charakter der Zeitschrift wurde in unveränderter Form beibehalten. Bei der Auswahl der Arbeiten wurde wiederum den Übersichtsreferaten der Vorzug gegeben.

Die Redaktionskommission bedauert den Austritt ihres langjährigen Mitarbeiters, Herrn Dr. O. KAISER (Basel). Die Kommission konnte im Berichtsjahr erfreulicherweise drei neue Mitglieder in ihren Kreis aufnehmen, nämlich die Herren Professoren Dr. E. BRANDENBERGER (Zürich), Dr. G. SCHWARZENBACH (Zürich) und Dr. R. SIGNER (Bern).

Wegen starker beruflicher Inanspruchnahme mußte der Unterzeichnete am Ende des Berichtsjahres von seinem Amt als Redaktor der *Chimia* zurücktreten. Es ist ihm eine besondere Freude, die Nachfolgerschaft der in ihr zehntes Jahr eintretenden *Chimia* Herrn Professor Dr. W. BUSER (Bern) anzuvertrauen. Möge es ihm gelingen, die Zeitschrift in den kommenden Jahren erfolgreich auszubauen.

Allen Mitarbeitern der *Chimia* sei der aufrichtige Dank für ihre Unterstützung bei der Herausgabe des Verbandsorganes ausgesprochen. Besonderer Dank gebührt wiederum den Herren HEINZ SAUERLÄNDER und A. STEINMANN (H. R. Sauerländer & Co., Aarau), die entscheidend an der Gestaltung der Zeitschrift beitrugen, außerdem den zahlreichen Autoren und Berichterstatlern für ihre wertvollen Beiträge. Dr. H. AMMANN

Europäische Föderation für Korrosion

Auf ein diesbezügliches Ansuchen des Vorstandes des SChV hin hat sich Herr Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Bern, Freiestraße 3, freundlicherweise bereit erklärt, als Delegierter des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in der Europäischen Föderation für Korrosion zu wirken.

Neue Mitglieder

Cuenat Jules Dr., Mittlerestraße 145, Basel
Hüsler Wolf-Achim, dipl. Chem., Mühleweg 4, Luterbach

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

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von H. ULICH und W. JOST. 8., ergänzte Auflage. XVI + 349 Seiten. Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955. Gebunden DM 18.-. – Bemerkenswert schnell ist der 6./7., von W. JOST neu bearbeiteten Auflage dieses Lehrbuchs (siehe *Chimia* 8 [1954] 201) die 8. Auflage gefolgt, deren Text infolgedessen nicht wesentlich geändert wurde. Wieder hinzugefügt wurden zwei Anhänge früherer Auflagen, die die Lebensdaten der bedeutendsten im Text zitierten Forscher sowie die Erläuterung der wichtigsten Fachausdrücke und die entsprechenden englischen und französischen Bezeichnungen dafür bringen. Die schnelle Folge der Auflagen beweist, daß ein Lehrbuch der physikalischen Chemie von diesem Umfang unverändert dringend gebraucht wird. Diesem Bedürfnis entsprach es schon in der ersten Anlage so gut, daß es ohne allzu einschneidende Änderungen (siehe darüber W. JOST'S Vorwort) und bei nur geringer Zunahme der Seitenzahl über achtzehn Jahre hinweggekommen ist. Die Entwicklung der Wissenschaft in diesem Zeitraum könnte aber nun doch eine etwas eingreifendere Umarbeitung nahelegen. Daß es erwünscht wäre, alles, was das Atom und die chemische Bindung unter quantenmechanischen Aspekten betrifft, stärker herauszustellen, ist an dieser Stelle schon gesagt worden. Ein zweiter Wunsch dieser Art würde der Behandlung der stofflichen Zustände gelten, die jetzt mit der Besprechung der drei Hauptsätze der Thermodynamik verknüpft ist. Das scheint mit daran Schuld zu tragen, daß die unter der Überschrift «Grenzflächen, kolloide Lösungen» behandelten kolloiden Verteilungen und Oberflächenerscheinungen, auch solche mehr chemischer Art, in einer etwas hergebrachten Darstellung auf nur 7/2 Seiten als Anhängsel erscheinen und dadurch, entgegen ihrer großen Bedeutung, z. B. in der Biochemie und auf zahlreichen Gebieten der Technik, entschieden zu kurz kommen. Diesen Wunsch möchte man auch auf die Behandlung der heterogenen Katalyse ausdehnen. – Die als Ergänzung des Textes sehr zu schätzenden Hinweise auf weiteres Schrifttum zu den einzelnen Kapiteln sind gewachsen und in vielen Fällen recht umfangreich geworden. Im Hinblick darauf, daß neben den Jüngern des Fachs auch Physiker, Chemiker anderer Fachrichtungen, Hüttenleute, Ingenieure, Physiologen usw. das Buch benutzen, würde es sich empfehlen, dieses Schrifttum durch ein paar Hinweise zu ergänzen, was vorzugsweise dort zu finden ist, sofern nicht der Titel das schon deutlich genug sagt. – Der biographische Anhang III würde gewinnen, wenn in gegebenen Fällen das Hauptwerk des Forschers bzw. die Nummer des Bändchens in der Reihe von OSTWALDS Klassikern genannt würde. – Die hier geäußerten Wünsche bedeuten keinesfalls Einschränkungen für die Brauchbarkeit des Buches, das nach wie vor als einführendes Lehrbuch wie auch zum Nachschlagen aufs beste empfohlen werden kann. Die Ausstattung ist um so mehr zu rühmen, als der Preis niedrig ist.

O. FUCHS

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage. Band III: *Physikalische Forschungsmethoden*, Teil 1. Herausgegeben von E. MÜLLER. XXIX + 954 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1955. Gebunden DM 162.-. – Mit dem vorliegenden Teil 1 sind die *Physikalischen Forschungsmethoden* des neuen Houben-Weyl vollständig erschienen. Der Band behandelt in 16 Kapiteln verschiedener Autoren in oft monographischer Prägnanz zunächst die Bestimmung thermischer Zustandsgrößen von reinen Stoffen und Stoffgemischen. Diesen Kapiteln wird eine fast 100 Seiten umfassende thermodynamische Einführung vorangestellt, die man wohl kaum in einem Handbuch suchen wird. Sie ist im ersten Teil stark den EUCKENSCHEN Lehrbüchern verpflichtet (die ohnehin in jeder Bibliothek stehen) und übernimmt daraus sogar Kurvendarstellungen von Stoffkonstanten. Didaktik und begriffliche Sauberkeit lassen an vielen Orten zu wünschen übrig. Besonders unbefriedigend erscheint eine «Erklärung» der Bindungsenergie bei der Elektronenpaarbindung, die eher einem Kochrezept ähnelt. Eine Reihe von tabellarischen Darstellungen gibt Bildungswärmen und Gleichgewichtskonstanten für Bildungsreaktionen, vor allem für Kohlenwasserstoffe. Drei Kapitel sind der Ermittlung von Dichte, Löslichkeit und Dampfdruck gewidmet. Die Symbolik ist dabei nicht durchwegs in Einklang mit der thermodynamischen Einführung (z. B. ΔJ und dort ΔH für Enthalpieänderung). Breiter Raum wird der Bestimmung von Molekulargewichten sowohl nieder- wie makromolekularer Stoffe eingeräumt. Hierbei erfahren die Mikromethoden eine besonders eingehende Würdigung (man vermißt dabei einen Hinweis auf die durch Verwendung stark temperaturabhängiger elektrischer Wider-

stände als Thermometer erfolgte Erhöhung der Empfindlichkeit dieser Verfahren). Die Oberflächenspannung und Oberflächenaktivität erhalten eine prägnante methodische Darstellung. Kalorimetrische Meßmethoden sind vor allem von der apparativen Seite her besprochen, und die zur Auswertung der Messungen nötigen Korrekturen werden begründet. Ein Kapitel über Ausführung kinetischer Versuche wird viele Organiker besonders interessieren. Das Hauptgewicht liegt dabei auf der Methodik der Messung und der Auswertung dieser Daten, so sind z. B. für etwa zwölf Fälle integrierte Reaktionsgleichungen und graphische oder algebraische Verfahren zur Bestimmung der Reaktionskonstanten angegeben. Auf die «Transition-state»-Theorie wird nur hingewiesen, wie denn überhaupt die Möglichkeiten zur Interpretation kinetischer Daten kaum Erwähnung finden. Begrüßenswert ist das Kapitel über Bestimmung der Molekelform durch Raum- und Kalottenmodelle, das den physikalischen Hintergrund und die Grenzen dieser Modelle aufzeigt. Einer Fehlerbetrachtung bei physikalischen Messungen hätte man gerne eine Erweiterung unter Einbeziehung der statistischen Versuchsplanung gewünscht. Mikroskopie und kristalchemische Untersuchungsmethoden werden ausführlich besprochen und durch ein Kapitel über flüssige Kristalle ergänzt. Die letzten drei Kapitel sind der Isotopenchemie gewidmet, wobei das erste, über massenspektrometrische Methoden, allerdings die Analyse von Kohlenwasserstoff- und anderen Molekelgemischen stärker betont als diejenige von Isotopengemischen. Außer der Besprechung der Instrumente erfolgt Hinweis auf die aus der Fragmentierung durch Elektronenbeschuß möglichen Rückschlüsse auf den Molekelbau. Die Schwierigkeiten bei der Interpretation von Appearance-Potential-Bestimmungen werden etwas zu optimistisch beurteilt, wie die Diskussion über die Sublimationswärme des Kohlenstoffs zeigt. Es ist schade, daß die Literatur dieses Abschnittes die letzten zwei Jahre nicht mehr umfaßt, da gerade in dieser Zeit für die organische Chemie wichtige massenspektrometrische Methoden entwickelt worden sind (z. B. Feldemissions-Ionenquelle). Eine ausführliche Besprechung der Methodik radioaktiver Messungen und ihrer Anwendung (besonders auf ^{14}C zugeschnitten) und schließlich die Untersuchungen mit stabilen Isotopen bilden den Abschluß des Bandes. In letzterem wird das Hauptgewicht auf jene Verfahren gelegt, die ohne teure Spezialinstrumente Analysen von D, ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O ermöglichen. Außerdem werden Angaben gemacht über die Bezugsquellen für Isotope und markierte Verbindungen, die aber wohl kaum über längere Zeit Gültigkeit haben werden, z. B. ist seit dem Abschluß des Bandes eine Freigabe des Bezuges aller stabilen Isotope aus den USA erfolgt. Der Band ist drucktechnisch wiederum sehr sorgfältig ausgeführt und enthält ein reichhaltiges Autoren- und Sachregister. Jedes Kapitel ist außerdem durch viele Originalzitate und eine Bibliographie einschlägiger Lehrbücher und Monographien bereichert.

E. SCHUMACHER

The Systematic Identification of Organic Compounds. A Laboratory Manual. 4^e édition. Par R. L. SHRINER, R. C. FUSON et D. Y. CURTIN. IX + 426 pages. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Relié \$ 6.00. – Depuis 1935, date de la 1^{re} édition, le succès du manuel d'analyse organique de R. L. SHRINER et R. C. FUSON n'a cessé de croître. La 4^e édition de cet ouvrage désormais classique a été entièrement remaniée et mise à jour; de plus, grâce à la collaboration d'un nouvel auteur, D. Y. CURTIN, un spécialiste des théories électroniques, de nombreuses adjonctions ont été faites, tout particulièrement en ce qui concerne les fondements théoriques de l'analyse organique: relations entre polarité et solubilité, structure et acidité, etc. Les mécanismes de réactions ont été entièrement revus et développés selon les idées les plus modernes; par exemple, la théorie des substitutions nucléophiles occupe maintenant à elle seule une dizaine de pages qu'on lira avec beaucoup d'intérêt. On appréciera également un nouveau chapitre, fort bien rédigé, sur l'utilisation des méthodes spectroscopique IR et UV. Quant à la partie purement analytique de l'ouvrage, elle a subi aussi quelques modifications afin de permettre à l'étudiant d'exercer davantage son esprit critique tout en l'encourageant à de plus fréquents recours à la littérature originale. Comme l'écrivent les auteurs dans la nouvelle préface, cet ouvrage devrait servir avant tout d'introduction au travail de recherche; nous pensons que dans la présente édition ce but a été magnifiquement atteint. Nous ne formulerons qu'une seule réserve: la Table des matières est si sommaire qu'elle est pratiquement inutilisable.

R. JAUNIN

Cellulose and Cellulose Derivatives. Von E. OTT, H. M. SPURLIN und M. W. GRAFFLIN. 2. Auflage. 3. Band. VIII + 547 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1955. Gebunden \$ 12.00 (vgl. *Chimia* 9 [1955] 44, 69). – Nach längerem Unterbruch ist nun auch der dritte und letzte Band erschienen, welcher auch das sehnlichst erwartete Autoren- und Sachregister für alle Bände enthält. – Im ersten und umfangreichsten Kapitel werden die physikalischen Eigenschaften der in Lösung befindlichen Cellulose und ihrer Derivate behandelt; damit zusammenhängend natürlich auch die Viskosität. Jenen Eigenschaften, welche bei der Weiterverarbeitung der technischen Celluloseprodukte – außer Papier – in Erscheinung treten, z. B. Elastizität, Deformation, gehört das anschließende Kapitel. Ein weiteres Kapitel faßt die Bestimmungsmethoden («Tests») zusammen. – Wiederum wird bei der Behandlung der Phänomene, welche Cellulose und ihre Derivate in Form von Lösungen zeigen, eine Verbindung mit den Eigenschaften der Niedermolekularen gesucht und dabei auch Erscheinungen anderer hochmolekularer Stoffe benützt. Einfluß des Lösungsmittels, Substitutionsgrad und Charakter des Substituenten lassen sich graduell verfolgen. Selbstredend nimmt die Behandlung der Viskosität einen breiten Raum ein; in Verbindung mit den osmotischen Phänomenen dient die Viskosität zur Bestimmung und Aufklärung des Polymerisationsgrades und zur Charakterisierung der Polymolekularität. Über die Größe und Bedeutung diverser Formeln und Konstanten wird eingehend diskutiert. Eine große Anzahl diebezüglicher Meßinstrumente, darunter solche modernster Bauart, wird genauer beschrieben. – Die Zusammenstellung der «Tests» scheint nicht als Wegleitung für den Praktiker gedacht zu sein; denn es wird jeweils nur das Prinzipielle dieser oder jener Methode – dafür im allgemeinen treffend – hervorgehoben. Bezüglich der Durchführung wird bei der Cellulose auf die bekannten Vorschriftensammlungen verwiesen, bei den Derivaten auf die als Fußnote zitierten Publikationen. – Im Anhang finden sich Tabellen, Kurventafeln, Nomogramme usw. über Löslichkeit, Viskosität, Substitutionsgrad usw., deren Bedeutung und Umfang den Text stören würden. – Druck und Ausstattung sind einwandfrei. E. AMMANN

Introduction to Chemical Engineering. Von W. L. BADGER und J. T. BANCHERO. IX + 739 Seiten + 1 Tafel. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York/Toronto/London 1955. Gebunden 71 s 6 d. – Dieses Werk ist für das erste Jahr des Unterrichts in Chemie-Ingenieur-Technik an amerikanischen Hochschulen geschrieben und behandelt deshalb aus dem ohnehin schnell angewachsenen Stoff nur die Grundlagen und die wichtigsten der physikalischen Verfahrensstufen (Unit Operations). Vorausgesetzt werden die Physik und Mathematik des ersten Jahres an amerikanischen Hochschulen, gewisse Kenntnisse in der physikalischen Chemie und Thermodynamik und die elementarsten Kenntnisse der Maschinenlehre. Das einführende Kapitel bringt kurz Stoffbilanzen, molare Einheiten, Meßgrößen und Einheiten und die graphische Darstellung, besonders auch in logarithmischer Auftragung. Von den folgenden Kapiteln behandeln das zweite, vierte und achte Grundlagen, nämlich die Strömung fluider Phasen, den Wärmeübergang und den Stoffübergang bei Gasphasen. Auch diese mehr theoretischen Kapitel sind weitgehend nach praktischen Gesichtspunkten ausgestaltet. Die anderen Kapitel beginnen durchwegs mit einer durch zahlreiche einfache Zeichnungen erläuterten Darstellung der wichtigsten Apparatetypen. So enthält z. B. das zweite Kapitel auch schon alle praktischen Angaben über die Messung von fluiden Stoffen mit Schnitten der verwendeten Apparate. Von den Verfahrensstufen werden in einzelnen Kapiteln das Fördern von Flüssigkeiten, die Verdampfung, die Destillation, die Extraktion, die Absorption von Gasen, das Trocknen, das Kristallisieren, das Filtrieren, das Mischen, das Sieben und Klassieren, das Zerkleinern und Mahlen behandelt. Der Text ist leicht lesbar, die Darstellung durchwegs recht ausführlich und an den praktischen Anwendungen orientiert, wozu auch zahlreiche, genau erläuterte Rechenbeispiele dienen. Zum Ende jedes Kapitels werden weitere Aufgaben gegeben. – Das Kapitel Destillation gibt Gelegenheit, freilich unter Beschränkung auf Zweistoffgemische, nicht nur Stoffbilanzen, sondern recht eingehend auch die Trennvorgänge nach PONCHON an Hand des Enthalpiediagramms zu behandeln. Das MCCABE-THIELE-Diagramm wird erst nachträglich als eine häufig brauchbare überschlägliche Methode kurz besprochen. Ähnlich ausführlich ist die Darstellung auch im Kapitel Gasabsorption, bei Behandlung des Stoffübergangs. Andererseits wird bei Einführung der Viskosität z. B. darauf verzichtet, die Änderung der Geschwindigkeit von Schicht zu Schicht als Differentialquotienten anzuschreiben. Man möge aus diesen Angaben die Grenzen erkennen, innerhalb derer eine solche Einführung den Leser oder Hörer unterrichten kann. Der im ganzen elementare Charakter und die ziemlich breite Darstellung lassen das Buch als recht geeignet erscheinen, um dem Chemiker, der während

seiner Hochschulzeit keine Gelegenheit hatte, sich mit der technischen Seite des Fachs zu befassen, die Kenntnisse zu vermitteln, über die er bei einer Tätigkeit in der chemischen und in verwandten Industrien verfügen sollte. Auch dem Ingenieur wird es im Falle einer solchen Tätigkeit eine allererste Hilfe sein. Beide werden sich allerdings mit dem angelsächsischen Maßsystem auseinandersetzen müssen. – Neben vielen Diagrammen und einer großen Zahl der schon erwähnten, eigens angefertigten einfachen Schnittzeichnungen von Apparaten sind dem Buch noch einige Anhänge mit nützlichen Zahlenangaben und als Tafel das bekannte Diagramm für feuchte Luft beigegeben. O. FUCIUS

Resonance in Organic Chemistry. Von G. W. WIELAND. XIII + 846 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1955. Gebunden \$ 15.00. – Die Bedeutung der Resonanztheorie als Weiterentwicklung und Vervollkommnung der klassischen Strukturchemie wird heute kaum mehr angezweifelt. Der Gewinn aber, den eine eingehende Kenntnis der Theorie verschafft, steht nur dann außer Frage, wenn klar erkannt wird, daß Resonanz im Sinne des Chemikers keine Naturerscheinung darstellt, sondern eine mehr oder weniger gelungene Methode zur Beschreibung von Molekülen. Der Autor des vorliegenden Werkes, das sich vor allem an den organischen Chemiker wendet, scheut deshalb keine Mühe, um die Grundlagen und die Begriffe der Resonanztheorie zu erklären. – Auf diese Einleitung folgt eine sich über sieben Kapitel erstreckende und ins Detail gehende Anwendung der Theorie auf die physikalischen Eigenschaften, Struktur und Reaktivität organischer Verbindungen. Das Buch ist in dieser Hinsicht eine Neuauflage seines Vorgängers, *The Theory of Resonance and Its Application to Organic Chemistry*. Es stellt aber auch eine Erweiterung dar, indem die wesentlichen Fortschritte der theoretischen und experimentellen organischen Chemie der letzten zehn Jahre berücksichtigt wurden. Neu ist auch die eingehende Würdigung der als ebenbürtig unerkannten *molecular orbital*-Methode zur Beschreibung chemischer Beobachtungen. Ebenfalls neu ist eine 150 Seiten umfassende Einführung in die quantenmechanischen und mathematischen Grundlagen der Resonanz- und ebenso der *molecular orbital*- und Elektronengasmethode. Dieses letzte Kapitel ist bei weitem am schwierigsten und dürfte dem mathematisch weniger geschulten Chemiker kaum zugänglich sein. Dieser wird die von der mathematisch-physikalischen Betrachtungsweise gelieferten Erkenntnisse wie bisher als gegeben akzeptieren müssen. Dem Buche ist als Anhang eine außerordentlich reichhaltige Liste von Atomabständen und Bindungswinkeln organischer Verbindungen angegliedert. – Das ganze Werk ist mit der dem Autor eigenen Gründlichkeit und Klarheit der Argumentation geschrieben. Mit Ausnahme des letzten Kapitels sollte es jedem Hochschulchemiker verständlich sein. In einer Zeit, da bloßes Kochen für viele an Reiz verliert, wird das Buch sicher den verdienten Anklang finden. C. A. GRÖB

Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955.

Nr. 178: *Untersuchungen zur Ausarbeitung und Verbesserung von polarographischen Analysemethoden.* Von M. VON STACHELBERG und W. HANS. 33 Seiten. Broschiert DM 10.50. – Der Bericht bringt Zusammenfassungen kürzlich erschienener und in Vorbereitung befindlicher Arbeiten aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn (u. a. Beschreibung eines neuen Polarographen, Untersuchungen über Grundlagen, wie Diffusion, kinetische Ströme und Entwicklung spezieller Methoden).

Nr. 190: *Zur Kenntnis der Alkalititanate.* Von A. NEUBAUER, O. SCHMITZ-DUMONT und H. RECKIARD. 48 Seiten. Broschiert DM 12.20. – Während die Titanate der zweiwertigen Metalle als Metatitanate (Perowskit, Ilmenit) bzw. als Orthotitanate (Spinelle) vorliegen, bilden Alkalioxyde vornehmlich höhere Titanate, wie die thermische und röntgenographische Analyse zeigt. Mit Kalium, Rubidium und Caesium entstehen $M_2Ti_2O_7$ bei allen drei Metallen, ferner $K_2Ti_3O_7$, $K_2Ti_5O_{11}$, $Rb_2Ti_4O_{10}$, $Cs_2Ti_4O_{10}$. Die Titanate werden physikalisch und chemisch charakterisiert, und von $K_2Ti_2O_6$ wird außerdem die Struktur bestimmt.

Nr. 220: *Entwicklung neuer Regel- und Kontroll-Apparate zur coulometrischen Analyse.* Von W. FUCIUS. 62 Seiten. Broschiert DM 15.50. – Nach einigen Bemerkungen über die Grundlagen der Coulometrie und den Bau hierfür geeigneter Stromquellen beschreibt der Verfasser eine Einarm-Durchflußzelle für die coulometrische Erzeugung von H^+ - und OH^- -Ionen und von Jod, dadurch gekennzeichnet, daß die notwendigerweise miterzeugten Gegenionen durch geeignete Substanzen, z. B. Levatit, aufgenommen werden, und ferner ein Coulometer, das anstelle der geflossenen Strommenge die von einem Thyatron-Kipposzillator erzeugten Impulse registriert. Generatorzelle und Coulometer werden sorgfältig getestet.

K. HUBER

Struktur und Eigenschaften der Kristalle. 2., erweiterte Auflage. Von H.G.F. WINKLER. VIII + 314 Seiten + 2 Tafeln. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955. Gebunden DM 29.60, broschiert DM 25.80. - Das für Studierende der Mineralogie, Chemie, Physik und Geologie geschriebene Buch ist in drei Abschnitte gegliedert: A. Einführung und kristallographische Grundlagen (49 S.), B. Kristallstrukturen und Eigenschaften (183 S.), C. Eigenschaft und Kristallstrukturen (72 S.). Der 1. Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über Kristallklassen, Bravais-Gitter und Raumgruppen. Im 2. Abschnitt werden die Bindungsarten (heteropolare, homöopolare, intermediäre, metallische, VANDER WAALSsche, Wasserstoffbindung), Isomorphie und Polymorphie sowie Ideal- und Realkristall sehr eingehend besprochen. Der letzte Abschnitt ist den Beziehungen Struktur-physikalische Eigenschaften, wie Wärmeleitung, Kompressibilität, thermische Ausdehnung, Optik, Härte und Spaltbarkeit gewidmet. - Das Buch erfüllt seine Aufgabe recht gut. Ein Lehrbuch kann ja kaum in allen Punkten stets die neuesten Ergebnisse der Forschung enthalten. Es umfaßt etwa den Stoff, der in einer grundlegenden Vorlesung über moderne Kristallographie zur Sprache kommt, und wird sicherlich manchem, der sich in dies schöne und faszinierende Gebiet einarbeiten will, wertvolle Dienste leisten.

W. NOWACKI

Rechentafeln zur chemischen Elementar-Analyse. Von R. KUZIKALIA. 232 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1956. Gebunden DM 12.-. - Die Rechentafeln zur chemischen Elementar-Analyse sind für Laboratorien, die präparativ arbeiten, besonders vorteilhaft. Die Bruttoformeln lassen sich aus den erhaltenen Prozentwerten mit Hilfe der Rechentafeln sehr rasch aufstellen, besonders da außer den CH- und N-Werten auch noch die CH₂O- und Halogen-Werte daraus abgelesen werden können. Von großem Vorteil sind die Tafeln hauptsächlich auch für Mikrolaboratorien, die keine Rechenmaschine besitzen. Die Rechentafeln sind sehr übersichtlich, in leicht verständlicher Form gestaltet und die darin angegebenen Werte äußerst genau errechnet. Überdies ist der Preis des Buches, im Vergleich mit anderen ähnlichen Werken, erstaunlich niedrig gehalten, und die Rechentafeln sind darum für jedermann leicht erschwinglich. Aus diesen Gründen kann das Buch bestens empfohlen werden.

O. GÜBELI

Kunststoffe - Plastics, 2. Jahrgang, Nr. 2/3. 126 Seiten. Vogt-Schild AG, Solothurn 1955. Broschiert Fr. 6.-. - Das Heft enthält im wissenschaftlichen Teil sämtliche anlässlich des Symposiums für makromolekulare Chemie vom 28. und 29. Juli 1955 in Zürich gehaltenen Vorträge im Wortlaut oder in ausführlichen Zusammenfassungen.

A. BIELER

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Reduction with Complex Metal Hydrides. Von N.G. GAYLORD. XVI + 1046 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Gebunden S 15.00.

Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von H. LINSER. Band I: Die physikalische Grundlage des lebenden Systems (Atom und Molekül). VIII + 201 Seiten. Brosch. DM 32.-. Band II: Die physikalisch-chemischen Grundlagen des lebenden Systems. VI + 138 Seiten. Broschiert DM 31.-. Verlag Urban & Schwarzenberg, Wien/Innsbruck 1955/56.

Die Chemie der natürlichen Alkaloide mit besonderer Berücksichtigung ihrer Biogenese, 2. Lieferung. Von GERTRUD WOKER. 284 Seiten + 2 Tafeln. Verlag Enke, Stuttgart 1956. Broschiert DM 56.-.

The Chemical Constitution of Natural Fats. 3., verbesserte und erweiterte Auflage. Von T.P. HILDITCH. XIX + 664 Seiten. Chapman & Hall Ltd., London 1956. Gebunden 95 s.

High-Temperature Technology. Herausgegeben von I.E. CAMPDELL. XIV + 526 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden S 15.00.

Beiträge zur Technologie der Hochpolymeren: Gummi und Kunststoffe. Von W. SPÄTH. 280 Seiten. Verlag Gentner, Stuttgart 1956. Gebunden DM 27.50.

The Harvey Lectures, Series L (1954-1955). Herausgegeben von der Harvey Society of New York. IX + 421 Seiten. Academic Press Inc., New York 1956. Gebunden S 8.00.

Untersuchungen über neue Pigmentfarbstoffe. Von O. SCHMITZ-DUMONT. Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 193. 37 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 11.20.

Gewinnung und Verwertung von Methan aus Klärschlamm und Mist. Band 3 der «Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie». 341 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1956. Gebunden DM 50.-.

Einführung in die bakteriologische Laboratoriumsarbeit. Von H. BRANDENBURG. 150 Seiten. Verlag Aelterberg, Berlin-Lichterfelde 1956. Broschiert DM 8.-.

Färberei- und textilchemische Untersuchungen. Von HEERMANN/AGSTER. 9., verbesserte Auflage. Bearbeitet von A. AGSTER. VIII + 426 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden DM 36.-.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Exporte chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz zeigen für die Monate Februar und März 1956 folgendes Resultat:

| Warengruppe | Februar 1956 | März 1956 | Januar bis März 1955 | |
|---|-----------------------------|-----------|----------------------|---------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 40 339 | 45 381 | 109 232 | 122 881 |
| b) Chemikalien* | 13 514 | 16 830 | 36 158 | 44 702 |
| c) Farbwaren | 20 960 | 27 400 | 79 776 | 69 952 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 2 450 | 2 807 | 6 708 | 8 042 |
| Total | 77 263 | 92 418 | 231 874 | 245 577 |
| Zum Vergleich 1955 | 77 596 | 84 617 | | |

* ohne Zollpositionen 1084-7

Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse der schweizerischen Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, im ersten Quartal 1956, wobei zu Vergleichszwecken die Korrespondenzperiode des Jahres 1955 ebenfalls angeführt ist.

| Exportgruppen | Januar bis März 1956 | Januar bis März 1955 |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|
| | in 1000 Franken | |
| a) Maschinenindustrie | 319 172 | 287 372 |
| b) Uhrenindustrie | 248 385 | 215 724 |
| c) Chemische Industrie | 245 577 | 231 874 |
| d) Textilindustrie | 248 799 | 233 898 |
| e) Übrige Industrien | 363 850 | 319 398 |
| Total | 1 425 785 | 1 288 266 |

Im Warenverkehr mit Argentinien bestehen leider immer noch keine übersichtlichen Verhältnisse. Die Verhandlungen über die künftige Gestaltung des Waren- und Zahlungsverkehrs mit diesem Lande dauern an. Immerhin ist zu erwähnen, daß die seinerzeit angeordnete Exportabgabe von zuletzt 4 % am 10. Februar 1956 abgeschafft worden ist.

Auch die im Verkehr mit Finnland bestandene Exportabgabe wurde am 29. Februar 1956 aufgehoben.

Frankreich hat auf den ersten Januar 1956 eine neue Zollnomenklatur in Kraft gesetzt, die dem Schema der Konven-

tion von Brüssel entspricht. Demgemäß war es notwendig, die im schweizerisch-französischen Handelsvertrag bestehenden Warenlisten, insbesondere diejenige, welche die schweizerischen Einfuhrkontingente nach Frankreich der noch nicht liberalisierten Waren enthält, dem neuen Tarifschema anzupassen.

Die Prüfung hat ergeben, daß bei dieser neuen Klassierung für einzelne Waren höhere Zollansätze zur Anwendung gelangen als bis anhin.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses · Neue Schweizer Patente · Nuovi brevetti svizzeri

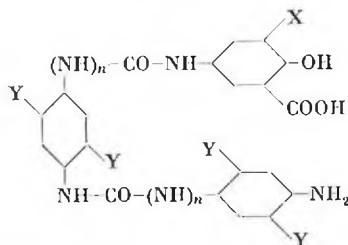
Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Saure Monoazofarbstoffe

J. R. Geigy AG, Basel:

310249 (52). Auf der Faser diazotierbare, celluloseaffine Farbstoffe, durch Kuppeln von Diazoverbindungen von Aminen der Formel



worin bedeutet X: H, Halogen, CH_3 , SO_3H ; Y: H oder ClH_2 ; n: Null oder 1, mit einer 2-(3'- oder 4'-Aminobenzoylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder einem Azolring-haltigen Abkömmling einer solchen.

304389 (52). Kuppeln der Diazoverbindung der Anthranilsäure mit 1-(2-Methyl-4'-chlor-5'-sulfohenyl)-3-methyl-5-pyrazolon und Überführung der Carbonsäuregruppe in den Dodecylester. Echte rötlichgelbe Töne.

2. Dis- und Polyazofarbstoffe

Ciba AG, Basel:

309180 (52). Aus tetrazotiertem 1,5-Diaminoanthrachinon und 2 Mol Acetessiganilid. Echte gelbe Färbungen auf Polyvinylchlorid.

309566 (52). Kupplung der Tetrazoverbindung eines Diamins der Formel $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{X}-\text{R}_2-\text{NH}_2$, worin R_1 und R_2 je einen von löslichmachenden Gruppen freien Arylrest und X $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{O}-$ bedeutet, beidseitig mit je eine Aminogruppe enthaltenden Komponenten. Auf Wolle, Seide und Leder reine, echte Töne.

Sandoz AG, Basel:

309183 (52). 1-Amino-2-methoxybenzol \rightarrow 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol \rightarrow Phenol. Für Polyester und Polyacrylnitrilfasern, Lacke, Öle und Kunstharze. Gelborange echte Töne.

309184 (52). Anilin \rightarrow 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol \rightarrow 1-Oxy-3-methylbenzol. Rubinrote Töne auf Polyamid, Lacke und Öle.

310504 (52). Verknüpfen von 2 Mol Aminoazoverbindung mit Butadien-1,4-dicarbon säurehalogenid und gegebenenfalls Metallisierung. Gute Affinität auf Baumwolle.

312189 (52). Farbstoffe aus einer Diazoverbindung eines Aminoazofarbstoffes der Stilben- bzw. Dibenzylreihe und einer metallisierbaren Monoazoverbindung, gegebenenfalls Weiterkupplung mit einer Diazoverbindung und Metallisierung. Auf Cellulose, Seide, Wolle, Polyamid und Leder braune Töne.

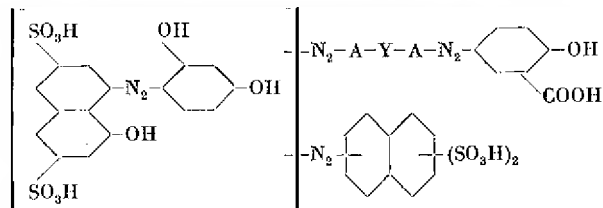
Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

310247 (P 51). Kupplung von Diazo- oder Tetrazoverbindungen von ein- oder mehrkernigen substantiven Diazokomponenten mit löslichmachenden Gruppen und Aminobenzoylaminogruppen mit Barbitursäure. Klare gelbe Töne auf Baumwolle.

312646 (P 52). Kondensation von mehrkernigen aromatischen Diaminen mit Nitroazoverbindungen. Auf Baumwolle echte gut ätzbare, gelbe bis rote Töne.

J. R. Geigy AG, Basel:

312190 (53). Tetrakisazofarbstoffe der Formel



worin A einen *p*-Phenylrest und Y die direkte Kohlenstoffbindung, $-\text{NHCO}-$ oder $-\text{NHCONH}-$ bedeuten. Auf Leder satte Brauntöne.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

310830 (P 51). Lichtechte Pigmente aus 4,4'-Tetrazo-3,3'-dichlor-diphenyl und 1-Acetoacetyl-amino-benzolen-2-alkyl- oder aryläthern. Für Kunststoffe, graphischen Druck sowie Lacke, Tapeten und Papier.

3. Azopigmente

Sandoz AG, Basel:

312188 (52). Wasserunlöslicher Farbstoff aus der Diazoverbindung eines 2-Amino-5-nitrobenzol-1-sulfonsäurefluorids und einem sulfonsäure- und carboxylgruppenfreien tertiären Amin der Benzolreihe. Gut ätzbare, echte Töne auf Cellulose- und Polyamidfasern.

4. Beizenfarbstoffe

a) Für Baumwolle

Sandoz AG, Basel:

310250 (52). Aus einem tetrazotierten 4,4'-Diaminodiphenyl und 2 Mol der Aminoazoverbindung aus einem diazotierten *o*-Aminophenol und J-Säure. Färbbar nach dem Einbad- oder Nachkupferungsverfahren. Echte marineblaue, graue oder schwarze Töne.

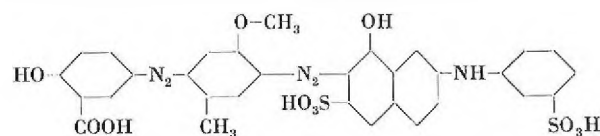
310831 (52). Aus 1 Mol der Diazoverbindung eines gegebenenfalls gekupferten Aminoazofarbstoffes mit einer $-\text{NHCO}-$ Brücke, 1 Mol einer Acylamino-1-naphthol-3-sulfonsäure und Kupferung. Lebhaft, echte gelb- bis blaurote Töne.

311207 (52). Metallhaltige Trisazofarbstoffe, pro Molekül 2 Atome Metall enthaltend. Lebhaft grüne bis olivfarbene Töne.

311208 (52). Trisazofarbstoff. Aus 1 Mol J-Säure, 1 Mol der Diazoverbindung der durch Kuppeln von diazotierter 4-Amino-1-oxy-2-carboxybenzol-6-sulfonsäure mit 1-Amino-2-äthoxynaphthalin erhältlichen Farbstoffes, 1 Mol Cyanurchlorid, 1 Mol Anilin und 1 Mol des Farbstoffes aus 4-Diazo-3-carboxybenzol-1-sulfonsäure und 1-(4'-Amino)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Grünliche Töne, nachgekupfert wasch- und lichtecht werdend.

Ciba AG, Basel:

310251 (52). Kupferung des Farbstoffes der Formel



unter Aufspaltung der Methoxygruppe. Lichtechte blaugraue Töne.

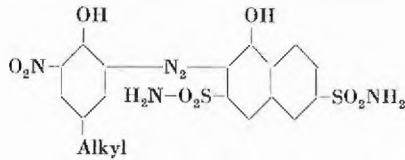
J. R. Geigy AG, Basel:

310828 (52). Aus $(\text{A}-\text{NH}_2) \rightarrow (\text{Acyl}-\text{CH}_2-\text{CONH})_n-\text{B}-\text{NH}_2 \rightarrow \text{D}-\text{NH}_2 \rightarrow \text{E}$, worin bedeutet: A- NH_2 : Amin der Benzolreihe; B: mehrkernige substantive Polyaminverbindung mit nur einer freien Aminogruppe; D: 1-Amino-2-alkoxy-naphthalinverbindung; E: 2-Acylamino-6-oxy-naphthalin-8-sulfonsäure. Aus dem Glaubersalzbad olive, grünliche Töne, beim Nachkupfern echt werdend.

b) Für Wolle

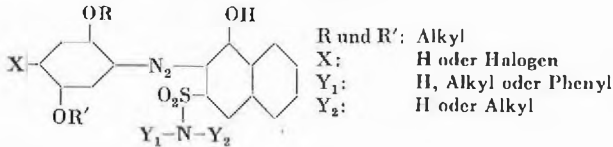
J. R. Geigy AG, Basel:

307976 (52). Chromierung von Farbstoffen der Formel



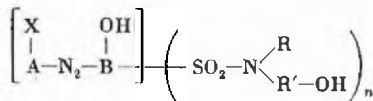
Licht- und naßechte Töne.

309179 (52). Aus 2 Mol des Farbstoffes



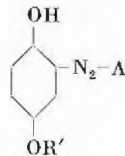
und 1 Atom Chrom. Echte blaue Töne.

310502 (52). Komplexe Chrom- oder Kobaltverbindungen von von sauren Gruppen freien, löslichen Farbstoffen der Formel



worin bedeutet: A: Rest einer Diazokomponente; B: Rest einer in o-Stellung zur HO-Gruppe kuppelnden Azokomponente; X: eine zur Azogruppe o-ständige HO-Gruppe; R und R': niedermolekulare aliphatische Reste; n: 1 oder 2.

310503 (52). Verknüpfung von 2 Mol Farbstoff der Formel



worin bedeutet: R': Oxyalkylrest; A: Rest einer 2-Oxynaphtalin-Verbindung, mit 1 Atom Chrom. Gut egalisierende, klare blaue Töne, auch auf Nylon.

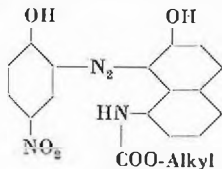
310829 (52). Verknüpfung von 2 Mol des Farbstoffes 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol → 3,4-Dimethyl-1-oxybenzol mit 1 Atom Chrom. Wasserlöslicher Farbstoff. Echte braune Töne auf Wolle und Polyamide.

312191 (53). Kupplung einer diazotierten 6-Acylamino-2-amino-1-oxybenzolverbindung mit einer 2-Acylamino-6-oxynaphtalin-8-sulfonsäure. Chromiert hervorragend lichtechte Bordeauxtöne.

Sandoz AG, Basel:

309181 (52). Aus Diazoverbindungen mit einer metallisierbaren Gruppe in o-Stellung und einem 1-Arylsulfonpyrazolon. Wertvolle Töne, auch auf Cellulose und Acetatseide.

309182 (52). Behandlung von Farbstoffen der Formel



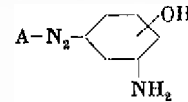
mit Kobalt abgebenden Mitteln. Echte olive und graue Töne, auch auf Polyamidfasern.

310505 (52). Aus einem diazotierten o-Oxy- oder Methoxyaminobenzol, welches eine Sulfonsäureamidgruppe trägt, und einem Acetoacetylaminonaphtalin und Überführung in den Kobaltkomplex. Echte Gelbtöne.

312645 (53). Metallisierung von Farbstoffen aus 1-Oxy-2-diazo-3,4,6-trichlorbenzol-5-sulfonsäure mit einem 5- und/oder 8-Halogen-1-oxynaphtalin. Hohes Neutralziehvermögen, echte Blautöne.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

311205 (P 51). o,o'-Dioxy-disazofarbstoffe. Aus diazotierten Aminomonoazofarbstoffen der Formel



worin A den Rest einer sulfonierten Diazokomponente bedeutet, und Oxynaphtalinen, 1-Aryl-5-pyrazolonen oder Acetessigarylaniden, und Chromierung. Echte schwarzbraune Töne.

Ciba AG, Basel:

311205 (52). Aus 2 Mol des Farbstoffes 4-Chlor-2-amino-1-oxynaphtalin-5-sulfonsäureamid → 2-Aminonaphtalin und 1 Atom Kobalt.

310248 (52). Chromierung des Farbstoffes aus diazotiertem 5-Nitro-2-aminophenol und 1-Oxynaphtalin-3,6,8-trisulfonsäure. Echte Blautöne.

5. Andere Azofarbstoffe

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

308895 (P 51). Ätzharter Stillbenazofarbstoff, durch Kondensation von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure mit 2 Mol 4-Aminoazobenzol-4'-sulfonsäure, Reduktion zur Hydrazo-azo-Verbindung, Abtrennung des ätzbaren Anteils vom nicht ätzbaren und Zurückoxydation des ersteren. Auf Baumwolle gelbstichige Orangetöne.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Saure Wollfarbstoffe

J. R. Geigy AG, Basel:

308569 (52). Kondensation von 1,4-Anthrachinonderivaten mit 4-Amino-diphenylsulfiden und Sulfonierung der Farbbasen. Gelbgrüne Töne auf Wolle, Seide und Polyamid.

Sandoz AG, Basel:

308570 (52). Kondensation von 2 Mol 1-Amino-4-aminoarylaminoanthrachinon-2-sulfonsäuren mit Butadien-1,4-dicarbonsäurehalogeniden. Auf Baumwolle grüne echte Töne.

2. Küpfenfarbstoffe

a) Anthrimide und Carbazole

Ciba AG, Basel:

312547 (52). Ausschließlich aus Anthrachinonkernen aufgebaute Anthrimide werden vorgängig der Carbazolierung mit halogenierenden Mitteln behandelt. Gibt wertvollere Farbtöne und bessere Echtheiten.

b) Andere Ringsysteme

Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen:

308568 (P 51). Diazotierung von 1-Amino-2-acetylanthrachinon und Ringschluß zum 4-Oxy-7,8-phthaloyl-cinnolin. Gelber Pigmentfarbstoff.

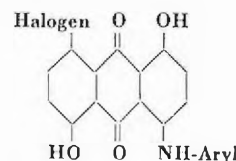
American Cyanamid Company, New York:

308571 (P 52). Indanthren-leuko-tetrachwefelsäure-ester durch Oxydation von β-Amino-anthrachinon-dischwefelsäure-ester mit freier α-Stellung, bezogen auf die Aminogruppe.

3. Für Acetatseide

Eastman Kodak Company, Rochester:

309185 (P 51). Farbstoffe der Formel



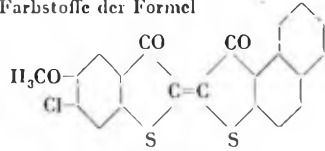
z. B. aus 1,5-Dioxy-4,8-dichloranthrachinon und H₂N-C₆H₅-CH₂-CH₂-OH. Lichtechte blaue Töne auf Celluloseacetat.

C. Andere Farbstoffe

1. Indigoide

Ciba AG, Basel:

308896 (51). Farbstoffe der Formel



Auf Wolle im Pottaschedruckverfahren echte dunkelbraune Töne.

2. Phthalocyanine

E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington:

310252 (P 51). Leuko-Kupfer-Phthalocyaninverbindung, durch Umsetzung von Phthalonitril, Ammoniak und einem wasserfreien Cuprisalz in einem Lösungsmittel unterhalb 90°C. Die Verbindung enthält 6 Phthalonitrileinheiten, 1 Kupferatom und 1 NH-Gruppe. Wird durch Erhitzen oder durch Reduktionsmittel in Kupferphthalocyanin übergeführt.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

310506 (P 51). Umsetzung von Sulfonsäurechloriden von Phthalocyaninfarbstoffen mit aromatischen Amino-o-oxycarbonsäuren. Zu unlöslichen Lacken chromierbar. Klare licht- und naßechte Blautöne auf Baumwolle.

General Aniline & Film Corporation, New York:

311211 (P 50). Metallphthalocyanine aus den Komponenten. Der Reaktionsmischung wird eine aromatische einbasische Sulfonsäure in einer Menge von mindestens 25 Gewichtsprozent des Phthalocyaninzwischenproduktes zugesetzt. Gibt bessere Ausbeuten.

Durand & Huguenin AG, Basel:

311212 (53). Wasserlösliche und beizenziehende Azophthalocyanine. Aus Phthalocyaninsulfonsäurechlorid, einem von Salicylsäure abgeleiteten Aminoazofarbstoff und einer Dioxycarbonsäure. Reine und echte Grün- bis Olivetöne.

Ciba AG, Basel: Pigmente, Luminophore

308532 (52). In einem organischen Medium, das bei 20° fest ist oder eine Flüssigkeit mit einer Viskosität von mindestens 10 ep darstellt, wird ein Pigment einer mechanischen Bearbeitung unterzogen in Gegenwart eines Mahlkörpers und letzterer nachher ausgewaschen. Zum Spinnfärben von Acetylcellulose, Polyamiden usw.

Sandoz AG, Basel:

311209 (52). Man behandelt 1-N-(Bz-1'-benzanthronyl)-aminoanthrachinon mit einem sauren, kondensierend wirkenden Mittel und führt das Kondensationsprodukt in fein verteilte Form über. Echte Gelbbrauntöne auf Kunstfasern, Kunststoffen und Papier. Auch für Textildruck und zur Herstellung von Streichfarben und für Lacke.

Farbenfabriken Boyer AG, Leverkusen:

311210 (P 51). Lösungsmittelleichte Pigmente. Aus 1,4-Diaminoanthrachinon, die an jedem N-Atom noch mindestens ein freies H-Atom und außerdem an einer oder an beiden NH-Gruppen noch organische Reste mit zusammen mindestens zwei Aminogruppen enthalten, und polyfunktionellen Verbindungen, z.B. Diisocyanaten, bis-Äthylenoxyd-Verbindungen, Cyanurchlorid usw. Violett-, Blau- und Grünpigmente.

Auergesellschaft AG, Berlin:

310253 (P 51). Halophosphate mit verbesserter Lichtausbeute durch gemeinsame Fällung der Phosphate aus Lösungen von Calcium- und Mangansalzen unter besonderen Bedingungen und Glühen des Fällungsproduktes.

Kunstseide

E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington:

308533 (52). Schmelzspinnen von Polyäthylenterephthalsäureestern. Man zieht die Faser so rasch ab, daß die Geschwindigkeit an der Stelle, an der das Material vollständig zu einer Faser verfestigt ist, mehr als 4750 m pro Minute beträgt. Gibt zähe Fasern, die keiner weitem Streckung bedürfen.

Inventa AG für Forschung und Patentverwertung Luzern:

309505 (52). Entwässern und Entfernen von Di- und Trimeranteilen aus frisch gesponnenen Polycaprolactamfaserkabeln. Ein

jeweils maximal 2 mm langes Kabelstück wird von einem quer zur Laufrichtung des Kabels gerichteten Gasstrahl durchblasen.

312130 (53). Fäden durch Schmelzspinnen. Die Schmelze wird vor dem Spinnen durch ein Filter aus porösem gefrittetem Material gepreßt.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Fiberfeld:

309507 (P 52). Viscosefäden. Bei Nachbehandlungsbädern verschiedener Quellwirkungen werden die Durchmesser von den Bädern nachgeschalteten Führungswalzen derart verschieden gemacht, daß ein Mindestspannungswert nicht unterschritten wird und die Fadenspannungen vergleichmäßigt werden.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem:

309508 (P 51). Verspinnen einer von Natriumtrithiocarbonat befreiten, alkalischen, zinkhaltigen Cellulosexanthogenatlösung in ein wässriges Bad.

I. P. Bemberg AG, Wuppertal-Oberbarmen:

309884 (P 52). Spinnvorrichtung mit Brause für Fäden nach dem Kupferoxydammoniak-Verfahren, mit einem an der Brause konzentrisch zum Trichter angebrachten Kegel, dessen Mantelfläche parallel zum konischen Teil der Trichterwand verläuft. Gibt gleichmäßigere Fäden.

312129 (P 52). Hochfeste Seide aus Kupferoxydammoniakcelluloselösung. Der Streckvorgang erfolgt möglichst langsam und in einem besonderen Bereich des Koagulationszustandes, nämlich bei einer Viskosität der Fadenmasse von 50000-60000 Poise.

Phrix-Werke AG, Hamburg:

310467 (P 49). Poröse Cellulosefäden, durch Spinnen einer schaumig gemachten Spinnlösung in ein wässriges Bad. Zum Schaumigmachen wird ein wasserlöslicher Emulgator und eine wasserunlösliche, flüssige organische Substanz verwendet.

Union des Fabriques belges de Textiles artificiels Fabela S. A., Bruxelles:

310780 (P 52). Naßspinnen mit einer Fadengeschwindigkeit von mindestens 150 Metern pro Minute und vertikalem Spinntrichter, welchen Faden und Fallbad gleichzeitig durchlaufen. Der den Trichter verlassende Faden wird von einer Walze aufgenommen, an welcher die Verlängerung der Trichterachse Tangente bildet. Die Distanz vom Trichterende zur Walze ist mindestens gleich der Trichterlänge.

Imperial Chemical Industries Ltd. London:

311154 (P 51). Fäden aus Lösungen von Pfropfpolymeren aus Acrylnitril und hochpolymeren Substanzen mit einem Molekulargewicht von über 1000. Besseres Aufnahmevermögen für Farbstoffe unter Beibehaltung der guten textilen Eigenschaften des Polyacrylnitrils.

311759 (P 52). Spinnöse mit einer Anzahl von in einer starren Platte eingesetzten Rohren mit feiner Bohrung.

312132 (P 51). Ausfällen von Erdnußglobulin aus Lösungen. Man bringt den pH-Wert zuerst auf etwa 3, dann auf 5 und konzentriert in einer hochtourigen Zentrifuge zu einer glatten, 20- bis 40prozentigen Suspension.

Industrial Rayon Corporation, Cleveland:

311155 (P 51). Polyacrylnitrilfäden, aus einer Wasser und Äthylencarbonat enthaltenden Spinnlösung und Verspinnen in ein Wasser und Äthylencarbonat enthaltendes Koagulationsbad.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

311156 (P 51). Polyacrylnitrilfäden. Durch Verformen einer durch Anquellen des Polymerisates mit wasserfreier Flußsäure erhaltenen Paste.

311157 (P 51). *Idem.* Verspinnen einer Lösung des Polymerisates in einem Gemisch aus Nitromethan und Ameisensäure.

Courtaulds Ltd., London:

311158 (P 51). Gefärbte Viscosefäden. Eine wasserunlösliche färbende Substanz wird in einer nicht alternden, viskosen Lösung eines mit Viscose verträglichen Materials dispergiert und das Gemisch der Viscose zugesetzt.

312134 (P 51). Ausstoßen von Viscose in ein Schwefelsäure und Zinksulfat enthaltendes Koagulierbad. Man arbeitet in Gegenwart eines Polyalkylenpolyamins mit mindestens drei Aminogruppen. Gibt Fäden mit furchenfreier Oberfläche und dicker Haut.

Naanlooze Vennootschap Kunstzijdespinnerij Nyma, Nimwegen:

312542 (P 51). Entlüften von Viscose unter Vakuum. Im Entlüftungskessel sind über der Flüssigkeitsoberfläche Kühlmittel angebracht.

312543 (P 51). Entlüftung von Viscose unter Vakuum. Im Entlüftungskessel ist ein Überlauf vorhanden zum Abführen des Schaumes.

E. MEYER

Auswirkungen der Molekülphysik in der Chemie*

Von PD Dr. H. LABHART

Ciba AG, Basel

Die Molekülphysik ist eines jener Teilgebiete der Physik, von denen man einerseits behaupten kann, sie seien abgeschlossen und erledigt und andererseits feststellen muß, daß nur ein sehr kleiner Teil der ihnen zufallenden Aufgaben wirklich gelöst ist. Die Lehre vom Bau und von den Eigenschaften der Moleküle ist höchst wahrscheinlich in dem Sinne abgeschlossen, daß die Eigenschaften der Elementarteilchen, aus denen die Moleküle aufgebaut sind – Atomkerne und Elektronen –, und die Grundgesetze, welche man für die Beschreibung ihres Verhaltens benötigt, mit genügender Genauigkeit bekannt sind. Damit sollte im Prinzip jede beliebige Moleküleigenschaft erklärt werden können.

Andererseits ist das Gebiet der Molekülphysik in dem Sinne kaum angebrochen, als nur ein außerordentlich kleiner Teil der Konsequenzen aus den Grundgesetzen wirklich gezogen ist. In schlagendster Weise beweist dies der Zustand der Chemie, deren experimentelle Resultate eigentlich vom Molekülphysiker alle rein theoretisch sollten erklärt werden können. Tatsächlich ist aber der Chemiker bei seiner Arbeit heute noch weitgehend auf Regeln angewiesen, deren Gültigkeitsbereich infolge ihrer empirischen Grundlage nicht scharf abgegrenzt werden kann.

Die Chemie bildet deshalb ein besonders aktuelles Anwendungsgebiet der Molekülphysik. Es besteht wohl kein Zweifel darüber, daß, je wirklichkeitsgetreuer und je konkreter die Vorstellungen des Chemikers vom Bau seiner Moleküle sind, um so gezielter und sicherer er seine Experimente ansetzen und auswerten kann. Daher ist begreiflich, daß auch von der Seite der Chemie Fragen nach dem physikalischen Bau der Moleküle, nach ihrer Geometrie, nach dem Wesen der Kräfte, welche die Atome zusammenhalten und nach dem detaillierten physikalischen Ablauf von chemischen Reaktionen gestellt werden.

Die Chemie stellt bei weitem nicht das einzige, aber wahrscheinlich das weitestverzweigte Anwendungsgebiet der Molekülphysik dar. Es soll daher im folgenden versucht werden, eine Übersicht über die heute bedeutungsvolle Wechselwirkung zwischen diesen beiden Forschungsgebieten zu vermitteln. Die Ausführungen lassen sich am besten in drei Abschnitte unterteilen. Der

erste Abschnitt behandelt heute gebräuchliche experimentelle Methoden. Der zweite Abschnitt soll der Betrachtung einiger mit diesen Methoden gewonnener Ergebnisse gewidmet sein. Zuletzt wird auf die theoretische Deutung dieser Resultate eingegangen.

1. Experimentelle Methoden

Die große Schwierigkeit bei der experimentellen Untersuchung der Moleküle besteht darin, daß sie so klein sind. Sogar im elektronenmikroskopischen Bild findet man nur die allergrößten Moleküle eben als feine Körnchen angedeutet, ohne jedoch in ihren inneren Aufbau, der uns hier ja besonders interessiert, Einblick zu gewinnen.

Man ist daher auf weniger direkte Methoden angewiesen. Wir sind gezwungen, aus dem Ergebnis von Experimenten auf die Struktur der Moleküle zu schließen. Um eine Verbindung zwischen der wahren Struktur und dem Ergebnis des Experimentes herzustellen, bedarf es aber einer ganz definierten und exakten Vorstellung davon, auf welche Weise der Ausfall des Experimentes durch die Struktur beeinflusst wird, d. h. es bedarf einer Theorie.

Bei der Erforschung des Baus der einzelnen Atome hatte man schon erkannt, daß man auf Grund der klassischen Gesetze der Mechanik und Elektrodynamik allein nicht zu einem widerspruchsfreien Bild des Atombaues gelangen konnte. Man sah sich gezwungen, gewisse wenige zusätzliche Annahmen zu treffen, die dann eine lückenlose und widerspruchsfreie Erklärung einer ungeheuer großen Zahl von experimentellen Ergebnissen ermöglichten. Wir betrachten daher heute diese Annahmen als Naturgesetze im selben Sinne etwa wie den NEWTONSchen Beschleunigungssatz oder das COULOMBSche Gesetz von der gegenseitigen Kraftwirkung zweier elektrischer Ladungen.

Die exakte und universelle Formulierung dieser neuen Naturgesetze führte zur Quantentheorie, die wir heute als tausendfach bewährte, noch nie versagt habende und daher vertrauenswürdige Mittlerin zwischen experimentellen Ergebnissen und atomarer und mithin auch molekularer Struktur betrachten.

Die Experimente, welche man mit den Molekülen zwecks Erforschung ihrer Struktur durchführt, sind mannigfaltig und in zahlreichen Werken mehr oder we-

* Gekürzte Fassung der Antrittsvorlesung, gehalten am 13. Februar 1956 in Basel.

niger ausführlich beschrieben*¹. Im folgenden können daher nur wenige Beispiele behandelt werden, welche wir teils wegen ihrer besonderen Wichtigkeit, teils wegen ihrer Neuheit und Aktualität auswählen.

Einen wichtigen Platz unter den Methoden zur Erforschung der molekularen Strukturen nimmt nach wie vor die Spektroskopie ein. Wir wissen, daß jedes molekulare System nur diskrete Energiezustände annehmen kann und nur solche elektromagnetische Strahlung absorbieren und emittieren kann, deren Wellenlänge λ durch die Beziehung $\frac{hc}{\lambda} = \Delta E$ mit einer Energiedifferenz ΔE zwischen zwei möglichen Zuständen verknüpft ist. Durch Messung von Wellenlängen von Absorptionsstellen kann man daher auf Energieunterschiede im Molekül schließen. Je nach der Art des Anfangs- und Endzustandes sind diese Energieunterschiede von sehr verschiedener Größenordnung.

Handelt es sich um einen Übergang von einem Rotationszustand zu einem andern, so ist der Energieunterschied sehr klein. Solche Absorptionsstellen trifft man deshalb bei für spektroskopische Verhältnisse großen Wellenlängen, etwa im Gebiet um 1 cm. Dank der ungeheuren Entwicklung der Radartechnik kann man heute solche Wellen herstellen und sehr genaue Absorptionswellenlängen und damit Energieunterschiede zwischen Rotationszuständen messen. Man kann jedoch auf Grund der Quantentheorie diese Energieunterschiede berechnen und sieht, daß sie von den mechanischen Trägheitsmomenten des Moleküls abhängen. Damit kann man aus den Absorptionswellenlängen im Mikrowellengebiet auf die Trägheitsmomente und, weil man die Atommassen kennt, auf die Geometrie der Atomanordnung schließen. Der Zusammenhang zwischen Atomanordnung und Trägheitsmoment ist freilich nur bei einfachen Molekülen eindeutig. Bei komplizierteren, besonders bei niedrigsymmetrischen Molekülen werden die Mikrowellenspektren sehr linienreich und schwierig deutbar, so daß sich die Methode notgedrungen auf einfachere Moleküle beschränken muß. Ihre weitere Entwicklung ist daher nicht klar vorauszusehen. Die Aktivität auf diesem Gebiet ist heute groß².

Die Absorptionsbanden, die durch Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungszuständen der Moleküle entstehen, fallen in das Wellenlängengebiet einiger μ , also in das Infrarotgebiet. Aus der genauen Lage dieser Absorptionsbanden kann man daher auf die Ela-

stizität einzelner Bindungen schließen. Man hat festgestellt, daß die Elastizitätskonstante einer Bindung zwischen denselben Bindungspartnern, z. B. C und O, durchaus nicht konstant ist, sondern in charakteristischer, auf Grund eines ausgedehnten Tatsachenmaterials festgestellter Weise von der Art der Nachbarbindungen abhängt. Dadurch ist die Infrarotspektroskopie zu einem heute unentbehrlichen Hilfsmittel bei chemischen Konstitutionsaufklärungen geworden³. Die Absorptionsbanden im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet endlich sind durch Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenzuständen der Moleküle bedingt. Auch hier ist es bis heute noch nicht möglich gewesen, die Lage der Absorptionsbanden auf Grund der chemischen Konstitution mit einer der Meßgenauigkeit vergleichbaren Sicherheit zu berechnen. Jedoch ist die Ultraviolettspektroskopie in ähnlicher Weise wie die Infrarotspektroskopie auf Grund eines sehr umfangreichen Beobachtungsmaterials zu einer bedeutenden Hilfe für die chemische Forschung geworden⁴.

In den letzten Jahren hat eine aus der Kernphysik stammende Methode eine immer stärkere Anwendung auf chemische Probleme gefunden. Es ist dies die Methode der Kernresonanz.

Hat ein Atomkern ein magnetisches Moment, wie z. B. der Wasserstoffkern oder F^{19} , so kann dieser in einem von außen angelegten konstanten magnetischen Feld nur bestimmte Lagen und mithin auch bestimmte Energiezustände annehmen. Die Differenz zwischen verschiedenen Energiezuständen ist der Größe des Magnetfeldes am Ort des Kerns proportional. Die Elektronen in der Nähe der Kerns werden durch das von außen angelegte Magnetfeld ebenfalls beeinflusst und geben ein von ihrem Zustand, von ihrer Zahl und vom angelegten Magnetfeld abhängiges Zusatzfeld am Ort des Kerns. Dadurch werden die Energiedifferenzen zwischen den möglichen Zuständen des Kerns vom Zustand der Elektronenhülle abhängig. Durch sehr genaue Messung der Wellenlänge der Absorption oder Streuung elektromagnetischer Strahlung kann man diese sehr geringen Zusatzfelder bestimmen.

Sie sind, gemessen am Wert des von außen angelegten Magnetfeldes, für einige Typen von CH-Bindungen in Abb. 1 aufgetragen. Die ausgewählten Beispiele sind so angeordnet, daß ein systematischer Verlauf dieses sogenannten *chemical shift* entsteht. Zum Vergleich sind rechts die entsprechenden Infrarotzuordnungen aufgetragen. Man erkennt leicht, daß die Kernresonanzmethode bezüglich der Art von CH-Bindungen eine wesentlich feinere Differenzierung ermöglicht als die Infrarotspektroskopie. Bei der Untersuchung von Bindungen zwischen gewissen andern Partnern, z. B. C und O, ist

* Entsprechend dem Übersichtscharakter des vorliegenden Aufsatzes wurden in das Literaturverzeichnis, ohne Vollständigkeit anzustreben, hauptsächlich solche Werke und Originalarbeiten aufgenommen, die selbst wiederum als Übersicht über ein Teilgebiet geeignet scheinen.

¹ A. WEISSBERGER, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Vol. I-III, Interscience, New York 1949. E. A. BRAUDE und F. C. NACHOD, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New York 1955. H. A. STUART, *Die Physik der Hochpolymeren*, Band 1: *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer, Berlin 1952.

² TOWNES und SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York 1955.

³ W. BRÜGEL, *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, Steinkopff, Darmstadt 1954. L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, London 1954.

⁴ A. E. GILLAM und E. S. STEIN, *Electronic Absorption Spectroscopy*, London 1954.

dagegen die Kernresonanzmethode gegenüber der IR-Methode stark im Hintertreffen. Man schließt daraus, daß sich die beiden hier verglichenen Methoden in wertvoller Weise ergänzen. Die Anwendung der Kernresonanz auf chemische Probleme steht noch in ihrem Anfang⁵. Ihre Zukunft ist vielversprechend.

Die bisher besprochenen Verfahren haben gemeinsam, daß unmittelbar aus dem Experiment auf eine Energiedifferenz geschlossen wurde. Alle weiteren Folgerungen, insbesondere die Ermittlung der Geometrie des Moleküls, waren indirekt.

Genau umgekehrt verhält es sich bei der Beugung von Röntgenstrahlen. Aus den beobachteten Winkeln und Intensitäten der Röntgeninterferenzen an Kristallen kann man rückwärts auf die geometrische Elektronenverteilung schließen⁶. Man erhält auf diese Weise Bilder von Molekülen, welche einen ungemein direkten Eindruck von deren geometrischem Bau vermitteln, ohne jedoch Auskunft über die energetischen Verhältnisse zu geben. Abb. 2 zeigt das Anthracenmolekül, wie es von ROBERTSON und Mitarbeitern in Glasgow bestimmt wurde⁷. Hier ist ein Schnitt durch die Kernebene des Moleküls dargestellt. Ähnlich wie in einer Landkarte Punkte gleicher Höhe durch Kurven verbunden sind, sind hier Punkte gleicher mittlerer Elektronendichte durch Kurven verbunden. Man erkennt deutlich die Elektronensammlungen um die 14 Kohlenstoffatome. Die H-Atome sind eben angedeutet. Deutlich sichtbar sind auch die Stellen größerer Elektronendichte zwischen den aneinander gebundenen C-Atomen. Ein weiteres Beispiel ist in Abb. 3 dargestellt. Es handelt sich um die von NOWACKI und BÜNKI⁸ berechnete Elektronendichte im Xanthazolmolekül. Gegenüber dem letzten Bild sind hier zusätzlich intermolekulare H-Brücken angedeutet.

Leider ist die Berechnung solcher Molekülbilder nicht nur mit sehr großer Arbeit verbunden, sondern es braucht dazu großes Geschick und viel Findigkeit und Erfahrung, so daß solche Arbeiten nur an wenigen spezialisierten Instituten der Welt erfolgreich durchgeführt werden können. Dementsprechend ist die Zahl der so untersuchten Moleküle verhältnismäßig klein.

Experimente der dargestellten Arten liefern die Grundlagen unserer heutigen Anschauungen vom physikalischen Bau der Moleküle.

⁶ J. N. SHOOLERY, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1401. J. N. SHOOLERY und H. WEAUER, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 6 (1955) 433.

⁷ M. J. BUEGER, *X-Ray Crystallography*, 1949. N. F. M. HENDY, H. LIPSON und W. A. WOOSTER, *The Interpretation of X-Ray Diffraction Photographs*, London 1951.

⁸ ROBERTSON et al., *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 254.

⁹ NOWACKI und BÜNKI, *Z. Kristallogr.* 106 (1954) 339.

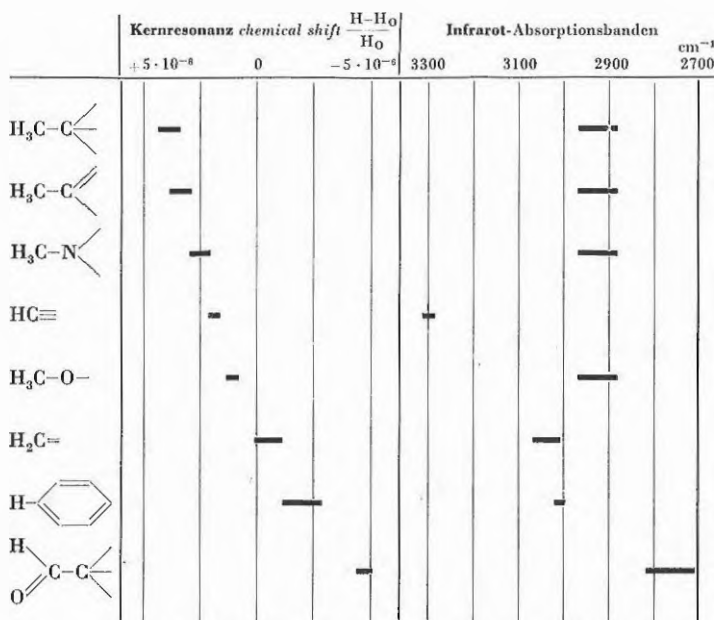


Abb. 1. Vergleich zwischen Kernresonanz und Infrarotabsorption

2. Experimentelle Ergebnisse

Fragt man rein qualitativ, durch welche physikalischen Tatsachen der Raum zwischen zwei chemisch gebundenen Atomen gekennzeichnet sei, so kann man feststellen, daß dort, wo die chemische Bindung ihren Sitz haben muß, besonders hohe Elektronendichten zu treffen sind. Die chemische Bindung geht also mit der Bildung von Elektronenbrücken parallel. Ferner beobachtet man, daß der Abstand zwischen chemisch ge-

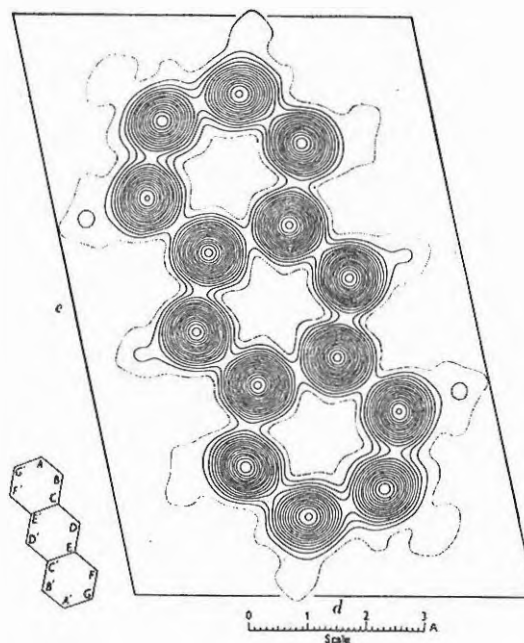


Abb. 2. Elektronendichte im Anthracenmolekül nach ROBERTSON et al.⁷

bundenen Atomen wesentlich kleiner ist als der Abstand, auf den sich Atome, ohne eine Bindung einzugehen, nähern können. Die Erklärung dafür, warum diese Elektronenbrücken einen besonders starken Halt zwischen den Bindungspartnern bedingen, ist eine Aufgabe der Theorie, auf die später eingegangen wird.

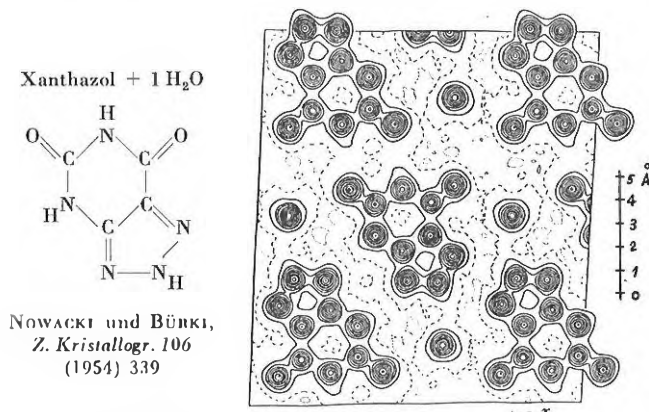





Abb. 3 Elektronendichte im Xanthazolmolekül

Betrachtet man die Bindungen *grob quantitativ*, so erkennt man eine weitgehende Konstanz der Bindungsenergien, Bindungsabstände und Bindungswinkel. Man kann daher jede Bindung in erster Näherung als charakteristisches Bauelement der Moleküle betrachten. Tab. 1 gibt einige besonders wichtige Beispiele⁹.

Diese Tatsache gestattet in vielen Fällen, die gesamte Bindungsenergie selbst größerer Moleküle durch Addition der Energien der einzelnen Bindungen mit guter Genauigkeit abzuschätzen. Andererseits kann man die Geometrie der Moleküle mit guter Näherung anhand baukastenartig zusammensetzbarer Modelle rekonstruieren¹⁰.

Tab. 1

| Bindung | Bindungsabstand in Å | Bindungswinkel | Bindungsenergie in kcal/mol |
|---|----------------------|------------------------|-----------------------------|
| C-C | 1,54 ± 0,02 | — | 62,8 |
| C=C | 1,34 ± 0,02 | — | 101,2 |
| C-H | 1,09 ± 0,02 | — | 85,6 |
|  | — | tetraedrisch 109,5° | — |
|  | — | trigonal 120° | — |
|  | 0,95 | 105° | 110 |

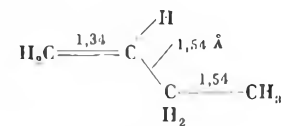
⁹ Ausführlichere Zusammenstellungen findet man z. B. bei SYRKIN und DIATKINA, *Structure of Molecules*, London 1950. II. A. STUART, *Die Physik der Hochpolymeren*, Band 1: *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer, Berlin 1952.

¹⁰ G. BRUEGLEN, *Fortschr. chem. Forsch.* 1 (1950) 642.

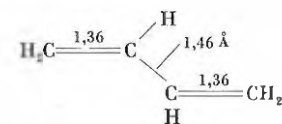
Abb. 4 zeigt solche Modelle der Moleküle, von denen in Abb. 2 und 3 die durch Röntgenanalyse berechnete Elektronendichte gezeigt wurde. Solche Modelle sind für den modernen Chemiker seit Jahren zu einer wertvollen Forschungshilfe geworden. Manche Struktur, die man valenzstrichmäßig schreiben könnte, erweist sich beim Versuch einer modellmäßigen Darstellung aus sterischen Gründen unmöglich. Manche funktionellen Gruppen komplizierterer Moleküle, welche im Formelbild weit voneinander entfernt scheinen, erweisen sich im Modell als sehr benachbart.

Natürlich muß man sich bei der Benützung dieser Modelle immer vor Augen halten, daß sie lediglich eine sehr rohe erste Näherung für das Kräftespiel in Molekülen und für deren Raumbeanspruchung zu geben imstande sind.

Bei *genauerer Ausmessung* besonders von Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen oder mit aromatischen Ringen findet man beachtliche Abweichungen vom Baukastenprinzip. Während man z. B. bei 1-Buten die normalen Längen der Einfach- und Doppelbindungen findet, nämlich:



zeigt 1,3-Butadien wesentliche Abweichungen hiervon.



Physikalisch betrachtet, heißt dies, daß die Einfachbindung beim Butadien elektronenmäßig etwas anders ge-

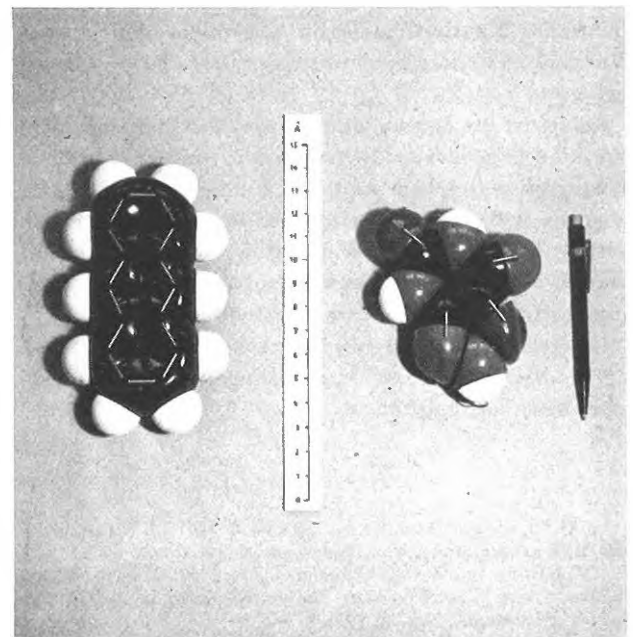
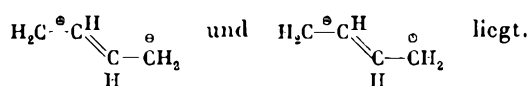


Abb. 4. Klottenmodelle von Anthracen und Xanthazol

baut sein muß als beim Buten. Diese Änderung ist offenbar bedingt durch die konjugierte Stellung der Doppelbindungen und beweist, daß die Eigenschaften einer Bindung nicht nur von den Bindungspartnern abhängen, sondern auch durch die weitere Umgebung im Molekül mitbestimmt werden. Das herausgegriffene Beispiel ist kein Sonderfall.

Bemerkenswert an der Situation ist die Tatsache, daß der Chemiker infolge der Art der ihm zur Verfügung stehenden Formelsymbole genötigt ist, in diesen beiden Fällen für physikalisch verschiedene Bindungen dasselbe Symbol zu verwenden. Dieser offensichtliche Mangel der chemischen Schrift ist seit längerer Zeit wohl bekannt, und es fehlt nicht an Versuchen, diese Schrift zu vervollkommen¹¹. Eine heute vielfach gebräuchliche Art ist die Formulierung der Grenzformen. Man sagt, um wieder auf das Beispiel des Butadiens zurückzukommen, daß der wahre Zustand des Butadienmoleküls nicht durch die angeschriebene Formel allein wiedergegeben wird, sondern daß er irgendwo zwischen dieser Formel und zwei Grenzformen, nämlich



Dadurch erhält die mittlere Bindung etwas Doppelbindungscharakter und die äußere Bindung etwas Einfachbindungscharakter, wodurch sich die Anomalien ihrer Länge formal beschreiben lassen.

Bei 1-Buten läßt sich unter Wahrung der Wertigkeiten der C-Atome keine Grenzform schreiben, bei der die ursprüngliche Doppelbindung zur Einfachbindung wird und umgekehrt. Tatsächlich scheint hier ja auch die Doppelbindung keinen Einfachbindungsanteil zu besitzen.

Ein besonders krasser Fall ist Benzol, von dem wir wissen, daß es ein genau reguläres Sechseck bildet. Die formale «Erklärung» lautet: Der Zustand von Benzol liegt zwischen den beiden gleichwertigen KÉKULÉ-Formen.



Der Vergleich mit den physikalischen Meßresultaten wie auch mit den chemischen Eigenschaften (z. B. Reaktivitäten) zeigt bei unzähligen Verbindungen, daß dieser Formalismus in stande ist, nicht nur Beobachtungstatsachen zu systematisieren, sondern auch zu einem gewissen halbquantitativen Grade Eigenschaften vorauszusagen.

Obschon ein Formalismus keine Erklärung darstellt, muß die Tatsache seiner Gültigkeit doch ernst genommen und als Ausdruck einer Gesetzmäßigkeit gewertet werden. Eine Theorie der chemischen Bindung sollte daher auch in stande sein, diesen Formalismus zu erklären, und die Grenzen seiner Gültigkeit festlegen.

¹¹ A. E. REMICK, *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*, 2. Auflage 1945. C. A. GROB, *Chimia* 8 (1954) 137.

3. Die Theorie der chemischen Bindung

Man erstaunt immer wieder, zu vernehmen, daß die erste wirkliche Erklärung der homöopolaren chemischen Bindung erst im Jahre 1927 gelang¹². Daß dies nicht schon früher möglich war, liegt einerseits darin begründet, daß man vor 1911–1913 nicht wußte, daß die Atome aus einem kleinen schweren Kern und einer sie umgebenden Elektronenwolke aufgebaut sind, und ist andererseits das Ergebnis einer allzu kühnen Extrapolation, der man in jenen Jahren aus begrifflichen Gründen anheimfiel. Stellen Sie sich einen Stein oder Ball vor, der zwischen den Wänden eines Raumes bewegt wird. Auch wenn wir die feinsten Meßinstrumente gebrauchen würden, die uns zur Verfügung stehen, würden wir feststellen, daß dieser Stein eine absolut kontinuierliche Folge von Werten der Geschwindigkeit und damit der kinetischen Energie annehmen kann, wenn wir ihn beschleunigen. Insbesondere würden wir feststellen, daß er unberührt absolut ruhig und in bezug auf die Wände unbewegt daliegen kann. Man muß sich nun fragen, was passiert, wenn der Raum, in dem dieser Körper eingeschlossen ist, immer kleiner wird, bis er die Dimension eines Moleküls, und der Körper, der sich darin aufhält, immer leichter und leichter wird, bis er nur noch eine Elektronenmasse besitzt. Man glaubte nun zunächst, daß sich das Elektron im Raum mit molekularen Dimensionen gleich verhalte wie der Stein im Raum von makroskopischer Größenordnung. Dies erwies sich als Irrtum. Eine Reihe von Arbeiten aus der Mitte der zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts zeigten, daß das Verhalten des Elektrons in so kleinen Raumabschnitten wesentlich anders angenommen werden muß¹³. Ein Elektron kann dementsprechend in einem Molekül seine kinetische Energie nie ganz verlieren, sondern muß auch im Zustand tiefster Energie noch kinetische Energie besitzen, welche um so kleiner ist, je größer der Raumabschnitt, der ihm zur Verfügung steht.

Diese fundamentale Erkenntnis führte in ihrer quantitativen Formulierung zur Quantenmechanik und öffnete schlagartig das Tor zum Verständnis der chemischen Bindung. Man kann damit roh und qualitativ sofort einsehen, warum zwei Atome eine homöopolare Bindung eingehen können: Sind die zwei an der Bindung beteiligten Atome isoliert, so steht ihren Elektronen nur je der kleine Raum der Umgebung der Atomkerne zur Verfügung. Die minimale kinetische Energie des Systems ist daher groß. Nähern sich die Atome jedoch auf so kleine Distanz, daß sich die Aufenthaltsgebiete ihrer Elektronen etwas überlappen, so erweitert sich dadurch der Aufenthaltsraum der Elektronen, indem jedes sich in das Gebiet des Nachbaratoms ausbreiten kann. Dadurch kann es nach dem oben Gesagten Energie ab-

¹² HEITLER und LONDON, *Z. Physik* 44 (1927) 455.

¹³ Als allgemeinverständliche Einführungen eignen sich z. B.: P. JORDAN, *Die Physik des 20. Jahrhunderts*, Braunschweig 1938. A. HILDESHEIMER, *Die Welt der ungewohnten Dimensionen*, Sijthoff, Leiden 1953.

geben, welche als Bindungsenergie oder Reaktionsenergie frei wird.

Die exakte Ausarbeitung einer Theorie der chemischen Bindung stößt jedoch auf erhebliche Schwierigkeiten. Das Problem kann ganz allgemein so formuliert werden:

Gegeben: gewisse Atomkerne und die dazu passende Zahl von Elektronen.

Gesucht: Der energetisch günstigste Zustand dieses Systems von Partikeln.

Das Problem in solcher Allgemeinheit und Isoliertheit behandeln zu wollen ist aber nicht sehr klug und nicht sehr aussichtsreich. Man kann zwar auf Grund der Gesetze der Quantenmechanik die Gleichung dieses Systems leicht anschreiben. Man hat aber bis heute diese allgemeine Gleichung nicht exakt lösen können. Man ist daher einerseits auf Näherungsverfahren angewiesen und wird sich andererseits auf die Erfahrungen und Resultate, welche man bei den etwas einfacheren, aber ähnlichen Problemen des Atombaus gewonnen hat, zunutze machen.

Diese Näherungsverfahren zielen alle zunächst dahin, so viele Variablen des Gleichungssystems zu separieren wie möglich. Anschaulich ausgedrückt, heißt dies, die Elektronen in solche Gruppen zu unterteilen, daß zwischen den Elektronen der einen Gruppe und den Elektronen einer andern Gruppe eine möglichst kleine Wechselwirkung besteht. Damit kann man das allgemeine komplizierte Problem auf die Lösung mehrerer einfacherer Teilprobleme zurückführen. Vor allem auf Grund der Erfahrungen aus der Behandlung des Atombaus hat sich gezeigt, daß die folgende Unterteilungsart eine einigermaßen aussichtsreiche Behandlung des Problems ermöglicht:

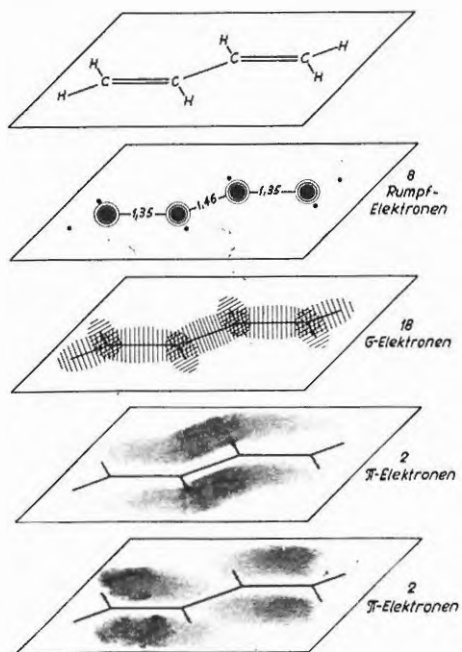


Abb. 5. Aufteilung der Elektronen in Butadien

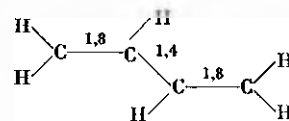
Man unterscheidet gewöhnlich zwischen Rumpf- und Valenzelektronen. Rumpfelektronen sind mit großer Energie in der unmittelbaren Nähe der Kerne festgehalten. Sie schirmen die Kernladung ab, sind aber im übrigen für die chemische Bindung nahezu unwirksam, weil sich die Aufenthaltsgebiete der Rumpfelektronen verschiedener Kerne nicht merklich überlappen.

Die relativ wenigen Valenzelektronen des Moleküls sind allein am Bindungsmechanismus beteiligt. Sie lassen sich ihrerseits in zwei Gruppen mit relativ kleiner Wechselwirkung unterteilen in die σ -Elektronen und die π -Elektronen. Der Unterschied dieser Typen geht aus Abb. 5 hervor, in der die Elektronen des Butadienmoleküls in einzelnen Gruppen auseinander gezeichnet sind. Hier ist die räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit angedeutet.

Als σ -Elektronen bezeichnet man üblicherweise solche, deren Wahrscheinlichkeitswolke zur Bindungsachse axialsymmetrisch ist. Die Wahrscheinlichkeitswolke der π -Elektronen hat jedoch eine Knotenebene, welche durch die Bindungsachse geht.

Auf Grund recht allgemein gültiger Überlegungen kann man ableiten, daß π -Elektronen in einem Molekül immer dann auftreten, wenn der Chemiker zur Erhaltung der Valenzregeln Doppelbindungen zu schreiben gezwungen ist. Man darf deshalb die π -Elektronen als die eigentlichen Vermittler der Doppelbindung ansehen, und kann die Zahl der π -Elektronen, welche sich zwischen zwei Bindungspartnern im Zeitmittel aufhalten, als Maß für den Doppelbindungscharakter dieser Bindung betrachten. Ist diese Zahl 2, so spricht man von einer vollständigen Doppelbindung, liegt sie zwischen 0 und 2, so bezeichnet man die Partner als teilweise doppelt gebunden und charakterisiert die Bindungsordnung mit einer entsprechend der π -Elektronenzahl zwischen 1 und 2 liegenden Zahl. Betrachtet man die Abb. 5 unter diesem Gesichtspunkt, so schließt man aus der angedeuteten π -Elektronenverteilung, daß die mittlere Bindung teilweise Doppelbindungscharakter aufweist. Man kann auf diese Weise die Bindungsordnung zahlenmäßig fassen. Im vorliegenden Fall ist sie für die mittlere Bindung etwa 1,4, für die Endbindungen des Butadiens je etwa 1,8. Dieses Ergebnis ist besonders darum interessant, weil es rein theoretisch-physikalisch gewonnen wurde und das Resultat des für den Physiker merkwürdigen chemischen Formalismus bestätigt.

Man ist in letzter Zeit in zunehmendem Maße dazu übergegangen, diese Bindungsordnungen in die Strukturformeln einzuschreiben. Man spricht dann von Molekulardiagrammen¹⁴. Das Molekulardiagramm von Butadien ist folgendes:



¹⁴ COULSON, *Valency*, 2. Auflage, Oxford 1954. B. PULLMAN und A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Paris 1952.

Der Chemiker kann daraus besser als aus der gewöhnlichen Formel Schlüsse auf das Verhalten der Moleküle ziehen. Wenn es um die Frage geht, an welchem Atom dieses Moleküls mit andern reagiert, argumentiert er beispielsweise wie folgt: Die endständigen C-Atome sind valenzmäßig im Molekül weniger engagiert als die inneren C-Atome. Sie haben daher mehr freie Valenzen und werden deshalb reaktionsfähiger sein. Diese Schlussweise führt meistens zu richtigen Resultaten, ist aber physikalisch noch keineswegs fundiert¹⁵.

Die π -Elektronen können sich, wie in der Abbildung des Butadiens angedeutet, über das ganze konjugierte System ausbreiten. Sie sind nicht wie die σ -Elektronen auf einzelne Bindungen lokalisiert und bilden deshalb die Ursache für die nicht baukastenartige Struktur der Moleküle. Jedoch werden nicht nur Abweichungen von Bindungslängen und gewisse Anomalien in den Bindungsenergien konjugierter Moleküle durch die π -Elektronen bedingt, sondern auch ganz wesentlich die optischen Eigenschaften, insbesondere die Absorption von ultraviolettem und sichtbarem Licht. Die theoretische Berechnung der Farbe organischer Verbindungen läuft immer auf die Ermittlung der möglichen Energiezustände des π -Elektronensystems hinaus. Es fehlt daher nicht an Ansätzen, um dieses Problem zu lösen. Eine der erfolgreichsten Näherungen wurde fast gleichzeitig von KUHN¹⁶, BAYLISS¹⁷ und SIMPSON¹⁸ gefunden und in verschiedenen Instituten¹⁹ weiter ausgebaut. Danach werden die π -Elektronen ähnlich behandelt wie die Leitungselektronen in Metallen. Ihr Aufenthaltsraum ist auch im Falle der Farbmoleküle durch die Geometrie des konjugierten Systems gegeben. Die analytische Lösung der bei der mathematischen Formulierung dieser Vorstellung auftretenden Gleichungen ist oft schwierig oder unmöglich. Daher leisten hierbei Analogierechengeräte vorzügliche Dienste. Wenn es möglich ist, irgendein mechanisches oder elektrisches System zu konstruieren, welches durch dieselben Gleichungen wie das Elektron im Molekül beschrieben wird, so kann man aus Messungen des Verhaltens dieses Systems auf die Energiezustände der π -Elektronen im Molekül schließen. Ein solches System zeigt Abb. 6²⁰. Diese aus Federn und Klötzchen zusammengesetzte Apparatur bildet hier das π -Elektronensystem von Anthrachinon nach. Man erkennt die drei anellierte, zu Rechtecken verformten Ringe und die zwei Carbonylgruppen. Aus den mechanischen Eigenfrequenzen folgen sehr einfach die Energie

¹⁵ H. HARTMANN, *Z. Elektrochem.* 54 (1950) 380.

¹⁶ H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1441; *Chimia* 4 (1950) 203; *Experientia* 9 (1953) 41; *Chimia* 9 (1955) 237.

¹⁷ N. S. BAYLISS, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 287, 17 (1949) 1353.

¹⁸ W. T. SIMPSON, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 1218.

¹⁹ Übersichtsreferat: J. R. PLATT, in *Radiation Biology*, Vol. 3: *Biological Effects of Visible Radiation* (im Erscheinen).

²⁰ H. LADHART, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1689. Ein entsprechendes elektrisches Modell wurde von G. KRON, *Physic. Rev.* 67 (1945) 39, 44; *J. Appl. Physics* 16 (1945) 172, angegeben und von H. KUHN, *Chimia* 9 (1955) 237, ein- und zweidimensional auf Probleme der Farbstoffchemie angewendet.

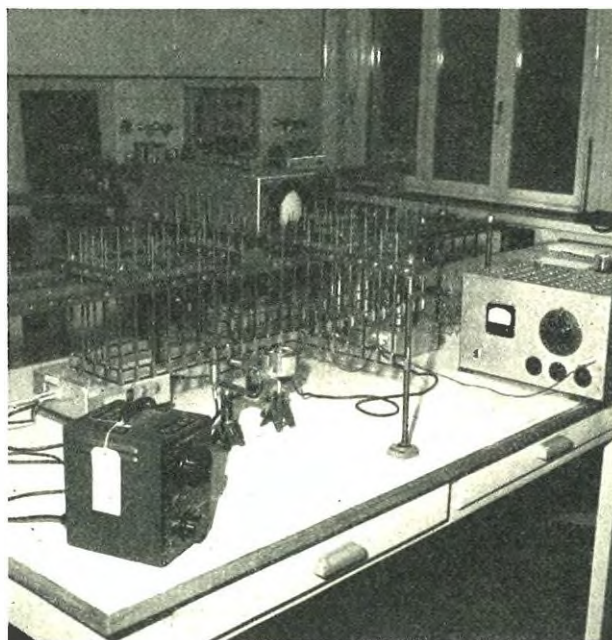


Abb. 6. Mechanisches Analogierechengerät zur Ermittlung der Energiezustände von π -Elektronen

des Grundzustandes und der angeregten Zustände der π -Elektronen dieses Moleküls. Daraus folgt rein theoretisch, daß Anthrachinon bei 272 $m\mu$ und bei 236 $m\mu$ starke Absorptionsbanden aufweisen sollte. Der Vergleich mit dem in Abb. 7 dargestellten, in Lösung gemessenen Absorptionsspektrum des Anthrachinons zeigt, daß diese Voraussage mit guter Näherung zutrifft. Die Theorie ist allerdings noch lange nicht genügend ausgebaut, um in allen Fällen rein rechnerisch die Absorptionseigenschaften auf Grund der chemischen Konstitution mit Bestimmtheit vorzuberechnen.

Dieser Grad der Übereinstimmung ist charakteristisch für den Zustand der Theorie der Moleküleigenschaften. Nur die einfachsten Systeme, das Wasserstoffmolekül und einige andere zweiatomige Moleküle können mit einer der Meßgenauigkeit vergleichbaren Präzision berechnet werden. Die Vernachlässigungen, die man bei größeren Molekülen einzuführen genötigt ist, bedingen vorläufig noch recht spürbare Fehler der theoretischen

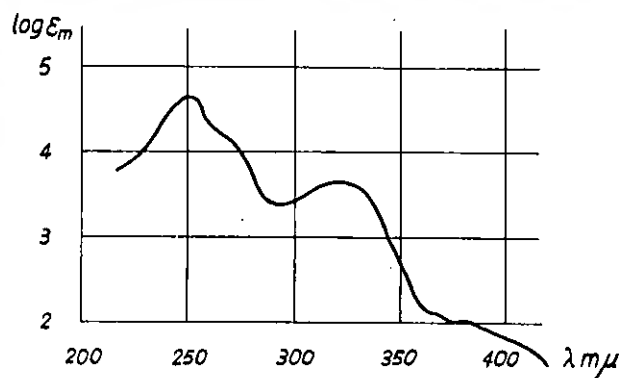


Abb. 7. Absorptionsspektrum von Anthrachinon, gelöst in 1,4-Dioxan. Nach FRIEDEL und ORCHIN, *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, New York 1951

Voraussagen. Immerhin ist zu betonen, daß es viele Fälle gibt, in denen eine theoretische Behandlung mit der heute möglichen Genauigkeit durchaus genügt, um das Wesentliche des Problems zu erfassen. In diesem Sinne darf man einige der von der Chemie gestellten Fragen als vorläufig gelöst betrachten. Andererseits stößt man heute bei der physikalischen Betrachtung von chemischen Vorgängen noch auf mehr unerklärte als aufgeklärte Erscheinungen.

Die Kenntnis und die Methoden der theoretischen Behandlung der physikalischen Vorgänge, welche sich bei den chemischen Reaktionen von Molekülen abspielen, stecken zurzeit noch in ihren Anfängen und, um ein anderes Beispiel herauszugreifen, hat man heute noch mangelhafte Einsicht in die molekularphysikalischen Bedingungen für Löslichkeit oder Unlöslichkeit eines Stoffes. Solche Probleme werden die Molekülphysiker noch geraume Zeit in Atem halten.

Neuere Arbeiten über Photosynthese*

Von H. U. HOSTETTLER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Über die Assimilation in den grünen Pflanzen sind in den letzten Jahren zahlreiche Arbeiten erschienen, die aufschlußreiche Einblicke in den Reaktionsverlauf bei der Photosynthese vermitteln und neue Wege für die weitere Bearbeitung dieses Gebiets zeigen. Einen großen Teil der neuen Erkenntnisse verdankt man der Verwendung von radioaktiven Isotopen.

Quantenbedarf der Photosynthese

Über das Problem des Quantenbedarfs gehen die Meinungen verschiedener Wissenschaftler nach wie vor stark auseinander. O. WARBURG findet mit einer seit mehreren Jahren entwickelten Versuchstechnik den sehr niedrigen Quantenbedarf von 3 bis 5 Quanten pro Sauerstoffmolekül. Auf Grund seiner Messungen hat WARBURG die Theorie des Einquantenprozesses bei der Photosynthese aufgestellt, die aber seitens des Physikers JAMES FRANCK hauptsächlich durch theoretische Argumente stark angefochten wird.

Für seine Messungen verwendet WARBURG¹ eine Suspension der Alge *Chlorella*. Die Intensität des in die Suspension einfallenden Lichtstrahles wird bolometrisch bestimmt. Das Licht, das die Suspension wieder verläßt, ohne absorbiert zu werden, wird durch ein Aktinometer aufgefangen und gemessen. Die Mengen Sauerstoff und Kohlendioxyd, die während des Versuchs entstehen bzw. verbraucht werden, können aus Druckänderungen im Gasraum über der Algensuspension berechnet werden.

Zunächst scheint es aus energetischen Gründen unmöglich, daß die Voraussetzungen für einen Einquantenprozeß bei der Photosynthese vorliegen können, d. h. daß ein Lichtquant ein Molekül Sauerstoff freisetzen und dabei ein Molekül Kohlendioxyd reduzieren kann. Die Energie eines Mols Lichtquanten von der Frequenz des roten Lichtes beträgt 41 kcal, die Reduktionsenergie für ein Mol Kohlendioxyd hingegen beträgt

112 kcal. Dies ist die Verbrennungsenergie einer CH_2O -Gruppe eines Kohlenhydrates zu Wasser und Kohlendioxyd. Vorausgesetzt, daß die aufgenommene Lichtenergie zu 100% ausgenützt werden kann, liefert ein Lichtquant dennoch nur ungefähr einen Drittel der zur Reduktion eines Moleküls Kohlendioxyd notwendigen Energie. Nach WARBURGS Theorie werden die andern zwei Drittel von der Pflanze anfänglich leihweise zur Verfügung gestellt. Durch eine nachhinkende Rückreaktion werden aber zwei von drei gebildeten Sauerstoffmolekülen wieder verbraucht. Durch diese exergonische, mit der Atmung vergleichbare Rückreaktion wird die ausgeliehene Energie wieder frei. Somit erscheint nur jedes dritte, ursprünglich gebildete Sauerstoffmolekül in der Stoffbilanz. Der theoretisch kleinste Quantenbedarf der Photosynthese liegt damit bei ungefähr drei Quanten pro Sauerstoffmolekül, obwohl die Bildung von Sauerstoff und die gleichzeitige Reduktion von Kohlendioxyd primär ein Einquantenprozeß ist; es braucht eben drei solcher Primärreaktionen pro in der Bilanz erscheinendes Sauerstoffmolekül.

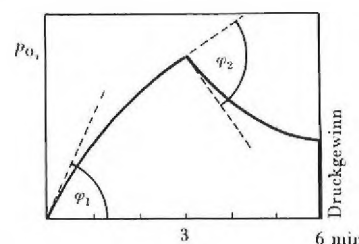


Abb. 1. Aufspaltung der Photosynthese in Lichtreaktion und Rückreaktion (nach WARBURG, *Naturwiss.* 39 [1953] 337)

Diese Anschauungen werden gut illustriert durch die in Abb. 1 wiedergegebene Kurve, welche den Sauerstoffdruck über einer Algensuspension während einer dreiminütigen Belichtung und der anschließenden Dunkelperiode darstellt. Der Sauerstoffdruck steigt nicht linear mit der Zeit an, sondern die Sauerstoffproduktion ist gleich nach dem Einschalten der Beleuchtung etwas größer. Die Kurve geht erst nach ungefähr drei Minuten

* Nach einem Referat im Chemischen Kolloquium der Universität Zürich.

¹ O. WARBURG und Mitarbeiter, *Z. Naturforsch.* 6b (1951) 12, 134, 285; *Naturwiss.* 39 (1952) 337.

in eine Gerade über. Auch zu Beginn der Dunkelperiode zeigt sich eine Anomalität, indem vorerst noch Sauerstoff verbraucht wird. Erst nach drei weiteren Minuten bleibt der Druck konstant, wobei der rechts außen eingezeichnete Druckgewinn resultiert. Der Sauerstoffverbrauch durch die Atmung wird während des ganzen Versuchs durch einen nicht gemessenen Lichtstrahl kompensiert und erscheint nicht im Diagramm. Dieser Kurvenverlauf rührt daher, daß die Lichtreaktion durch die erwähnte nachhinkende Rückreaktion überlagert ist. Zu Beginn der Belichtungszeit ist noch keine Rückreaktion vorhanden. Wird für diese Stelle der Kurve die absorbierte Lichtmenge gemessen, resultiert ein Quantenbedarf, der ungefähr bei einem Quant pro Sauerstoffmolekül liegt. Die Rückreaktion erreicht nach drei Minuten ihren vollen Wert. Der Quantenbedarf des stationär gewordenen Vorgangs beträgt 3 bis 5 Quanten pro Sauerstoffmolekül. Durch Ausschalten der Beleuchtung wird die Lichtreaktion momentan abgestoppt. Daß während einiger Minuten noch Sauerstoff verbraucht wird, ist der langsam abklingenden Rückreaktion zuzuschreiben. Der eingezeichnete Winkel φ_2 entspricht der Geschwindigkeit der reinen Lichtreaktion; er ist ungefähr gleich groß wie der Winkel φ_1 .

JAMES FRANCK² zeigt in einer sehr umfangreichen Arbeit, daß der kleinste mögliche Quantenbedarf aus thermodynamischen und quantentheoretischen Gründen bei 6 bis 8 Quanten pro Sauerstoffmolekül liegen muß. FRANCK findet Einwände, daß Lichtenergie nicht zu 100% in chemische Energie verwandelt werden kann, analog wie sich Wärme auch nicht beliebig in eine andere Energieform überführen läßt. Die wichtigsten Gründe von FRANCK seien kurz aufgezählt:

1. Chlorophyll geht wahrscheinlich nicht in den ersten angeregten Singulettzustand über, sondern in einen metastabilen Triplettzustand, dessen Anregungsenergie nicht 41 kcal, sondern nur 36 kcal beträgt.

2. Die Reduktionsenergie ist nicht numerisch gleich der Verbrennungswärme von 112 kcal, sondern es ist die Änderung der freien Energie von 117 kcal einzusetzen.

3. Die Änderungen in den Elektronenschalen der Moleküle bei einer photochemischen Reaktion bedingen veränderte Abstände zwischen den Atomkernen. Beim Verändern ihrer Lage geraten die Atomkerne in Schwingungen, was bedeutet, daß ein Teil der Anregungsenergie in Wärme umgewandelt worden ist. Dieser Verlust beträgt etwa 7 kcal.

4. Die Sauerstoffentwicklung bei der Photosynthese muß über organische Peroxyde gehen. Bei der Sauerstoffabspaltung aus diesen Peroxyden gehen mindestens 20 kcal pro Mol als Wärme verloren.

5. Die Wasserstoffatome, die zur Reduktion von Kohlendioxyd gebraucht werden, müssen als Radikale, die an Enzyme gebunden sind, übertragen werden. Bei

der Reduktion vereinigen sich die Radikale zu valenzgesättigten Molekülen; dabei gehen mindestens 6 kcal als Wärme verloren.

An der Richtigkeit von WARBURGS Messungen kann direkt keinesfalls gezweifelt werden. FRANCKS Erklärung der – nur scheinbaren – guten Ausbeuten von WARBURG lautet folgendermaßen: Wie weiter unten gezeigt wird, muß für die Aufnahme des Kohlendioxyds von der Pflanze aus dem Kohlenhydratvorrat eine CO₂-Akzeptorsubstanz bereitgestellt werden. Während einer längeren Dunkelperiode wird der Vorrat an dieser Substanz stark gesunken sein. Setzt nun plötzliche Belichtung ein, wird nicht nur Kohlendioxyd, sondern auch ein halb oxydiertes Zwischenprodukt des Atmungsprozesses reduziert, denn die Atmung verläuft teilweise über die gleichen Zwischenprodukte wie die Photosynthese (z. B. Phosphoglycerinsäure). Diese abgekürzte Photosynthese könnte WARBURGS gute Energieausbeute erklären. Sie würde den Gasaustausch mit der Atmosphäre während der Assimilation nicht beeinflussen; obwohl weniger Sauerstoff produziert und weniger Kohlendioxyd aufgenommen wird als bei der normal verlaufenden Photosynthese, wird dieser Effekt dadurch kompensiert, daß die nicht mehr zu Ende verlaufende Atmung die gleichen Mengen Sauerstoff weniger aufnimmt und Kohlendioxyd weniger abgibt.

Von WARBURG³ ist 1953 eine neue Arbeit erschienen, wonach es ihm gelungen ist, Zellen zu züchten, die bei entsprechender Belichtung vierzigmal mehr Sauerstoff entwickeln, als durch die Atmung verbraucht wird. Photosynthesemessungen mit diesen Algen können auf mehrere Stunden ununterbrochener Belichtung ausgedehnt werden. Der stationäre Vorgang braucht nicht mehr wie bei früheren Versuchen durch eingeschaltete Atmungsmessungen gestört zu werden, da die Atmung lediglich bei den Berechnungen als Korrekturglied berücksichtigt wird. Obwohl die abgekürzte Photosynthese nach FRANCK bei diesen Versuchen das Ergebnis nur unbedeutend verfälschen könnte, wird ein Quantenbedarf von nur 4,5 Quanten pro Sauerstoffmolekül gemessen. Während einer Messung wird die dem Trockengewicht der verwendeten Algen entsprechende Sauerstoffmenge freigesetzt, also kann die Alge schon aus gravimetrischen Gründen weder mit eigener Energie noch mit eigener Substanz an der Bilanz der Photosynthese beteiligt sein.

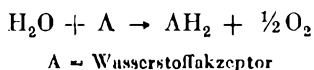
Hill-Reaktionen

Die klassische biochemische Methode, physiologische Vorgänge zu untersuchen, besteht darin, die an der Reaktion beteiligten Stoffe zu isolieren und den Vorgang außerhalb der lebenden Zelle zu beobachten. Beim Studium der Photosynthese hat diese Methode lange Zeit versagt. Der einzige Fortschritt, der in dieser Rich-

² JAMES FRANCK, *Arch. Biochem.* 45 (1953) 191.

³ O. WARBURG und Mitarbeiter, *Z. Naturf.* 8b (1953) 675; *Z. angew. Chem.* 66 (1954) 493.

tung erzielt werden konnte, sind die seit 1937 bekannten HILL-Reaktionen. Mit Chloroplasten, die durch Zentrifugieren aus dem Zellverband gelöst worden sind, gelang es dem englischen Physiologen HILL⁴, leicht reduzierbare Substanzen, wie Ferricyanid und Chinon, bei Belichtung unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung zu reduzieren. Zu Kohlendioxyd hingegen zeigten die isolierten Chloroplasten keine meßbare Affinität. Wie weiter unten erwähnt wird, ist es erst in neuerer Zeit gelungen, alle Vorgänge, die sich bei der Photosynthese in der lebenden Zelle abspielen, auch mit isolierten Chloroplasten durchzuführen. Werden HILL-Reaktionen in Anwesenheit von Wasser, das mit ¹⁸O markiert ist, durchgeführt, zeigt es sich, daß der gesamte entwickelte Sauerstoff aus dem Wasser stammt und zu keinem Teil aus der reduzierten Substanz oder aus den Chloroplasten. Daraus läßt sich schließen, daß der erste chemische Schritt bei der Photosynthese eine Aufspaltung von Wasser ist und daß den Chloroplasten eine rein katalytische Funktion zukommt. Die Bruttogleichung für die HILL-Reaktion lautet also:



Aufnahme von Kohlendioxyd

Durch Einführung von ¹⁴CO₂ in den Assimilationsvorgang bei Algen ist es CALVIN und Mitarbeitern⁵ gelungen, einen Zyklus aufzustellen, aus dem hervorgeht, wie Kohlendioxyd von der Pflanze aufgenommen wird und wie die Kohlendioxyd-Akzeptorsubstanz gebildet wird. Für die dieser Arbeit zugrunde liegenden Versuche wurde eine Apparatur konstruiert, die es erlaubt, Algen, die bereits während längerer Zeit stationär assimilieren, während einer genau bestimmbar Zeit (1 Sekunde bis mehrere Minuten) markiertem Kohlendioxyd auszu-

setzen. Die Einwirkungszeit des markierten Kohlendioxyds wird abgebrochen, indem die Algen abgetötet werden. Damit werden alle Lebensvorgänge abgestoppt, um zu erreichen, daß der aufgenommene radioaktive Kohlenstoff in der Pflanze nicht mehr weiterreagieren kann. Vom Algenextrakt werden zweidimensionale Papierchromatogramme hergestellt, welche mit einem Zählrohr quantitativ ausgewertet werden. Man erhält schließlich Diagramme, in denen die prozentuale Verteilung des insgesamt aufgenommenen radioaktiven Kohlenstoffs auf die verschiedenen Verbindungen als Funktion der Einwirkungszeit aufgetragen ist (Abb. 2). Stoffe, die bei der Kohlendioxydaufnahme als erste entstehen, müssen auch am schnellsten markiert werden. Die Versuche zeigen, daß Phosphoglycerinsäure (PGA) nach zwei Sekunden 75% des aufgenommenen ¹⁴C enthält. Die erste Reaktion bei der Kohlendioxydaufnahme wird demnach eine Carboxylierung sein. Kurven, die Maxima durchlaufen, gehören zu Zwischenprodukten; als solche können verschiedene Zuckerphosphate identifiziert werden. Als Endprodukte mit langsam aus dem Nullpunkt ansteigenden Kurven erscheinen vor allem Zucker und Aminosäuren.

Aufschlußreichere Erkenntnisse als aus dem zeitlich verschiedenen Erscheinen der Radioaktivität in den Verbindungen erhält man aus der Verteilung der Radioaktivität innerhalb der Moleküle, wie sie sich durch chemische Abbaumethoden feststellen läßt. Bei PGA ist vorerst nur das C-Atom der Carboxylgruppe radioaktiv. Nach und nach werden aber auch die beiden andern C-Atome markiert, was bedeutet, daß der CO₂-Akzeptor, der bei der Kohlendioxydaufnahme carboxyliert wird, von der Pflanze nachgeliefert wird. Unter den erwähnten Zuckerphosphaten, die als Zwischenprodukte auftreten, befinden sich hauptsächlich Hexosephosphat, Sedoheptulosephosphat und Ribulosephosphat. Die beiden letzteren Zucker sind bisher in Pflanzen selten aufgefunden worden, bei der Photosynthese kommt ihnen aber einige Bedeutung zu. Hexose erscheint zuerst markiert in C-Atom 3 und 4, Heptose in C-Atom 3, 4 und 5 und

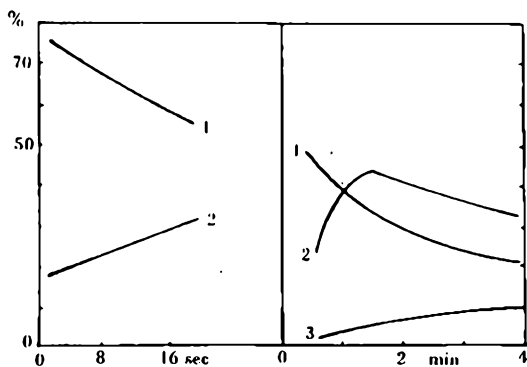


Abb. 2. Prozentuale Verteilung von ¹⁴C auf verschiedene Verbindungen als Funktion der Zeit. 1 Phosphoglycerinsäure; 2 Zuckerphosphate; 3 Aminosäuren (nach CALVIN und Mitarbeitern, *Symp. Soc. Exp. Biol.* 5 [1951] 284 und *J. Amer. Chem. Soc.* 76 [1954] 1760

⁴ R. HILL, *Proc. Roy. Soc. B* 129 (1940) 238.

⁵ M. CALVIN und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 4477, 76 (1954) 1760.

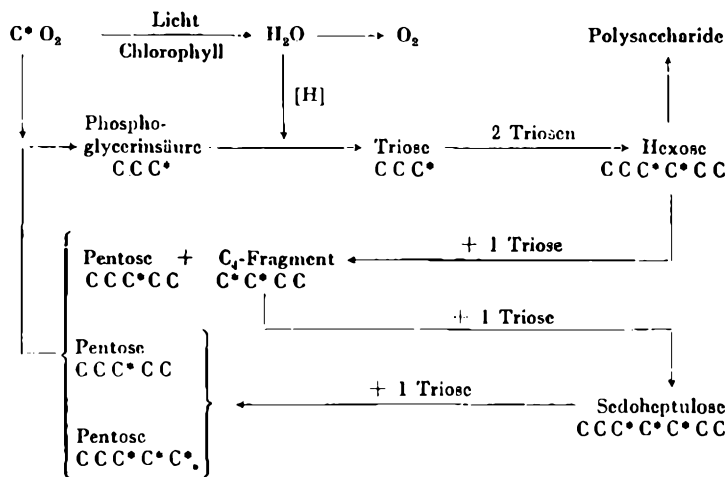
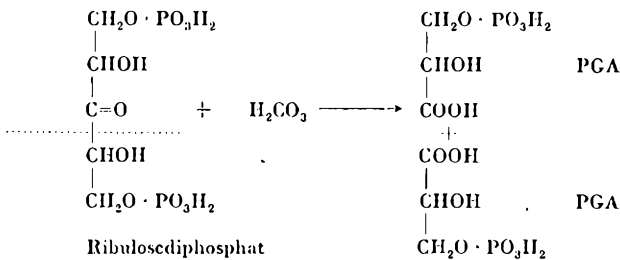


Abb. 3. Reaktionszyklus bei der Kohlendioxydaufnahme nach CALVIN

Pentose in C-Atom 3 und zu einem kleineren Teil in C-Atom 4 und 5. Diese Tatsachen führen CALVIN zu dem in Abb. 3 wiedergegebenen Reaktionsschema.

Daß die Pentose zum Kohlendioxidakzeptor führt, wird durch folgende Beobachtung unterstützt: Wird bei einem stationär gewordenen Assimilationsversuch mit markiertem Kohlendioxid plötzlich alles Kohlendioxid aus dem Gasraum entfernt, so kann die Carboxylierung nicht mehr ablaufen. Als Folge beobachtet man ein Ansteigen der Radioaktivität in den C₅-Verbindungen. Wird hingegen die Belichtung abgebrochen, kann PGA nicht mehr reduziert werden. Wie erwartet, staut sich der radioaktive Kohlenstoff in PGA, während der Vorrat an C₅-Verbindungen absinkt. Ursprünglich hatte man angenommen, daß der Kohlendioxidakzeptor zwei Kohlenstoffatome umfaßt. CALVIN⁶ hat durch einen spätern Versuch gezeigt, daß direkt Ribulosediphosphat carboxyliert wird. Der erste Reaktionsschritt bei der Kohlendioxidaufnahme kann also wie folgt präzisiert werden:



Der genaue Mechanismus der erwähnten Reaktionen ist nur zum kleinsten Teil abgeklärt, trotzdem eine ganze Reihe neuerer Arbeiten vorliegen, die sich mit dem Problem der Umwandlung von Lichtenergie in die benötigte Reduktionsenergie befassen. Sichergestellt ist, daß dem Adenosintriphosphat (ATP) als Energieüberträger in Form von energiereichen Phosphatbindungen große Bedeutung zukommt. E. RACKER⁷ schlägt einen Pentose-Phosphat-Zyklus vor, der sich gut in das Reaktionsschema von CALVIN eingliedern läßt (Abb. 4). Um drei Moleküle Kohlendioxid durch den Zyklus links in Abb. 4 zu assimilieren, werden sechs Moleküle Diphosphopyridinnucleotidhydrid (DPNH₂) dehydriert, und neun Moleküle ATP gehen dabei in Adenosindiphosphat (ADP) über. Diese Stoffe werden durch die eingerahmten Reaktionen rechts neu gebildet. Die obere Reaktion stellt die erwähnte Wasseraufspaltungsreaktion durch die aufgenommene Lichtenergie dar, über deren Mechanismus noch nichts Genaueres bekannt ist. Die untere eingerahmte Reaktion ist die Reoxydation des wasserstoffübertragenden Ferments. Die dabei freiwerdende Energie dient der gleichzeitigen Regeneration des ATP. Dieser als photosynthetische Phosphorylierung bezeichnete Vorgang konnte von ARNON und Mitarbeitern⁸ mit iso-

⁶ M. CALVIN und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3610.

⁷ E. RACKER, *Nature* 175 (1955) 249.

⁸ ARNON und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 6324.

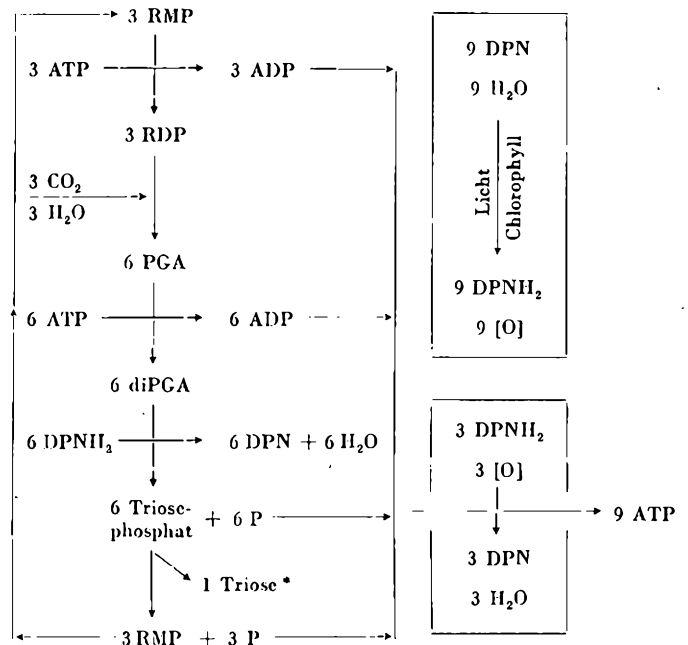
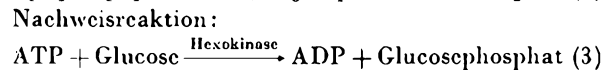
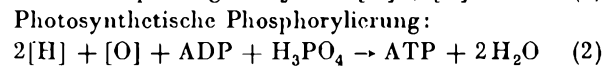
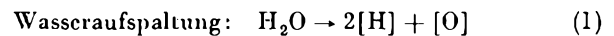


Abb. 4. Pentose-Phosphat-Zyklus. RMP Ribulosemonophosphat, RDP Ribulosediphosphat, PGA Phosphoglycerinsäure, P Phosphatrest, ATP Adenosintriphosphat, ADP Adenosindiphosphat, DPN Diphosphopyridinnucleotid (nach E. RACKER, *Nature* 175 [1955] 249)

* Diese Triose entspricht den aufgenommenen drei Molekülen Kohlendioxid und steht der Pflanze für weitere Aufbaureaktionen zur Verfügung

lierten Chloroplasten durchgeführt werden. Zu Chloroplasten, die aus Spinatblättern isoliert worden sind, wird anorganisches, mit ³²P markiertes Phosphat gegeben. Um das Phosphat in organische Bindung zu überführen, genügen Spuren von ADP und ein Phosphatakzeptorsystem, nämlich Glucose und Hexokinase, welche den Phosphatrest aus dem gebildeten ATP auf die Glucose überträgt. Die Gleichungen für diese Vorgänge lauten:



Glucosephosphat kann mit der üblichen Methode, mit Papierchromatogramm und Zählrohr nachgewiesen werden. Dieser Versuch von ARNON bestätigt, daß es sich bei der photosynthetischen Phosphorylierung um einen Vorgang handelt, der nur bei Belichtung abläuft, bei dem aber weder Sauerstoff gebildet noch Kohlendioxid aufgenommen wird. Es wird lediglich Lichtenergie in die Phosphatbindungsenergie des ATP übertragen.

Nun steht noch die Frage offen, ob der Sauerstoff, der in Reaktion (1) produziert wird, als Gas freigesetzt wird, um von Reaktion (2) als Molekül verbraucht zu werden, oder ob der Sauerstoff im Moment der Entstehung in die Reaktion (2) als Radikal eingeht. Die erste Möglichkeit würde ausgezeichnet mit der von WARBURG postulierten

Aufspaltung der Photosynthese in Lichtreaktion und Rückreaktion übereinstimmen, indem Gleichung (1) der Lichtreaktion und Gleichung (2) der Rückreaktion entsprechen würde. Es gibt aber auch Beobachtungen, die mehr auf die zweite Möglichkeit hindeuten. Hier ist ein Versuch von BROWN⁹ zu erwähnen, wo gezeigt wird, daß die Sauerstoffaufnahme aus der Gasphase unabhängig von der Belichtung ist. Abb. 5 zeigt die Partial-

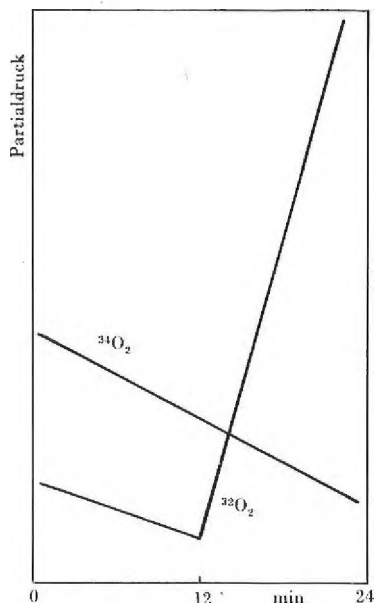


Abb. 5. Sauerstoffaustausch mit der Atmosphäre während Dunkel- und Hellperiode (nach A. H. BROWN, *Plant Physiol.* 27 [1952] 691)

drucke der Sauerstoffisotope einer mit $^{34}\text{O}_2$ markierten Sauerstoffatmosphäre, in der eine Algenkultur assimiliert. Während der ersten zwölf Minuten herrscht Dunkelheit; die Partialdrucke sinken linear mit der Zeit ab, da nur Sauerstoff durch die Atmung verbraucht wird. Wenn für die zweiten zwölf Minuten Licht eingeschaltet wird, überlagert die Sauerstoffproduktion der Photosynthese den Sauerstoffverbrauch der Atmung. Würde Reaktion (2) den Sauerstoff aus der Gasphase beziehen,

⁹ A. H. BROWN, *Amer. J. Bot.* 40 (1953) 719.

müßte der Partialdruck des $^{34}\text{O}_2$ während der Hellperiode stärker abnehmen als während der Dunkelperiode. Da dies nicht der Fall ist, kann der Sauerstoff aus Reaktion (1) nicht in der Gasphase erscheinen.

Photosynthese mit isolierten Chloroplasten

In einer 1955 erschienenen Arbeit teilen ARNON und ALLEN¹⁰ mit, daß sie mit isolierten Chloroplasten eine vollständige Photosynthese durchgeführt haben, was so zu verstehen ist, daß isolierte Chloroplasten im Assimilationsversuch Sauerstoff produzieren und die gleiche Menge Kohlendioxyd aufnehmen, ohne daß irgendwelche Enzyme oder andere Stoffe dem System zugesetzt werden. Dies war erst möglich, nachdem man gelernt hatte, die Chloroplasten genügend vorsichtig zu isolieren und aufzubewahren. Die verwendeten Spinatblätter werden in einer verdünnten Kochsalzlösung mit Sand zerrieben und die Chloroplasten anschließend durch Zentrifugieren bei niedrigen Tourenzahlen vom übrigen Zellmaterial abgetrennt. Eine Behandlung der Chloroplasten mit Wasser zerstört ihre Fähigkeit zur Kohlendioxydaufnahme, während die photosynthetische Phosphorylierung auch mit solchen Chloroplasten noch durchgeführt werden kann. Die günstigsten Bedingungen für die Aufbewahrung sind tiefe Temperaturen und ständige Belichtung. Selbst in diesem Fall beträgt der Verlust in der Aufnahmefähigkeit für Kohlendioxyd 40% in einer Stunde.

Dieses Sammelreferat erhebt keinen Anspruch darauf, einen vollständigen Überblick über den heutigen Stand der Erforschung der Photosynthese zu geben. Für ein genaueres Studium der behandelten Probleme muß auf die Originalliteratur verwiesen werden. Andere Probleme – wie z. B. die Absorption der Strahlungsenergie durch das Pigmentsystem – werden hier gar nicht erwähnt. Allerdings kommt ein Teil der zahlreichen neueren Publikationen über Photosynthese über das Stadium von Vermutungen nicht hinaus.

¹⁰ ARNON und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4149.

Weitere Literaturangaben in *Endeavour* 56 (1955) 173 (Sammelreferat).

Irène Joliot-Curie

Von Prof. Dr. FRANZISKA BAUMGARTEN-TRAMER (BEIN)

Kinder berühmter Eltern leiden meist unter dem Mißgeschick, weniger genial zu sein als diese und ständig den schmerzlichen Vergleich mit ihnen über sich ergehen lassen zu müssen.

Nur selten ereignet sich das Wunder: eine *Dynastie der Begabungen*. Die Eulers, die Bernoullis, die Bachs, die Strauß', die Rathenaus, die Rothschilds, die Virchows sind eklatante Beispiele hierfür. In unserer Zeit haben wir ein schönes Beispiel dieser Erscheinung in der

Familie CURIE-SKŁODOWSKI, deren bisher letztes Glied die jüngst verstorbene große Gelehrte und große Frau IRÈNE JOLIOT-CURIE war.

Ihr Start ins Leben fand unter günstigsten Auspizien statt. Vor allem war sie Trägerin einer äußerst wertvollen Erbmasse. Überblickt man ihre Ahnentafel, so sieht man, daß sowohl Urgroßvater und Großvater väterlicherseits wie ein Onkel und eine Tante mütterlicherseits – Bruder und Schwester von Marie Curie –

praktizierende Ärzte waren. Der Großvater mütterlicherseits, WLADYSLAW SKLODOWSKI, war Lehrer der Physik am Warschauer Gymnasium. Nur die materielle Sorge um seine zahlreiche Familie (fünf Kinder) und seine tuberkulöse Gattin konnten ihn dazu zwingen, auf eine schlichtest gewünschte wissenschaftliche Betätigung zu verzichten. Mutter und Vater von Irène waren beide prominente Physiker.

Interessant ist es, auf dieser Tafel zu verfolgen, wie eine große wissenschaftliche Begabung sich auf die weibliche Seite vererbt. Nicht auf den Sohn des Physikers Skłodowski geht die Begabung über, sondern auf eine seiner vier Töchter, die sie wiederum einer ihrer Töchter vermachte. Diese Tochter ist Irène.

Schon früh spürt sie die Neigung, Physikerin zu werden, bekennt sich bereits als Backfisch zu diesem Beruf und erklärt, das Radium untersuchen zu wollen.

Die Erziehung, die Irène genießt, ist von frühester Jugend an die denkbar beste. Die Mutter umhegt sie mit der zärtlichsten, liebevollsten Sorgfalt. Wie jede Frau sitzt Marie Curie abends im Dunkeln am Bett ihres Kindes, bis es einschläft, so daß Pierre Curie eifersüchtig wird und ihr den in diesem Falle wirklich komisch wirkenden Vorwurf macht: «Du denkst nur an das Kind.»

Wie viele intelligente Mütter führt auch MARIE CURIE Tagebuch über die körperliche und geistige Entwicklung der Kleinen. Mit Begeisterung notiert sie jeden Fortschritt: Irène bekommt den ersten Zahn, Irène kriecht auf allen vieren, Irène steht allein, Irène geht, Irène spricht! Aus den in der Biographie Marie Curies veröffentlichten kurzen Notizen hierüber kann man schließen, daß Irène ein gesundes Kind war, das sich normal entwickelte.

Diese Entwicklung aber scheint allmählich immer rascher vor sich zu gehen, und zwar mit solcher Geschwindigkeit, daß auch der bis jetzt zurückhaltende Vater Interesse daran zu gewinnen beginnt.

In der Biographie von Pierre Curie, die Marie Curie nach dem tragischen Tode ihres Gatten verfaßte, findet sich eine Bemerkung über ihre damals noch kleinen Kinder. Sie lautet: «Wir sprechen oft über die große Verschiedenheit, die sich schon sehr früh bei unseren beiden Töchtern abzeichnete... Unsere ältere Tochter – Irène – wurde mit der Zeit eine kleine Kameradin ihres Vaters, der sich für ihre Entwicklung und Bildung sehr interessierte und seine freie Zeit, besonders während der Ferien, gerne mit ihr verbrachte. Er führte mit ihr ernste Gespräche, beantwortete alle ihre Fragen und freute sich über die wachsende Entwicklung ihres jungen Geistes.» Noch zwei Tage vor seinem Tode sprach er über die Zukunft seiner Kinder.

Achtjährig verliert Irène den Vater. Die berühmte Mutter übernimmt nun die Erziehung der Halbwaisen allein und ist bemüht, ihnen die zweckentsprechendste Ausbildung zukommen zu lassen. Sie will vor allem tüchtige, selbständig denkende und handelnde Menschen aus ihnen machen, die imstande sind, sich ihren Unterhalt

später selbst zu verdienen. Dauern müssen sie Hände, Körper und Geist betätigen, indem sie Gärtnerei und Bildhauerei betreiben, kochen und nähen lernen und allerart Sport ausüben. Irène reitet, rudert, läuft Schlittschuh und fährt Ski. Frau Curie entwickelt auch in ihren Töchtern Mut und Unternehmungsgeist. So läßt sie Irène schon mit dreizehn Jahren allein reisen. Auf religiöse Erziehung verzichtet sie, denn sie will ihren Kindern die Erschütterung ersparen, die sie selbst erlebte, als sie den Glauben verlor. Dagegen legt sie größte Sorgfalt auf die Schulbildung. Ihr schwebt ein Unterricht vor, der, ohne zu überbürden, in kürzester Zeit möglichst viel lehrt. Auf Marie Curies Anregung hin werden zehn Kinder französischer Forscher von berühmten Pariser Universitätsprofessoren, darunter auch Frau Curie, auf die ungezwungenste Weise täglich nur eine Stunde lang unterrichtet. Zu diesem Zwecke besuchen die Kinder bereits im Alter von Gymnasiasten die Räume der Sorbonne und pflegen Umgang mit den größten Gelehrten Frankreichs.

Worauf Marie Curie besonderen Wert legt, ist *Kopfrechnen* und *praktisches Denken*. Sie selbst ersinnt Aufgaben für ihre kleinen Schüler. Es handelte sich dabei meist um Probleme aus dem täglichen Leben, die schnell und richtig gelöst werden sollen. (Marie Curie ist hierin eine Vorläuferin der amerikanischen Psychotechniker, die den Berufsanwärtern ähnliche Tests vorlegen.) Dadurch entwickelte sich bei Irène die später von ihren Kollegen so oft bewunderte Klarheit des Denkens, das schnelle Sich-Orientieren in jeder Situation und die rasch einsetzende Entschlußkraft. Natürlich überwacht Marie Curie bei ihren eigenen Kindern besonders nachdrücklich die Beschäftigung mit Physik und Mathematik. Als zu Beginn des Ersten Weltkrieges die beiden Mädchen, von der Mutter getrennt, in der Bretagne leben, schreibt sie den Fünfzehn- und Neunjährigen: «Treibt Mathematik und Physik, soviel ihr nur könnt!»

Einersich aufdrängenden kritischen Bemerkung möchten wir hier entgegentreten. Hat Marie Curie ihre Kinder nach ihrem eigenen Bild formen wollen? War es nur der bekannte Drang vieler Eltern, sich in ihren Kindern widerzuspiegeln, der sie bewog, vor allem aus der für die Wissenschaft sich interessierenden Irène eine Freundin und Kollegin zu machen? Wenn wir dies auch nicht ganz verneinen können, so müssen wir doch der Wahrheit zu Ehren eine zweite starke Tendenz Marie Curies erwähnen: sie ist fest davon überzeugt, daß das Individuum wie auch die Gesellschaft – der Völkerbund nicht ausgenommen – die Verpflichtung haben, *eine bestehende Begabung zu entwickeln*. Die wissenschaftliche Befähigung, die der Menschheit zur Ehre gereicht, steht dabei an erster Stelle. Auch fand sie, wie sie mir selbst einmal sagte, gerade diese Befähigung sei bei Frauen so selten, daß sie daher gepflegt werden müsse, wenn sich auch nur ein Körnchen davon zeige. Irène erhält auf diese Weise die Mission, Verwalterin einer seltenen Naturgabe zu sein, einen Lebensauftrag,

den sie äußerst ernst nimmt. Schon als Sechzehnjährige liefert sie den Beweis dafür, als sie während des Ersten Weltkrieges an dem Werk ihrer Mutter – die radiologische Ambulanzen geschaffen und sie an die Front geführt hat – teilnimmt und sich dabei unsäglichen Strapazen und Gefahren aussetzt. Sie stellt nicht nur die erhaltenen Kenntnisse auf rationellste Weise in den Dienst ihres Berufes, sondern auch drei Eigenschaften, die sie von Kind auf ausgezeichnet haben: ungewöhnliche Arbeitskraft, Ausdauer nebst größtem Fleiß und die Fähigkeit, sich rasch auf neue Aufgaben umzustellen. Diese Eigenschaften sind es, die ihr bei der vorhandenen Neigung und Eignung helfen, ein geniales Werk zu vollbringen.

Doch die von der Mutter gut gelenkte Erziehung und berufliche Ausbildung waren nicht die einzigen Faktoren, die Irènes Persönlichkeit geformt haben. Großvater Curie, der bis zu Irènes vierzehntem Lebensjahr in häuslicher Gemeinschaft mit der Familie lebte und der Spielkamerad, Freund und Lehrer der Kinder war, hat eine entscheidende Rolle in ihrer Entwicklung gespielt.

Der alte Arzt Curie hatte in seiner Jugend unter dem Einfluß der revolutionären Ideen von 1848 gestanden, welche die damalige europäische Gesellschaft so tief erschütterten. Er war «Voltairianer», d. h. Freidenker, Antiklerikalist (er ließ seine beiden Söhne nicht taufen) und stand politisch auf der extremen Linken. Anarchisten, wie Fürst КРОПОТКИН und die englischen Utopisten, formten seine Ansichten über die Aufgaben des Staates. In abfälliger Weise äußerte er sich über Regierungen sowie politische und kirchliche Autoritäten. Die kleine, wissensdurstige Irène hat bei diesem lebendigen Unterricht Ansichten über Antiklerikalismus und politischen Radikalismus erhalten, denen sie ihr Leben lang treugeblieben ist. Ihre extreme politische Einstellung als Erwachsene war echt, sie entsprach ihrer tiefsten Überzeugung. Die soziale Haltung ihres Großvaters wurzelte in seinem feinen Gefühl für Recht und Unrecht, und ihm verdankt Irène den bei ihr besonders stark entwickelten Gerechtigkeitssinn, mit dem sie während ihres ganzen Lebens Menschen und Ereignisse beurteilte. Wenn wir in ihren Artikeln, so z. B. in der Zeitschrift *Les Femmes dans l'Action mondiale* (sie griff gern zur Feder, um zu sozialen Tagesfragen Stellung zu nehmen) lesen, der heutige Staat erweise sich als unfähig, die menschliche Arbeit zum Wohle aller zu nutzen, oder den Satz: «Zur Verminderung der Arbeitslosigkeit soll man nicht den Frauen, sondern denjenigen Männern die Arbeit verbieten, die von ihrem Kapital leben können und doch gut bezahlte Stellen beanspruchen», so sind dies Überzeugungen, die ihr der Großvater eingeimpft hat.

Der Horizont der sozialpolitischen Anschauungen Irènes war daher sehr viel weiter als der ihrer Mutter. Für Marie Curie handelte es sich vornehmlich um die Befreiung ihres polnischen Volkes aus russischer Knechtschaft, die ihr auf friedlichem Wege durch Volksbildung

als Gegengewicht zur kulturellen Russifizierung erreichbar schien. Auf Irène aber wirkten die Grundlagen jedes modernen Staates morsch und reformbedürftig. Ihr Protest gegen das Geheimhalten der Atomforschungsergebnisse entstammte ihrer Überzeugung, die wissenschaftliche Forschung sei Allgemeingut, gleichgültig, in wessen Hände sie gerate und welcher Gebrauch davon gemacht werde. Frei ist die Persönlichkeit, frei die wissenschaftliche Forschung! Nicht aus Sympathie für die Russen glaubte sie ihnen die Ergebnisse ihrer Arbeiten mitteilen zu müssen, sondern aus dem allgemeinen Prinzip der Freiheit, dem sie huldigte.

Systematisch an logisch-konsequentes Denken gewöhnt, setzte sie ihre Ansichten folgerichtig und unbeugsam in die Tat um. Aus tiefster Überzeugung wurde sie Mitglied der kommunistischen Partei. Sie gehörte zum «Conseil National de l'Union des Femmes Françaises» und hielt auf großen Veranstaltungen Reden über die Rechte der Frauen und Mütter, über Reformen zum Schutz der Kinder und über die Notwendigkeit des Zusammenschlusses aller Frauen zwecks Verteidigung ihrer Rechte. Sie sprach auch über die Abrüstung und das Verbot, die Atomwaffen zu gebrauchen. Sie war Mitglied des «Conseil National» und des «Conseil Mondial de la Paix», wo sie oft über den Frieden und über die Pflicht sprach, die Wissenschaft nur zum Wohle der Menschheit zu verwenden. Immer wieder wies sie auf die großen Möglichkeiten hin, die den atomischen Kräften zu friedlichen Zwecken innewohnen.

Irène Joliot beschränkte sich aber nicht nur auf gelegentliche Ansprachen: zugunsten der in Frankreich exilierten spanischen Republikaner begab sie sich nach den USA und führte dort im Rahmen des amerikanischen «Joint Antifascistic Refugee Committee» eine große Werbeaktion durch. Sie verwendete sich für das der Spionage bezichtigte Ehepaar Rosenberg. Alle diese Handlungen Irènes Joliot's zeugen von ihrem persönlichen Mut und der tiefgefühlten sozialen Verpflichtung, daß ein prominentes Mitglied der Gesellschaft sich für die Verfolgten einzusetzen habe.

Während der Besetzung von Paris im Zweiten Weltkrieg stellte sie in ihrem Laboratorium, wo deutsche Physiker arbeiteten, Sprengstoffe für die Untergrundbewegung her und setzte damit ihr Leben aufs Spiel. Nicht minder gefährvoll war ihre spätere Tätigkeit im Maquis, die ihr, obwohl sie Mann und Kinder hatte, absolut selbstverständlich war.

Eine interessante Verbindung ihrer politischen und wissenschaftlichen Tätigkeit gelang ihr, als sie im Verlauf der kurzen Regierung der Volksfront das Staatssekretariat für wissenschaftliche Forschung leitete. Nicht viele Frauen haben je so ein hohes Amt mit solcher Hingabe bekleidet.

Die Zugehörigkeit zur kommunistischen Partei hat man Irène auf Grund der dort geübten Knechtung des freien Willens stark verübelt. War denn diese sonst so klar sehende Frau blind für die Tatsachen, daß fremde

Völker unterjocht und Andersdenkende vernichtet wurden? Zwei Faktoren spielten hier mit: Erstens war ihr bekannt, daß zu allen Zeiten gegen jede extreme politische Partei gewettert wurde, weshalb sie sich gegen den «Lügenfeldzug» gegen den Kommunismus auflehnte, an seine Parolen glaubte und sich für deren Verwirklichung einsetzte. Zweitens hielt sie, wie auch Marie Curie, nicht viel von Psychologie. Die Tatsache der unharmonischen Seelenentwicklung, das heißt, daß man zugleich edel und gemein sein kann, leuchtete ihr nicht ein. Für sie war es undenkbar, daß edle Parolen sich mit gemeinen Handlungen paaren könnten, denn sie war jeder Disharmonie abhold und ihr Leben lang bemüht, das seelische Gleichgewicht zu wahren, ein Bestreben, das sie ebenfalls von Großvater Curie übernommen hatte. Dieser war ein Weiser, ein Stoiker gewesen, der Klagen und unfruchtbares Trauern haßte und sie lehrte, Schmerzen zu überwinden und sich nicht von ihnen zu Boden zwingen zu lassen. Irène hatte als Kind Gelegenheit, den wilden Schmerz der verwitweten Mutter mit der Unbeugsamkeit des alten Mannes beim Verlust seines geliebten Sohnes, dessen Grab er nie aufsuchte, zu vergleichen, und sie strebte danach, seinem Beispiel zu folgen. In der Zeit der großen Anfeindungen kam ihr die erworbene Unterschütterlichkeit sehr zustatten. Mit der gleichen Seelenruhe nahm sie auch von ihrer eigenen furchtbaren Krankheit Kenntnis und bestand darauf, ihre Untersuchungen bis zur letzten arbeitsfähigen Stunde (noch drei Wochen vor dem Tode) weiterzuführen.

Materielle Vorteile bedeuteten ihr zeitlebens sehr wenig, eine Einstellung, die sie mit der ganzen Familie Curie teilte. Schon als Sechzehnjährige beeinflusste sie ihre Mutter entscheidend, deren zweiten Nobelpreis für die Kriegsanleihe herzugeben, was schon damals den absoluten Verlust bedeutete und die Familie ihres einzigen Vermögens beraubte.

Trotz Forscherdrang, stark ausgebildetem sozialem Sinn und einem Stoizismus, der oft wie Härte anmutete, war Irène Joliot-Curie voll und ganz Frau. Nicht nur verzichtete sie keineswegs auf Familienglück wie so viele andere intellektuelle Frauen, sondern kämpfte auch für dieses Glück, selbst als dies gegen den Willen der sehr geliebten Mutter zu geschehen hatte. Gegen alle Einwendungen Marie Curies verteidigte sie ihre Liebe zu dem jungen Laboratoriumsassistenten Joliot, bestand darauf, ihn zu heiraten, und erlangte nach langem Kampfe den Sieg. Sie selbst wurde trotz schwerer Zeiten nicht nur zu einer großartigen Ehefrau und Kameradin, die, oft in gemeinsamer Arbeit, die gleichen Ziele wie ihr Gatte verfolgte und zusammen mit ihm sich an den Erfolgen freute, sondern auch zu einer hingebenden, zärtlichen Mutter, die selbst für ihre kleinen Kinder kochte, um ihnen einwandfreie Mahlzeiten zu bereiten. In ihrem Hause in Sceaux war sie die lebenswürdigste Gastgeberin, die ihre Freunde mit ausgezeichneten, nach eigenem Rezept hergestellten Speisen bewirtete.

Anläßlich eines kurzen Pariser Aufenthaltes im Jahre 1932 besuchte ich Frau Marie Curie in ihrem Institut. Als ich das Zimmer der Gelehrten verließ, näherte sich mir ein dem Aussehen nach noch junges Mädchen im weißen Laboratoriumsmantel. Sie hatte leuchtende Augen, volle rote Wangen und üppiges dunkles Haar, das ihr kluges Gesicht schön unrahmte. Fröhlichkeit, ja Glück ging von dieser Erscheinung aus.

«Ich bin Irène», stellte sie sich vor und zog mich in ein Gespräch. Als ich sagte, ich hätte sie mir ganz anders vorgestellt, lachte sie herzlich und erwiderte: «Man glaubt immer, ich sei ein Blaustrumpf und müsse düster und unnahbar sein.»

Doch als ich vor einigen Jahren in einem illustrierten Blatt ihr Bild sah, das bei einer Nobelpreisfeier in Stockholm aufgenommen worden war, erschrak ich über ihr Aussehen. Das Leben hatte dieses feine Antlitz scharf gezeichnet.

Trotz günstigster Lebensbedingungen, vieler wissenschaftlicher Erfolge, trotz Liebe und Freundschaft von seiten ihrer Nächsten und Mitmenschen war das Leben Irène Joliot's nicht leicht. Die Französische Akademie der Wissenschaften hat sie zweimal abgewiesen, als sie sich um die Mitgliedschaft bewarb. Aus dem «Commissariat à l'Énergie Atomique», zu dessen Gründern sie zählte, mußte sie ebenso wie ihr Mann ausscheiden. An Anfeindungen, Gehässigkeiten und Enttäuschungen fehlte es nicht, und die Tatsache der moralischen Rückständigkeit der Welt verursachte ihr viel Kummer.

Man darf also nicht behaupten, Irène Joliot-Curie sei nur durch die günstigen Vorbedingungen eine so große Gelehrte geworden. Wohl ist es wahr, daß ihr der Weg zum Erfolg geebnet und ihre Fähigkeiten wie in einem Treibhaus gezüchtet, behütet, genährt und gelenkt wurden. Aber nicht die von der Natur verliehenen Gaben noch die äußeren Umstände sind ausschlaggebend, sondern das, was wir aus ihnen machen. Irène Joliot verstand es, mit ihrem Pfunde zu wuchern. In den drei Phasen ihrer Tätigkeit: der Mitarbeit mit der Mutter, der Zusammenarbeit mit dem Gatten, der Alleinarbeit als Professorin der Sorbonne, war die dritte, wo sie als «la patronne» waltete, die eigenartigste und die fruchtbarste. Irène Joliot-Curie hat dank ihrer außerordentlichen Selbstzucht, ihrer moralischen Einstellung und ihrem sozialen Pflichtbewußtsein das vollbringen können, was sie zur großen Wissenschaftlerin machte. Ihr Wirken war kein automatisches Übernehmen, sondern ein *schöpferisches Gestalten*. Ihre Persönlichkeit ist von ungewöhnlicher Ausgeglichenheit: Lebensglück als Frau, wissenschaftliche Forschung, ethisches Handeln verbinden sich zu einer harmonischen Einheit. «La grande leçon qu'elle nous donnait était celle de l'honnêteté intellectuelle», sagte FOUCHER, einer ihrer Schüler, von ihr. Sie wußte immer, was sie wollte, und was sie wollte, wußte sie durchzusetzen.

Die schwere, zum Tode führende Erkrankung, die ihrem Schaffen ein so frühzeitiges Ende setzte, erkannte

sie selbst sehr bald, und wieder bewährte sich der von Großvater Curie übernommene stoische Gleichmut. Sie nahm dies Schicksal hin wie eine Heldin, im vollen Bewußtsein, ebenso wie ihre Mutter der geliebten Wissenschaft zum Opfer gefallen zu sein, und mit der Bereitschaft, dieses Opfer zu bringen.

Kein Schwanken, kein Zögern, keine Kompromisse hat es je bei ihr gegeben. Konsequenz in ihrem wissenschaftlichen Denken, ihrer sozialen Tätigkeit und ihrem persönlichen Leben, ist sie dahingegangen, eine ungewöhnliche Gestalt, eine Frau von großem Format – ein Stolz der Menschheit.

Chronique Chronik Cronaca

Universität Basel. PD Dr. CHH. TAMM, Assistent an der Organisch-Chemischen Anstalt, hielt seine Habilitationsvorlesung über das Thema: Neuere Entwicklungen in der Chemie organischer Naturstoffe. – Dr. O. SCHINDLER, Assistent an der Organisch-Chemischen Anstalt, hat sich für das Gebiet der pharmazeutischen Chemie habilitiert.

Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC). In Basel tagte der Vorstand der IUPAC unter dem Vorsitz von Prof. Dr. A. STOLL (Basel). Es wurde ein internationales Komitee für angewandte Radioaktivität ins Leben gerufen, dem zwei Chemiker, zwei Physiker, zwei Biochemiker, ein Geophysiker und ein Physiologe angehören werden. Eine Arbeitsgruppe unter dem Vorsitz von Prof. Dr. H. W. TOMPSON (Oxford) wird Vorschläge ausarbeiten zur Vereinheitlichung der Unterlagen für die Molekularspektroskopie.

In *Washington* tagte die 93. Jahresversammlung der *nationalen Akademie der Wissenschaften*. Die Akademie, welche die

Forschung fördert und die praktische Verwendung der wissenschaftlichen und technischen Hilfsquellen der USA unterstützt, fordert jedes Jahr einen verdienten ausländischen Wissenschaftler zu einer Ansprache an der Jahresversammlung auf. Als Ehrengast hielt Prof. Dr. A. VON MURALT, Präsident des Schweizerischen Nationalen Forschungsrates und Rektor der Universität Bern, eine Ansprache über den Einfluß der griechischen Gedankenwelt auf das heutige naturwissenschaftliche Weltbild. – Unter den 57 ausländischen Mitgliedern der Akademie befinden sich Prof. Dr. P. KARRER (Universität Zürich), Prof. Dr. T. REICHSSTEIN (Universität Basel) und Prof. Dr. L. RUZICKA (ETH Zürich).

Prof. Dr. A. Butenandt (Dr. med. h. c., Dr. med. vet. h. c.), Direktor des Max-Planck-Instituts für Biochemie und des Physiologisch-Chemischen Instituts der Universität Tübingen, wurde als o. Prof. für physiologische Chemie an die medizinische Fakultät der Universität München berufen.

Informations Informations Notizie

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die diesjährige Sommerversammlung findet im Rahmen der Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft vom 22. bis 24. September in *Basel* statt.

Universität Basel. Am 5. und 6. Juli 1956 findet im großen Hörsaal des Organisch-Chemischen Instituts, Sankt-Johannis-Ring, ein *Kolloquium über Hervorrufung chemischer Reaktionen mit hochenergetischen Strahlen* statt. Es werden folgende Vorträge abgehalten: 1. Hochenergetische Strahlen und ihre Bedeutung für die Chemie (Prof. Dr. H. MOHLER, Basel). 2. Quellen für chemische Bestrahlungen: a) Elektrische Quellen (PD Dr. W. MINDER, Bern); b) Radioisotope (Referent aus England). 3. Dosimetrie: a) physikalisch (PD Dr. G. JOYET, Zürich); b) chemisch (PD Dr. W. MINDER, Bern). Diskussion der Themen 1 bis 3. 4. Chemische Prozesse: a) Grundlegende Reaktionen (PD Dr. W. MINDER und Prof. Dr. H. MOHLER); b) Technische Prozesse, insbesondere Hochpolymere (Dr. A. CHARLESBY, London). 5. Apparate und Anlagen für chemische Bestrahlungen, Konstruktionsprobleme (Ingenieur der Nuclear Engineering Ltd., London). 6. Zusammenfassung und Ausblick (Prof. Dr. H. MOHLER). Diskussion der Themen 4 bis 6. Über das definitive Programm erteilt die Geschäftsstelle des S Ch V, Seefeldstraße 8, Zürich 8, Auskunft.

Universität Bern. Am 11. Juli 1956 findet eine Gastvorlesung von Prof. Dr. B. B. CUNNINGHAM (Radiation Laboratory, Berkeley) statt über «The Chemistry of the Actinide Elements».

Berner Chemische Gesellschaft (Präsident: Prof. Dr. O. HÖGL, Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern). In der zweiten Junihälfte und anfangs Juli 1956 werden folgende Vorträge abgehalten: 21. Juni: Prof. Dr. R. GRIESSBACH (Wolfen, Deutschland), Reaktionen an Ionenaustauschern im Wechselspiel verschiedenartiger Bindungskräfte; 25. Juni: Prof. Dr. H. J.

EMELÉUS (University of Cambridge), Some Recent Work on Organometallic Compounds Containing Fluorocarbon Radicals; 2. Juli: Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH (ETH, Zürich), Metallkomplexbildung in wässriger Lösung; 10. Juli (gemeinsam mit dem chemischen und physikalischen Kolloquium): Prof. Dr. B. B. CUNNINGHAM (Radiation Laboratory, Berkeley), Methods of Research of Artificial Elements.

XXIX^e Congrès International de Chimie Industrielle. Im Rahmen des vom 18. bis 24. November 1956 in Paris stattfindenden Kongresses werden in 21 Sektionen behandelt: 1. Chimie analytique. 2. Génie chimique. 3. Eaux. 4. Hygiène urbaine, industrielle et domestique. 5. Combustibles solides, liquides et gazeux. 6. Chimie industrielle de l'énergie nucléaire. 7. Minerais. 8. Industries chimiques minérales. 9. Matériaux de construction et routiers. Verrerie. Céramique. 10. Produits organiques industriels. 11. Matières grasses. Savons, détergents. Cosmétique. 12. Résines naturelles et artificielles. 13. Peintures, pigments et vernis. 14. Cellulose, papier. 15. Textiles naturels et artificiels. 16. Extraits tinctoriaux et tannants. 17. Sucrerie. Féculerie. Industries des fermentations. 18. Matières alimentaires. 19. Technologie chimique agricole. 20. Problèmes intéressants des territoires d'Outremer. 21. Histoire de la Chimie. Organisation. Anmeldung von wissenschaftlichen Mitteilungen bis am 15. Juli 1956 an: Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, Paris VII^e, wo auch ausführliche Prospekte erhältlich sind.

Congrès Européen de la Corrosion. Im gleichzeitig mit dem Congrès International de Chimie Industrielle stattfindenden Korrosionskongress kommen in 8 Sektionen folgende Themen zur Sprache: 1. Bases théoriques et principes. 2. Phénomènes généraux de corrosion. 3. Facteurs externes de corrosion. 4. Cas particuliers de corrosion. 5. Méthodes et moyens de lutte anti-

corrosion. 6. Investigation (essais, mesures, contrôles). 7. Produits, objets manufacturés et équipements. 8. Aspects humains de la corrosion. Anmeldung von wissenschaftlichen Mitteilungen bis am 15. Juli 1956 an: Secrétariat du Congrès Européen de la Corrosion, Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, Paris VII^e.

Second World Metallurgical Congress 1957. Der 2. Weltkongress über Metallurgie wird vom 2. bis 8. November 1957 in Chicago stattfinden. Vorangehend werden 14-tägige organisierte Reisen zur Besichtigung amerikanischer Werkanlagen durchgeführt. Anfragen an: American Society for Metals, 7301 Euclid Avenue, Cleveland 3, Ohio (USA).

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

Präsident/Président: Dr. F. ZIEGLER, Direktor, Kempttal ZH
Kassier/Caissier: W. BUNN, dipl. chem., Mühlemattstraße 17, Luzern

Sekretär/Secrétaire: Dr. M. LÜTJI, Alpenstraße 10, Burgdorf

Präsident der Schweizerischen Chemiker-Kammer/Président de la Chambre suisse des chimistes: Dr. A. FERRERO, 1, avenue de Mirémont, Genève

Geschäftsstelle und Stellenvermittlung/Bureau et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG, Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telefon (051) 329069

Beitrittsanmeldungen und Adressenänderungen sind an die Geschäftsstelle zu richten. Jahresbeitrag Fr. 25.—, Studenten Fr. 15.—, Firmenmitglieder Fr. 100.—, *Chimia* imbegriffen.

Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die *Chimia* sind an die Administration: H. R. Sauerländer & Co. in Aarau, erbeten.

Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Bureau. Cotisation annuelle fr. 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

TAGUNG DES SCHWEIZERISCHEN CHEMIKER-VERBANDES

am Samstag, den 23. Juni 1956, in Zürich

Thema: Biologische Oxydation

Vorträge und Demonstrationen im Physiologischen Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 69

- 10 Uhr
1. Prof. Dr. M. VISCONTINI (Zürich): Vue d'ensemble sur la chimie des coenzymes d'oxydoréduction
 2. Prof. Dr. F. LEUTHARDT (Zürich): Die Atmungskette
 3. Prof. Dr. H. AEBI (Bern): Isotopieeffekte bei molekularen Wasserstoff umsetzenden Enzymen
 4. F. LEUTHARDT und H. P. WOLF, Zürich: Demonstration zum WARBURG'schen optischen Test

13 Uhr Mittagessen im Restaurant «Zur Zimmerleuten», Limmatquai 40

Auskunft erteilt die Geschäftsstelle des SchV, Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telefon (051) 329069

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE 1956

le 23 juin à 15 heures

im/au Restaurant «Zur Zimmerleuten», Limmatquai 40, Zürich

Les membres de l'Association Suisse des Chimistes recevront des invitations personnelles

- a) avec programme détaillé des conférences du matin,
- b) avec l'ordre du jour de l'Assemblée générale et le rapport du caissier.

Association Suisse des Chimistes
Le comité

GENERALVERSAMMLUNG 1956

23. Juni, um 15 Uhr

Die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes erhalten persönliche Einladungen

- a) mit genauen Programm der Tagung,
- b) mit Traktandenliste der Generalversammlung und mit dem Bericht des Kassiers.

Schweizerischer Chemiker-Verband
Der Vorstand

Neue Mitglieder

Arm Hans, stud. chem., Birkenweg 1, Ostermundigen BE
 Brügger Hansuli, stud. chem., Brahmsweg 3, Thun
 Furer Frieder, stud. chem., Brunnmattstraße 24, Bern
 Gerber Rico, stud. chem., Beundenfeldstraße 43, Bern
 Gunzinger Benno, stud. chem., Engestrasse 1, Bern
 Lengweiler Hans, stud. chem., Sustenweg 82, Bern
 Mäder Louis, stud. chem., Im Hinterhaus, Rüfenacht BE
 Michaelis Werner, stud. chem., Zähringerstraße 26, Bern

Oswald Hansrudolf, stud. chem., Kalcheggweg 6, Bern
 Perazzi Gianni Dr., Via Besso 60, Massagno TI
 Renold Max, lic. chem., Niederwichterach BE
 Rickli Egon, stud. chem., Viktoriastraße 61, Bern
 Schneider Conrad, stud. chem., Somhalde, Törishaus BE

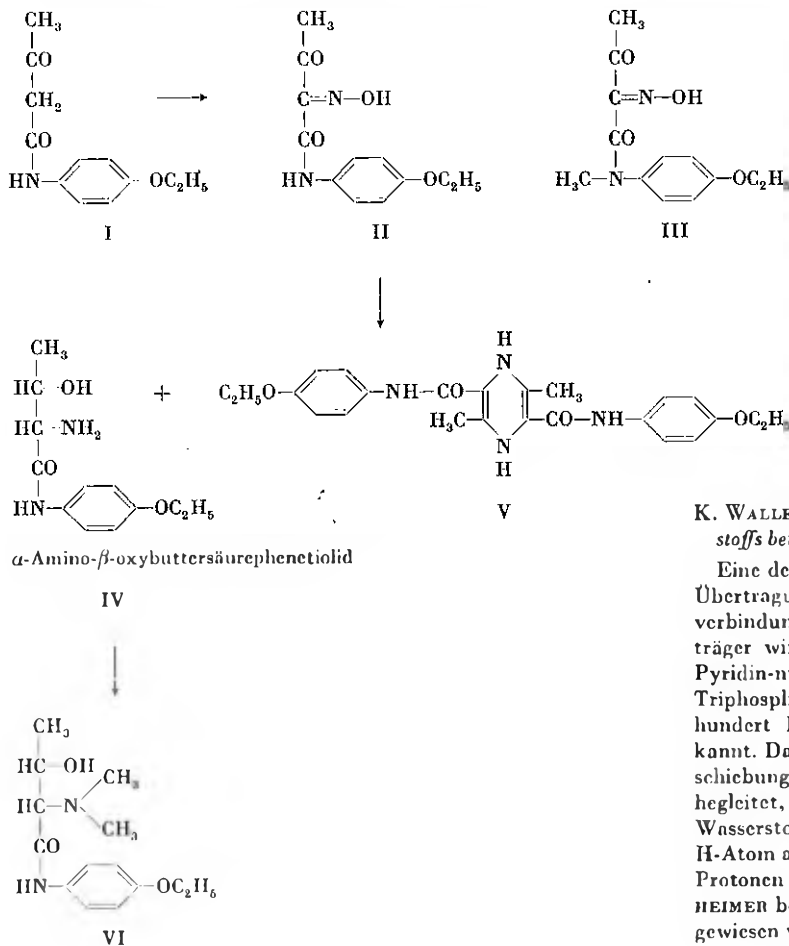
Begründete Einsprachen sind laut Artikel 9 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 2. Februar 1956

G. EHRHART (Frankfurt-Höchst, Farbwerke Hoechst AG), *Oxy-Amino-Verbindungen – Abkömmlinge von Serinen*

Im Jahre 1904 hat FRIEDRICH STOLZ das Adrenalin als erstes synthetisches Hormon dargestellt. Im Nebennierenmark findet sich neben dem Adrenalin auch seine Nor-Verbindung, deren pharmakologische Wirkung, trotz der geringen konstitutionellen Änderung, doch etwas verschieden ist (Wegfall der Herzwirkung und 20mal schwächere Glykogenolyse in der Leber). Dem Adrenalin sowohl im Bau wie auch in der Wirkung verwandt ist das in verschiedenen *Ephedra*-Arten vorkommende Ephedrin. Obwohl in China seit langem als Droge in Gebrauch, ist es unserer Medizin erst 1930 zur Verfügung gestellt worden. Da nur die *L*-Form aktiv ist, alle Synthesen aber zum Racemat (Ephetonin) geführt haben, war es sehr wichtig, daß durch Zusatz von Benzaldehyd bei der Zuckergärung (bei der bekanntlich *L*-Acetoin entsteht) *L*-Acetylphenylcarbinol erhalten wird. Durch Hydrierung mit Methylamin läßt sich dieses leicht in Ephedrin überführen. Als Gärverfahren war diese Synthese aber technisch nicht befriedigend. Doch die überraschende Entdeckung, daß bei der Razematspaltung von *α*-Methylamino-propiofenon mittels *L*-Campher-säure in über 90prozentiger Ausbeute die *L*-Form erhalten wird, hat zu der bis heute einfachsten Ephedrinsynthese geführt, da das Zwischenprodukt nur noch hydriert zu werden braucht.

*α*-Amino-*β*-oxybuttersäurephenetolid

Im Zuge der Arbeiten über die diesen Oxy-Amino-Verbindungen entsprechenden *α*-Aminosäuren hat man sich auch mit Abkömmlingen der Serine beschäftigt.

Während die Kondensation von Benzaldehyd und Glykokoll mittels Alkali glatt zum Phenylserin (*threo*-Konfiguration) führt, geht diese Reaktion bei Oxy-Benzaldehyden erst nach Benzylisierung der OH-Gruppe und bei Nitro-Benzaldehyden nur, wenn man als Kondensationsmittel frisch gefälltes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verwendet. Das so leicht zugänglich gewordene *threo-p*-Nitro-Phenylserin hat eine neue relativ einfache Darstellung von Chloramphenicol (Chloromycetin) ermöglicht.

Angeregt durch synthetische Versuche auf dem Penicillingebiet, ist eine Reihe nicht essentieller Aminosäuren auf ihre bakterizide Wirkung geprüft worden. Dabei hat man gefunden, daß das Phenylserin selbst ähnliche Eigenschaften hat wie das bereits als wirksam bekannte *p*-Chlor-Phenylalanin.

Die Nitrosierung des Kondensationsproduktes von Diketen und *p*-Phenetidin, des Acetessigsäure-*p*-phenetidids (I), führt zu einem intensiv gelb gefärbten Produkt (II); geht man dagegen von *N*-Methyl-*p*-phenetidid aus, so erhält man nach Nitrosierung eine völlig farblose Oximino-Verbindung (III).

Bei der Reduktion dieser Oximino-anilide zu den *α*-Amino-*β*-oxybuttersäureaniliden (IV) erhält man als Nebenprodukt Pyrazine (V) oder Pyrrolderivate, welche die entsprechenden Farbunterschiede zeigen. Diese Unterschiede lassen sich mit veränderter Elektronenkonfiguration der Säureamidgruppe erklären; bei den gelben Verbindungen dürften konjugierte Ringssysteme vorliegen.

Diese Reduktionsprodukte sind pharmakologisch recht interessant, da einige von ihnen gute antiphlogistische Eigenschaften bei geringer analgetischer Wirkung haben, andere (z. B. VI) dagegen eine starke Analgesie bewirken. Letzteres bestätigt die allgemeine Erfahrung, daß durch Methylierung von Aminogruppen eine Steigerung der analgetischen Wirkung erreicht werden kann (vgl. Alkylieren des Aminoantipyrins).

Das Ziel der Synthesen in der pharmazeutischen Chemie ist allgemein die Herabsetzung der Toxizität bei Erhaltung einer hohen Wirksamkeit; in dieser Hinsicht dürften besonders die letzten Versuche wegweisend sein.

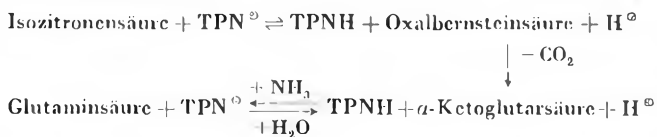
O. STAMM

Sitzung vom 1. März 1956

K. WALLENFELS (Freiburg im Breisgau), *Der Weg des Wasserstoffs bei der biologischen Oxydation*

Eine der wesentlichsten Reaktionen in der Biochemie ist die Übertragung des Wasserstoffs beim Abbau der Kohlenstoffverbindungen unserer Nahrung. Als Akzeptoren und Überträger wirken in diesem reversiblen Prozeß im allgemeinen Pyridin-nucleotide (Diphosphorpyridinnucleotid = DPN und Triphosphorpyridinnucleotid = TPN). Bis heute sind mehr als hundert Dehydrierungsreaktionen von DPN und TPN bekannt. Dabei ist die Aufnahme von Wasserstoff von einer Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen begleitet, läßt sich experimentell also schön verfolgen. Daß der Wasserstoff direkt vom Substrat kommt und in Substanz als H-Atom an DPN abgegeben wird, daß also kein Austausch mit Protonen des wässrigen Mediums erfolgt, ist durch WESTHEIMER bei der Dehydrierung von deuteriertem Alkohol nachgewiesen worden.

Die Reaktionsfolge

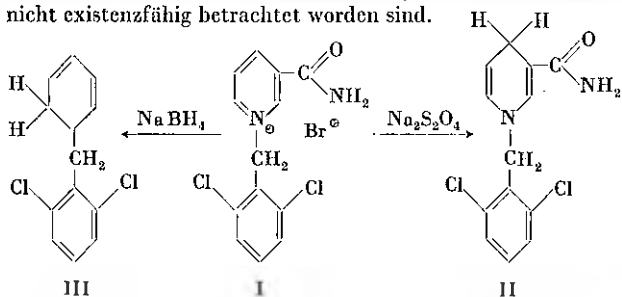


zeigt, wie aus einem Teilbauprodukt des Kohlehydratstoffwechsels ein Teilbaustein des Eiweißes synthetisiert werden kann. Es wird im Gleichgewicht gleichviel TPNH dehydriert wie TPN[⊖] hydriert, wir haben also einen sogenannten stationären Zustand, und der Prozeß läuft so lange, als genügend Substrat (Isozitroneinsäure) vorhanden ist. Glutaminsäure ist auch präparativ aus α-Ketoglutarinsäure durch enzymatische Synthese dargestellt worden. Entscheidend dabei ist der «DPNH-Spiegel»: je größer die Menge DPNH, desto größer der «H-Druck» und desto rascher der Ablauf des Prozesses.

Ein weiteres Beispiel für die Reaktionen von DPNH ist die Reduktion einer großen Zahl von Chinonen zu den entsprechenden Hydrochinonen mittels Chinonreduktase aus *Escherichia coli*. Die Aktivität der Chinone als H-Akzeptoren läuft dabei ihrer Fähigkeit, das Wachstum von Schimmelpilzen zu hemmen, parallel. Dieser Zusammenhang ist eine typische Konstitutionspezifität der Chinone und weniger eine Eigenschaft ihrer Redoxpotentiale.

Wenn vom Organismus eine besondere Leistung auf synthetischem Gebiet verlangt wird, wie sie beispielsweise die enorm gesteigerte Eiweißsynthese während der Laktationsperiode darstellt, so ist auch der Bedarf an hydriertem Nucleotid erhöht. Der Organismus paßt sich dem an, indem er auf die wahrscheinlich am raschesten zur Lieferung von TPNH führende Glucose-6-phosphat-Oxydation mittels Zwischenferment umstellt. Dies konnte bei Ratten nachgewiesen werden.

Am N-(2,6-Dichlorhenzyl)-Nicotinsäureamidbromid (I), das als Modellsubstanz für DPN[⊖] synthetisiert worden ist, hat sich zeigen lassen, daß je nach Reduktionsmethode der Wasserstoff in γ-Stellung (II) oder auch in α-Stellung (III) des Pyridinteils eintritt, während bisher die α-hydrierten Derivate als nicht existenzfähig betrachtet worden sind.



Bei der Alkoholdehydrase aus Hefe findet man bei kristallisierten nativen Präparaten eine lineare Abhängigkeit zwischen ihrer Aktivität und der Zahl der freien SH-Gruppen. Bei 4 SH-Gruppen ist die Wechselzahl des Enzyms gleich Null, während sie bei 36 SH-Gruppen ein Maximum erreicht. Die Tatsache, daß für die Enzymwirkung auch der Gehalt an Zink wesentlich ist (Zn-Bestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse in ADH aus Hefe), erlaubt es, die Bindung des Enzyms an das Nucleotid an einem Modell zu deuten. So kommt man auch zu einem neuen Reaktionsmechanismus bei der biologischen Oxydation, welcher im Prinzip der MEERWEIN-PONNDORF-Reaktion entspricht.

O. STAMM

**Bericht über das Symposium
der Internationalen Union für Kristallographie
vom 2. bis 7. April 1956 in Madrid**

Die Internationale Union für Kristallographie veranstaltete vom 2. bis 7. April in Madrid ein Symposium über «Structures on a Scale Between the Atomic and Microscopic Dimensions»

gleichzeitig mit öffentlichen Vorträgen der «Commissions on Crystallographic Teaching and Crystallographic Apparatus», das von etwa 300 Teilnehmern aus 21 Ländern besucht wurde. Besonders groß war die Beteiligung aus Großbritannien, Spanien, Frankreich, Holland, Deutschland und den USA. Es ist bemerkenswert, daß ein relativ kleines Land wie Holland, das doch von Madrid eine beträchtliche Entfernung aufweist, die nötigen finanziellen Mittel aufbringen konnte, um etwa zwanzig Wissenschaftlern die Teilnahme an solch einem Symposium zu ermöglichen; eine Tatsache, welche in anderen, ähnlich situierten Ländern durchaus eine Nachahmung erfahren sollte!

Im speziellen «Symposium» wurden hauptsächlich Referate gehalten über: die Struktur von hochmolekularen Verbindungen, wie Cellulose, Kollagen, Proteine im allgemeinen, Virus, Nucleinsäuren, ermittelt mittels Röntgen- und Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie, und über diejenige von Metallen und Legierungen, insbesondere GUINIER-PRESTON-Zonen, Substrukturen, Realbau; außerdem über Oberflächenstrukturen verschiedenster Art.

In den Vorträgen der «Commission on Apparatus» kamen counter tubes, Mikrofokusröhren mit entsprechenden Mikroröntgenkammern, Monochromatoren u.a.m. zur Sprache.

Als schweizerisches Mitglied der «Commission on Crystallographic Teaching» nahm der Referent hauptsächlich an diesen Vorträgen teil, was das Anhören manch interessanter Referate in den übrigen Sektionen leider verhinderte. J. D. BERNAL (London) gab einen Überblick über die Geschichte und den gegenwärtigen Stand des Unterrichtes in Kristallographie. Diesem folgten Referate über geometrische und mathematische Aspekte des Unterrichtes, über die Darstellung der Kristallchemie, über Vorlesungsversuche auf dem Gebiete des Kristallwachstums, wobei A. W. SCHUBNIKOW (Moskau) einen sehr instructiven Farbfilm über das Spiralwachstum demonstrierte, darüber, wie die moderne Kristallographie auch Nichtkristallographen nähergebracht werden kann, und über Lehrbücher auf diesem Gebiet. Für alle Beteiligten sehr wertvoll waren die Darstellungen des Aufbaues des Unterrichtes (Art der Vorlesungen, Übungen und Praktika, Zahl der Stunden) in den verschiedenen Ländern, wie z. B. Belgien, Deutschland, England, Frankreich, Italien, Schweden, Schweiz, Spanien, USA und UdSSR, wobei unser Land mit an der Spitze bei der Entwicklung eines modernen Unterrichtes steht.

Diese Tagung war die erste dieser Kommission, welche im Jahre 1954 in Paris gebildet worden war, und die erste internationale, welche überhaupt dem Unterrichte eines Faches gewidmet wurde, und man darf wohl sagen, daß sie – wie überhaupt das ganze Symposium im weiteren Sinne – einen sehr guten Verlauf genommen hat.

W. NOWACKI

**Third International Meeting on Reactivity of Solids
Madrid 1956**

Über 300 Vertreter von 16 Nationen fanden sich vom 2. bis 7. April 1956 in Madrid zusammen, um über Probleme der Reaktionsfähigkeit fester Stoffe zu diskutieren. Madrid verfügt im Gebäudekomplex des Consejo Superior de Investigaciones Científicas über Räumlichkeiten, die für derartige internationale Veranstaltungen einen hervorragend geeigneten äußeren Rahmen abgeben.

Als Ehrenpräsident leitete J. A. HEDVAL (Göteborg) den wissenschaftlichen Teil mit einem Hauptvortrag ein, der einen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse der Festkörperforschung und ihre technischen Anwendungen bot. Die Reaktionsfähigkeit der Materie im festen Zustand wird durch strukturelle Faktoren ungleich stärker beeinflußt als im flüssigen oder gasförmigen Zustand. Im Vordergrund des Interesses stehen: die Erforschung von Gitterstörungen; eine bessere Erfassung der Struktur und des Zustandes von Oberflächen; die Ermittlung von Diffusions-, Austausch- und Umwandlungsvorgängen sowie die Erweiterung unserer Kenntnisse über den

Einfluß von magnetischen, elektrischen, optischen Änderungen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften fester Stoffe.

Im zweiten Hauptvortrag referierte E. GUTIÉRREZ RIOS (Granada) über die theoretische Interpretation von Ionenaustauschgleichgewichten, die in der Technik und auch in der Landwirtschaft eine große Rolle spielen.

G. CHAUDRON (Paris) untersuchte im dritten Hauptvortrag die verschiedenen Mechanismen der Reaktionen und Umwandlungen im festen Zustande. Schon seit langem sind die Metallographen mit den hauptsächlichsten Umwandlungsvorgängen in festen Lösungen, wie sie die Legierungen darstellen, vertraut. In der Mineralchemie sind diese Erscheinungen weniger erforscht. Den intermetallischen Phasen lassen sich die nicht-stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen gegenüberstellen, deren praktische und theoretische Bedeutung ständig wächst. Sie können als feste Lösungen betrachtet werden, und es lassen sich verschiedene Arten von Umwandlungsvorgängen feststellen.

Im letzten Hauptvortrag sprach W. E. GARNER (Bristol) über exotherme Festkörperreaktionen. Von Ionenkristallen, wie z. B. bei den Metallaziden, bis zu den Molekulkristallen, wie z. B. beim NJ_3 oder bei organischen Verbindungen, sind alle Übergänge da, so daß die Erscheinungen sehr mannigfaltig sind. Bei der Zersetzung von Ionenkristallen spielen die elektrischen

Eigenschaften der entstehenden festen Stoffe eine wichtige Rolle. Die Elektronenniveaus von Metallen und Halbleitern beeinflussen Richtung und Aktivierungsenergien der ablaufenden Reaktionen. Bei der thermischen Zersetzung von Molekulgittern entstehen hauptsächlich gasförmige Produkte. In einigen Fällen wurden Kettenreaktionen unter Beteiligung freier Radikale gefunden.

Über 150 wissenschaftliche Mitteilungen sowie die anschließenden Diskussionen zeigten, wie vielschichtig das ganze Gebiet der Festkörperchemie ist und wie sehr es sich gegenwärtig in einer starken Entwicklung befindet, nicht nur in theoretischer und wissenschaftlicher Hinsicht, sondern ebenso sehr in der Technik. Es war vor allem auch interessant, mehr als sonst üblich mit den spanischen Arbeiten auf diesem Gebiete bekannt zu werden. Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden, obschon über zahlreiche neue Ergebnisse zu berichten wäre. Die Vorträge, Mitteilungen und Diskussionen werden in Buchform im Laufe des Herbstes erscheinen.]

Durch verschiedene Empfänge und Ausflüge wurde die Konferenzarbeit aufgelockert und die Kontaktnahme der Konferenzteilnehmer untereinander gefördert. Die spanischen Kollegen verdienen für die Organisation des Kongresses volle Anerkennung. Es ist schade, daß von schweizerischer Seite keine stärkere Beteiligung vorhanden war. W. BUSER

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Lehrbuch der organischen Chemie. Von H. BEYER. 3. und 4., neu bearbeitete Auflage. XVII + 690 Seiten. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1955. Gebunden DM 22.50. – Die Entwicklung der organischen Chemie der letzten drei Jahrzehnte hat gegenüber der mehr praktisch eingestellten Forschungsrichtung der unmittelbar vorausgegangenen Periode bewirkt, daß wieder mehr Gewicht allgemeinen, grundlegenden Fragen beigemessen wird. Dies macht sich in zunehmendem Maße in der Lehrbuchliteratur geltend. Ein bahnbrechendes Vorbild scheint uns in dieser Hinsicht immer noch das Lehrbuch der allgemeinen und anorganischen Chemie von G. SCHWARZENBACH zu sein, in dem bereits 1941 eine eingehende, klare Darstellung der Prinzipien den speziellen Kapiteln vorangestellt wurde. Auf dem Gebiete der organischen Chemie folgt F. KLAGES (1952 ff.) – wenn wir uns auf den deutschen Sprachbereich beschränken – analogen Grundsätzen. BEYER betont im Vorwort seines nach erstaunlich kurzer Zeit (1. Auflage 1953) neu aufgelegten Buches ebenfalls die Bedeutung dieser neuen Erkenntnisse für den am Beginn seines Studiums stehenden Chemiker. Ohne die großen Schwierigkeiten, die sich heute bei der Abfassung eines Lehrbuches über ein so umfangreiches Gebiet stellen, unterschätzen zu wollen, scheint es uns aber, daß BEYER die Realisierung seiner Absichten nicht zur vollen Befriedigung gelungen ist. Die Behandlung der allgemeinen Prinzipien beschränkt sich zum größten Teil auf die Anwendung der qualitativen Elektronentheorie im Stadium der späten dreißiger Jahre. – Besonders bei der Behandlung theoretischer Fragen ist eine äußerst klare und konsequente Verwendung der Begriffe und Symbole unerlässlich. In diesem Sinne vermissen wir etwa eine Definition des Übergangszustandes (S. 46), dessen eindeutige Unterscheidung von einem metastabilen Zwischenprodukt wesentlich ist. – Mühe macht dem Anfänger erfahrungsgemäß die Trennung der Begriffe Mesomerie und Tautomerie. Daß tautomere Verbindungen sich durch verschiedene Lage eines Atomkerns von mesomeren Grenzstrukturen unterscheiden, sollte auf Seite 76 erwähnt werden; ferner fiel uns an mehreren Stellen (z. B. Seite 52, 314, 324) auf, daß mesomere Strukturen nur durch einen einfachen Pfeil verbunden sind. Die gewählte Darstellung für π -Elektronen-Wolken verleitet zu falschen Vorstellungen. Aus den Erläuterungen von S. 308–10 erkennt man nicht, warum Cyclooctatetraen nicht aromatischen Charakter hat; die Aussage, daß im Zentrum der Grenzstruktur II des Coronens (S. 445) ein Cyclohexanring vorliege, ist unrichtig. Die Diskussion der aromatischen Nitrierung (S. 324) – ohne Hinweis auf HUGHES und INGOLD oder von EULER! – ist falsch. In der neuern Literatur wird die Ansicht von ANGELI über die Dinzoisomerien (S. 384) kaum mehr aufrecht erhalten: Die (nicht erwähnten) Arbeiten von LE FÈVRE untermauern die Hypothese von HANTSCH. Die Zweifel an der Colchicin-

struktur nach DEWAR (S. 595) sind nicht berechtigt. Die vollständige Konstitutionsaufklärung von Eiweißstoffen, wie Insulin oder Oxytocin, ist unseres Erachtens von so grundlegender Bedeutung, daß sie auch in Lehrbüchern erwähnt werden sollte. Dasselbe gilt für die heute abgeklärte Stereochemie der Terpene (Formeln von Bornol und Isobornol auf S. 458 sind unrichtig). – Erwähnenswert erscheint uns die im Verhältnis zum niedrigen Preis wohlfeile Ausstattung des Buches. Es eignet sich deshalb für Studierende der untern Semester. Der Aufbau des Buches ist im ganzen befriedigend, so daß zu hoffen ist, daß in späteren Auflagen die im Vorwort versprochene moderne Darstellung konsequenter durchgeführt wird.

H. ZOLLINGER

Mechanism of Organic Chemical Reactions. Von E. DE BARRY BARNETT. XI + 289 Seiten. Verlag Blackie & Son Ltd., London/Glasgow 1956. Gebunden: 30 s. – Der Autor ist bestrebt, in dem vorliegenden kleinen Werk eine kurze Übersicht über moderne Anschauungen auf dem Gebiet der organischen Chemie zu geben. Das Buch richtet sich nicht nur an den Studenten, sondern auch an die ältere Generation. Es beschränkt sich bewußt auf die Besprechung allgemein wichtiger Reaktionen, verzichtet auf unnötiges Detail und zeichnet sich deshalb durch bemerkenswerte Klarheit aus. Die besprochenen Reaktionen werden jeweils kurz skizziert, die wesentlichen experimentellen Befunde darüber zusammengefaßt und der Theorie gegenübergestellt. In einem einführenden Kapitel streift der Autor einige Grundbegriffe aus der Theorie der chemischen Bindung und der Kinetik, um dann in acht nachfolgenden Kapiteln Substitutionsreaktionen der aliphatischen Reihe, der aromatischen Reihe, Additionsreaktionen an Doppelbindungen, Abspaltungsreaktionen und Zyklisierungen, Umlagerungen und eine Reihe weiterer Umsetzungen (Veresterung, Hydrolyse, Aldolkondensation, Decarboxylierung, Oxydation, Reduktion usw.) zu besprechen. Die Übersichtlichkeit wird gefördert durch sauberen Druck, sehr viele sorgfältig gezeichnete Formelbilder, ein Sachregister und eine Zusammenstellung über Reaktionszeichen; ausgewählte Literaturzitate und eine Bibliographie ermöglichen dem Leser ein tieferes Eindringen in die Materie. Das Buch von DE BARRY BARNETT darf jedermann warm empfohlen werden, der über Grundkenntnisse in der organischen Chemie verfügt und einen Zugang zu den modernen Auffassungen sucht.

M. BRENNER

Kunststoffe in Europa. Sonderheft der *Chemischen Industrie* (Oktober 1955). 172 + 208 Seiten. Verlag Handelsblatt, Düsseldorf 1955. Broschiert DM 15.–, gebunden DM 20.–. – Anlässlich der letztjährigen Fachmesse und Leistungsschau der Kunststoffindustrie in Düsseldorf erschien dieses Sonderheft mit Beiträgen führender Fachleute aus verschiedenen Ländern Westeuropas. Nach einheitlichem Plane schil-

deru sie den gegenwärtigen Stand von Herstellung und Verarbeitung der Kunststoffe in ihrem Land. Man gewinnt dadurch ein anschauliches Bild von der recht unterschiedlichen Leistungsfähigkeit auf diesem Spezialgebiet industrieller Entwicklung. – Bald beeinflusst die Rohstofflage, bald der Stand der Chemikalienproduktion, bald die wirtschaftliche Situation eines Landes den Stand der Kunststoffindustrie vorwiegend und maßgeblich. Das gilt auch für den Bau von Verarbeitungsmaschinen, der gesondert für Walzwerke, Innenmischer, Strangpressen, Folienziehkalander, Spritzgußmaschinen und Vakuumverformer dargelegt wird. – Die schweizerischen Verhältnisse hat Dr. K. FREY, Basel, klar und bündig dargelegt. Er weist nach, wie der Mangel an Rohstoffen und die Begrenzung des kleinen Inlandmarktes hinderlich, der hohe Stand unserer wissenschaftlichen Forschung und die starke Industrialisierung des Landes hingegen förderlich sind für eine Weiterentwicklung dieses Industriezweiges. – Das westeuropäische Kunststoffpotential, wie es im vorliegenden Heft geschildert wird, muß man im Rahmen der Weltwirtschaft und der internationalen Chemiebilanz würdigen. In den beiden Dezemberheften der *Chemischen Industrie* von 1954 und 1955 findet sich eine umfassende Würdigung dieses größeren Rahmens der Chemiewirtschaft. An der fortschreitenden Verflechtung innerhalb der Chemieproduktion erkennt man das Bestreben Westeuropas, im wirtschaftlichen Spannungsfeld der politischen Pole durch Ausbildung eines möglichst ausgeglichenen Binnenmarktes standzuhalten.

A. V. BLOM

Kunststofftechnisches Wörterbuch, Band 1: *Englisch-Deutsch*. 2., neubearbeitete Auflage. Von A. M. WITTFRONT. XIV + 389 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1956. Gebunden DM 42.–. – Wer mit Kunststoffen zu tun hat und die englisch-amerikanische Fachliteratur verfolgt, wird dieses kompensiöse Werk freudig begrüßen, bietet es doch wesentlich mehr, als der Titel verspricht. Chemiefasern, Textilien, Anstrichmittel, Klebstoffe usw. sind ebenfalls berücksichtigt. Die Fachausdrücke und gebräuchlichen Abkürzungen sind nicht bloß übersetzt, sondern nach DIN, ASTM und British Standards definiert oder sinngemäß umschrieben und erklärt. Der Stoff wird in denkbar kürzester und prägnantester Fassung dargeboten. Instruktive Schemazeichnungen sind zum besseren Verständnis von Einzelheiten, besonders bei Verarbeitungsmaschinen, eingeschaltet. Allerhand Umrechnungstabellen, nach Sachgebieten geordnet, vervollständigen den Text. So ist ein handliches Nachschlagewerk entstanden. – Wie schwierig die Übersetzung bei der stürmischen Entwicklung der Technik manchmal wird, sei an einem Beispiel darzulegen. Das heutzutage vielfach verwendete Verb *to control* ist im vorliegenden Wörterbuch richtig übersetzt mit «kontrollieren – schalten – steuern». Seitdem die Automation in der Technik immer mehr überhandnimmt, verwendet man dieses Verb aber häufig dort, wo eigentlich korrekterweise *to check*, *to restrain*, *to govern*, *to regulate*, *to command* oder *to compare* stehen sollte. Hieraus ergeben sich je nach Umständen folgende Übersetzungen: «nachprüfen, hindern, zurückhalten, einschränken, leiten, beherrschen, lenken, regeln, ordnen, überschauen, befehlen, vergleichen». – Im modernen technischen *cant* erscheinen ständig neue Spezialausdrücke, für die es bisher noch gar keinen adäquaten deutschen Ausdruck gibt. Auf Gerätewohl sei das Wort *tracer* herausgegriffen. In der Mechanik bedeutet es «Fühler» und ist auch so im Wörterbuch übersetzt. Aber bei Verwendung radioaktiver Isotopen in automatischen Reguliergeräten und bei kontinuierlichen Analysenmethoden bekommt die *tracer technique* einen ganz besonderen Sinn. Ein paar andere Ausdrücke, die mit der Einführung automatisierter Fertigungsmethoden in die Fachliteratur gelangen und erläutert werden müssen, da häufig eine exakte Übersetzung noch nicht möglich ist, seien zitiert: *break-even point*, *sequel*, *transistor*, *capacitor*, *resistor*, *transfer-machine*, *analogue* bzw. *digital computing*, *plug-in tray*, *rotodip plant*. – Nur mit Hilfe von Wörterbüchern, die außer Übersetzungen auch – wie das vorliegende – fachgemäße Erläuterungen enthalten, kann man überhaupt moderne Fachliteratur auf Spezialgebieten, wie die Kunststoffe, restlos verstehen. Die Bedeutung solcher Werke greift somit weit über bloße Übersetzerhilfe hinaus. – Der Verlag hat das kleine, aber gehaltvolle Buch sorgfältig ausgestattet. Der Druck ist klar und zweckmäßig angeordnet. Papier und Plastikumschlag sind muster-gültig. In jeder Beziehung kann dieses Werk empfohlen werden.

A. V. BLOM

Chemie und Technik der Vitamine. Von H. VOGL. 3. Auflage, bearbeitet von H. KNOBLAUCH. II. Band: *Die wasserlöslichen Vitamine*, II. Teil, 1. Lieferung. Verlag Enke, Stuttgart 1955. Broschiert DM 27.60. – Die vorliegende weitere Lieferung umfaßt *Biotin* und *Nicotinsäureamid*. Für jedes Vitamin bietet der Autor eine umfassende, monographische Darstellung der Geschichte, des Vorkommens, der Konstitutionsaufklärung und der Bestimmung (inklusive

papierchromatographische Verfahren), Mangelerscheinungen und Biosynthese, Rolle im Stoffwechsel, Antagonisten, Technologie und Patente. Er berücksichtigt dabei die neuere und neueste Literatur. – Bei der Besprechung der einzelnen Vitamine ist das bereits in den früheren Lieferungen gewählte Prinzip beibehalten, da es sich in vollem Maße bewährt hat. Wenn auch das wesentliche Gewicht auf die chemisch-technische Seite der Kenntnisse über die Vitamine verlegt wurde, so kommt doch auch medizinisch Bedeutsames zur Darstellung. Von größtem Wert und Interesse in dieser Beziehung erscheinen uns die Ausführungen über die Rolle des Biotins und des Nicotinsäureamids (Phosphopyridinnukleotide) im Stoffwechsel. In diesen Abschnitten werden wichtige Zusammenhänge herausgestellt und verständlich gemacht. Dank der umfangreichen, nicht nur angeführten, sondern auch verarbeiteten Literatur werden die Abschnitte wiederum zu Fundgruben für die Kenntnisse der beiden behandelten Vitamine.

J. BÜCHI

Chemical Pilot Plant Practice. Von D. G. JORDAN. VIII + 152 Seiten. Interscience Publishers Inc., New York 1955. Gebunden \$ 3.50. – Jedem Industriechemiker sind die Probleme bekannt, die sich bei der Übertragung eines im Labor ausgearbeiteten Verfahrens in den Maßstab der eigentlichen Fabrikation ergeben. In sehr vielen Fällen kann man mit der Einschaltung einer Zwischenstufe, der sogenannten Pilot Plant (Zwischenbetrieb, Entwicklungsabteilung usw.), wertvolle Erfahrungen für den Betriebsansatz im Großen sammeln. Im vorliegenden Büchlein gibt D. G. JORDAN, ein Chemiker der Zentrallaboratorien der American Cyanamid in Stamford (Conn.), die bekanntlich auf diesem Gebiet Pionierarbeit leistete, in frischer und ungezwungener Weise einen Überblick über Zweck, Vorteile, Grenzen und praktische Erfahrungen im Zwischenbetrieb. Die ersten beiden Kapitel befassen sich mit den allgemeinen Grundsätzen und Prinzipien, die für eine Pilot Plant Voraussetzung sind. Sie werden jedem technischen Leiter eines chemischen Unternehmens von Nutzen sein, wenn er sich über die Zweckmäßigkeit des Baus eines Zwischenbetriebes schlüssig werden will. Die drei folgenden Kapitel enthalten interessante Angaben über den technischen Aufbau und Betrieb einer Pilot Plant. Dem Kenner der Materie wird dabei trotz vielen Bekannten (das er vielleicht einmal durch Erfahrung und Mißerfolge langsam erlernen mußte!) manche Einzelheit von Nutzen sein. Zum Schluß werden klar und deutlich die Kalkulation und das gerade in Pilot Plant in seiner Bedeutung kaum zu unterschätzende – Registrieren und Rapportieren der ausgeführten Versuche behandelt. – Wegen der klaren, unvoreingenommenen und doch kritischen Schreibweise und dem großen darin verarbeiteten Tatsachenmaterial eines erfahrenen Praktikers kann dieses Buch jedem Industriechemiker zur Lektüre sehr empfohlen werden.

H. ZOLLINGER

Untersuchungen über die Vorgänge bei der Zersetzung von in Azeton gelöstem Azetylen. Von P. HÖLEMANN, R. HASSELMANN und G. DIX. Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 206. 60 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 15.55. – Als Fortsetzung früherer Arbeiten über die Zersetzung von Acetylen und sein Verhalten in organischen Lösungsmitteln (Forschungsberichte Nr. 102 und 109) haben die Verfasser die Vorgänge bei der Zersetzung des in Aceton gelösten Acetylen näher untersucht. In Tabellen und Diagrammen sind die Ergebnisse der Messungen über die Umsetzungen des Acetylen in der flüssigen Phase, den Verlauf des Explosionsvorganges in der Gasphase und den Druckverlauf bei der Zersetzung der flüssigen Phase übersichtlich zusammengestellt.

A. BIELER

Spektrochemische Betriebsanalyse. Von H. MORITZ. Zweite, verbesserte Auflage. «Die chemische Analyse», Band 43. XV + 240 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1956. Gebunden DM 55.–, broschiert DM 52.–. – Die erste Auflage dieses Werkes erschien vor zehn Jahren, gleich nach Ende des Zweiten Weltkrieges. Seither sind auf dem Gebiete der Spektroskopie bedeutende Fortschritte gemacht worden. Es ist daher sehr zu begrüßen, wenn die *Spektrochemische Betriebsanalyse* in neuer Auflage herausgegeben wird. So verfügt der Spektrochemiker über eine deutschsprachige Orientierung und Anleitung. – Die Gliederung und der Charakter des Buches wurde im wesentlichen beibehalten, wobei einzelne Abschnitte neu bearbeitet bzw. neu aufgenommen wurden. Nach einer Besprechung der allgemeinen Grundlagen folgen verschiedene Abschnitte über die Einrichtungen zur Lichtanregung (Flamme, Lichtbogen, Funken) und Einrichtungen zum Erzeugen und Auswerten der Spektren. Prismen- und Gitterspektrographen werden besprochen. Unter den erstern sind es vor allem die bekannten Modelle von Zeiß und Fuß. Interessieren mag noch ein UV-Glasspektrograph nach LEUTWEIN, Bauart ROW-RATIENOW, mit einem Aufnahmebereich von 3000 bis 6000 ÅE. Auf die Gitterspektrographen wird ganz kurz hingewiesen, wobei

allerdings die neuen JARELL-ASII- und ARL-Gitterspektrographen nicht erwähnt werden. Bekanntlich sind besonders in den USA heute Gitterspektrographen bereits viel häufiger im Gebrauch als bei uns. An Auswertegeräten werden erwähnt: «Analyseautomaten» (Quantometer) und die photoelektrischen Geräte für die direkte spektrochemische Analyse (*direct reading spectrometer*). Die in der Eisen- und Stahlindustrie tätigen Chemiker dürften sich sicher für die Angaben über verschiedene «Steeloskope» und «Steelometer» interessieren, wie sie u. a. in der Sowjetunion (Steeloskop SL-10), in der Deutschen Demokratischen Republik und in Ungarn bei der Materialprüfung benutzt werden. Nach weiteren Kapiteln über Neben- und Hilfseinrichtungen, Wartung der Apparate, photographisches Material und die Grundlagen der photographischen Spektralphotometrie folgt der Hauptabschnitt über Analysetechnik. Besprochen werden die qualitative und die quantitative Analyse sowie die Übersichtsanalyse. Die mitgeteilten Arbeitsvorschriften gelten für Metalle, Legierungen, Mineralien, Erze, Gesteine, Aufbereitungsprodukte, Schlacken oder Proben in gelöster Form. Eingehend behandelt werden ferner die Herstellung geeigneter Elektroden, der Standards sowie die verschiedenen Auswertverfahren, wie beispielsweise leitprobengebundene und leitprobenfreie Verfahren. Unter Sonderanalysen werden einige Mikroverfahren erwähnt, so u. a. ein solches zur Untersuchung von Einschlüssen in Anschliffen. Zur Begrenzung der kleinen interessierenden Abfunksfläche werden dünne Glimmerplättchen verwendet. Hier werden auch die «Fahrspetrogramme» erwähnt, die z. B. zur Prüfung der Verteilung der Gehalte von V, Mo, Cr, Ni, Si und Mn innerhalb der Fläche einer Schweißung mittels einer Zusatzvorrichtung zum großen Hilger-Quarzspektrographen aufgenommen werden können. Ausgewählte Beispiele von Arbeitsvorschriften für quantitative Betriebsanalysen beziehen sich auf Al und Al-Legierungen, Eisen und Stahl. In einem Anhang sind einige technische Größen, Formeln und Begriffe zusammengefasst und ferner die Umrechnungsfaktoren englischer Maße und Gewichte angegeben. Das Schrifttum (322 Titel) ist im allgemeinen bis 1954 erfasst worden und das Verzeichnis thematisch unterteilt. Es finden sich zahlreiche Hinweise auf russische Arbeiten. – Dem Anfänger dient das Buch als Einführung in die spektrochemische Betriebsanalyse. Der Praktiker wird darin bei der Lösung bestimmter Aufgaben gerne die Anweisungen und Ratschläge des jahrelang auf dem Gebiete der spektrochemischen Betriebsanalyse tätigen Autors befolgen. Schade, daß es dem Verlag nicht gelungen ist, das Werk preislich günstiger zu gestalten.

TH. HÜGI

XIV. *Internationaler Kongress für reine und angewandte Chemie*. Hauptvorträge und Sektionshauptvorträge. 287 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1955. Gebunden Fr. 32.–. – Der als *Experientia Supplementum II* herausgegebene Band bringt 14 am Chemie-Kongress in Zürich vom 21. bis 27. Juli 1955 gehaltenen Referate im vollen Wortlaut. Die von Forschern aus fünf verschiedenen Ländern gehaltenen Hauptvorträge betreffen: V. DU VIGNEAUD (New York), Oxytocin; C. DUFRAISSE (Paris), La photooxydation; N. A. NESMENYANOV (Moskau), Réactivité double et tautomérie; C. K. INGOLD (London), Developments in the Theorie of Steric Hindrance; K. ALDER (Köln), Neuere Entwicklung der Dien-Synthese. Es folgen die neun, ebenfalls von bedeutenden Vertretern verschiedener Forschungsgebiete der organischen Chemie gehaltenen Sektionshauptvorträge. Der reichlich mit Formeln und Abbildungen versehene und vortrefflich ausgestattete Band wird dauernd Zeugnis von den wissenschaftlichen Ergebnissen des Kongresses von 1955 ablegen.

A. BIELER

Reduction with Complex Metal Hydrides. Par N. G. GAYLORD. XVI + 1046 pages. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Relié S 15.00. – Parmi les méthodes nouvelles grâce auxquelles la chimie a rapidement progressé ces dernières années, il convient de citer en premier lieu – nous pensons être d'accord sur cet point avec l'ensemble des personnes compétentes – la chromatographie sur papier et l'emploi des hydrures métalliques comme agents de réduction. La chromatographie sur papier est une méthode simple, d'emploi facile, utilisée peu ou prou dans tous les laboratoires de chimie et dont une abondante littérature a vulgarisé la technique. L'emploi des hydrures métalliques s'est lui aussi rapidement généralisé, mais son mode d'utilisation ne se laisse pas aussi facilement maîtriser que celui de la chromatographie sur papier. Chaque hydrure réagit d'une manière particulière, chaque fonction organique répond différemment à son action et si la littérature n'est pas avare en données sur leur réactivité, une bonne revue d'ensemble de la question ne pouvait être que bienvenue. Elle arrive à son heure sous forme du livre ci-dessus. L'auteur qui décide d'écrire une telle revue doit choisir entre deux voies différentes: ou bien il se propose d'aborder le sujet d'une manière personnelle en expliquant quels sont selon lui le pourquoi

et le comment des données qu'il expose et en choisissant convenablement les exemples destinés à illustrer son raisonnement, ou bien il peut composer un catalogue complet et bien ordonné de tous les faits se rapportant au sujet traité, son travail se bornant à présenter intelligemment mais sans esprit critique l'ensemble des résultats publiés dans les périodiques spécialisés. La première voie est féconde car elle oblige le lecteur à suivre la pensée de l'auteur et à discuter avec lui; la seconde est utile car on n'imagine pas un laboratoire de chimie sans les *Abstracts*, les *Zentralblätter* et autres «Beilsteins». Le livre auquel nous consacrons cet article s'inscrit dans cette dernière catégorie d'ouvrages. C'est un recueil de tout ce qui a été publié sur les réductions à l'aide des hydrures complexo-métalliques. Sur les 1025 pages de texte qui le composent, 27 – nous citons dans l'ordre – sont consacrées à la préparation et aux propriétés des hydrures complexo-métalliques, 30 aux réactions avec les substances minérales, 13 aux réactions avec les dérivés organiques des substances minérales, 10 aux propriétés analytiques des hydrures complexo-métalliques, 20 aux généralités sur les réactions de ces hydrures avec les composés organiques, 868 aux réactions proprement dites avec toutes les fonctions organiques, 26 à des réactions diverses impossibles à ranger avec certitude dans l'un des chapitres précédents, 10 au mode d'emploi des hydrures complexo-métalliques et 8 à la technologie de ces hydrures. Bien entendu, l'hydrure de lithium et d'aluminium désigné tout au long du livre sous le nom de LAH (pourquoi? LiAlH_4 semblerait préférable, n'abusons pas des sigles lorsque leur emploi n'est pas absolument justifié) tient la place la plus importante, suivi par l'hydrure de bore et de sodium, les autres hydrures n'étant point négligés pour cela. Que demande-t-on à ce genre de livre? D'être à jour, d'être complet, d'être pratique, d'être d'un prix abordable. Le plus pointilleux des critiques pourrait difficilement dénier ces qualités à l'ouvrage de N. G. GAYLORD. Les réactions ayant fait l'objet d'une publication jusqu'en janvier 1953 (30 périodiques sont cités dans la préface) ont été analysées et cataloguées. Nous avons pu vérifier que toutes les réductions effectuées jusqu'à cette date dans notre Institut ont été fidèlement consignées dans le livre. De nombreuses formules illustrent le texte reproduit, selon toute vraisemblance, par un procédé photographique en caractères typographiques un peu gras, peut-être, mais agréablement lisibles. Bien entendu, une liste impressionnante de référence clôt chaque chapitre comme il est d'usage et comme on l'attend dans un tel traité. Nous ne pouvons que recommander sa diffusion dans les laboratoires désireux de se maintenir au niveau de la technique moderne, le prix de 15 dollars ne nous semblant pas un obstacle à son acquisition.

M. VISCONTINI

Fünfzig Jahre Aluminium Menziken. Festschrift zur Feier des fünfzigjährigen Bestehens der Aktiengesellschaft, 1905–1955. Herausgegeben von der Aluminium AG, Menziken 1955. 142 Seiten. – Der praktischen Verwendung des Aluminiums geht zeitlich die Geschichte einiger dieses Metall verarbeitenden Firmen parallel, von denen die *Aluminium AG Menziken* kürzlich auf ihr fünfzigjähriges Bestehen zurückblicken konnte. Die Firma ist aus einem kleingewerblichen Betrieb hervorgegangen, indem ALFRED GAUTSCH (1871–1955) im Jahre 1905 die *Aluminiumwarenfabrik Gontenschwil AG* gründete, die kurz darauf durch ein neues Werk in Menziken erweitert worden ist. Als wesentlicher Faktor für das rasche Gedeihen der Firma erwies sich die Aufnahme der Aluminiumfolienfabrikation. W. RÜEGG schildert im historischen Teil der Festschrift anschaulich die Entwicklung der Gesellschaft, die sich von der Aluminiumwarenfabrik allmählich zum Halbzeugwerk entwickelte und schließlich, seit 1946 unter der heutigen Firmenbezeichnung, zu einer Holdinggesellschaft wurde, der als Tochtergesellschaften die *Maschinenfabrik AG Menziken*, die *AG Sigg Frauenfeld* und die *Aluminiumschweißwerk AG Schlieren* angehören. In einem zweiten Teil der Schrift behandelt B. MAUDERLI die sehr vielseitig gewordene technische Entwicklung der Aluminiumverarbeitung in den Betrieben der Menziker Gruppe. Vorzügliche Abbildungen, Pläne und Diagramme illustrieren die graphisch ausgezeichnet gestaltete Festschrift. Durch ihre Forschungstätigkeit und die fortwährende Erschließung neuer Anwendungsgebiete leistet die Aluminium AG Menziken wertvolle Pionierarbeit und darf auch der weiteren Entwicklung des Metalles der Zukunft zuversichtlich entgegensehen.

A. BIELER

Lehrbuch für Dragisten, Band 1: *Chemie*, Teil 2: *Anorganische Chemie*. Von R. RISSMANN und H. ZIEGLER. 5. Auflage. 156 Seiten. Verlag Rud. Müller, Köln-Braunsfeld 1956. Broschiert DM 4.80. – Mit dem zweiten Teil, der anorganischen Chemie, ist für die Dragisten und die technischen Berufe eine leichtfaßliche und interessante Abhandlung im Druck erschienen, welche systematisch die Materie behandelt. Die Elemente sind in Gruppen aufgeteilt und die

daraus abgeleiteten Säuren, Basen und Salze sorgfältig aufgeführt. – Ohne sich in Nebensächlichkeiten zu verlieren, haben die Autoren eine Menge nützlicher Auskünfte gesammelt, welche auf die chemisch-technische Verwendung Bezug haben, ohne die wichtigen historischen Daten der Entdeckungen zu vernachlässigen. 100 praktische Versuche werden beschrieben und gestatten dem Leser auf einfache Weise, sich die Eigenschaften der hauptsächlichsten chemischen Elemente und Verbindungen zu merken. Die Drogistenschaft wie auch die chemisch-technische Industrie kann bestimmt aus diesem Werke Nutzen ziehen.

S. MOSSET

Reden zur Feier des hundertjährigen Bestehens der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Heft 92 der Kultur- und Staatswissenschaftlichen Schriften der ETH. 88 Seiten. Polygraphischer Verlag, Zürich 1956. Broschiert Fr. 4.90. – Die reichhaltige Literatur zum Zentenarium der ETH würde eine Lücke aufweisen, wenn die anlässlich der festlichen Akte gehaltenen Reden nicht im Druck festgehalten worden wären. Die zum Teil bereits in der *Schweizerischen Hochschulzeitung* veröffentlichten Reden sind nun im vorliegenden Heft in chronologischer Reihenfolge zusammengestellt worden. Den staatsmännischen Ausführungen von Bundespräsident M. PEITPIERRE am Festakt und Bundesrat P. ERTER am Festbankett schlossen sich die akademischen Reden von Schulratspräsident Professor H. PALLMANN, Rektor Professor K. SCHMID und weitere an. Die Ehrenpromotionen und ein vollständiges Verzeichnis der verstorbenen und gegenwärtigen Ehrendoktoren schließen das Heft ab, welches die festliche Stimmung der Zentenariumstage nochmals lebhaft in Erinnerung ruft.

A. BIELER

Katalytisch-thermische Spaltung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen zur Spitzengasergzeugung. Von P. SCHENK und K. OSTENLOH. Forschungsbericht Nr. 182 des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 10.90. – In den letzten Jahrzehnten ist neben dem Öl – in Deutschland mehr denn in der Schweiz – das Stadtgas in steigendem Umfang zur Raumheizung herangezogen worden. Als Folge davon stellen die Gasversorgungen eine unerfreuliche temperaturabhängige Spitzenbelastung und eine Erschwerung ihres Koksansatzes fest. Es unterliegt keinem Zweifel, daß sie sich anpassen und versuchen müssen, in besonderen, flexiblen Anlagen kurzfristig mehr Gas herzustellen, ohne die Koksproduktion zu steigern. Die Gasergzeugungsöfen sind hiezu wenig geeignet, und eine vermehrte Beimischung von carburiertem Kokswassergas ist wegen der Veränderung der Brenneigenschaften nur in beschränktem Maße möglich. Auf längere Sicht besteht die Aufgabe, die Spitzen mit einem eigentlichen Austauschgas von gleichem Heizwert und gleichen Verbrennungseigenschaften zu decken. – Der Bericht gibt die Studien der Stadtwerke Düsseldorf in Gemeinschaft mit der Firma Dr. C. Otto & Cie., Bochum, wieder, welche an einer Versuchsanlage seit dem Frühling 1954 betrieben wurden. Bei dieser sogenannten katalytisch-thermischen Spaltung von Methan, Propan, Propan-Butan, Pentan und Benzin handelt es sich um Vergasungsreaktionen mit dem sauerstoffhaltigen Vergasungsmittel Luft oder Wasserdampf oder beiden zusammen. Wie bei der Vergasung von Kohlenstoff (Koks) verlaufen die Wasserdampfreaktionen endotherm, die Luftreaktionen exotherm, wobei mit steigendem C-Gehalt der Kohlenwasserstoffe vom Methan C₁ bis Pentan C₅ die absoluten Beträge der Wärmetönungen bezogen auf das Molekül steigen, indessen bezogen auf die Volumeneinheit Spalt- oder Vergasungsgas wenig variieren. Die Spaltprodukte sind theoretisch nur Kohlenmonoxyd und Wasserstoff, praktisch daneben auch Kohlendioxid und unvollständig zersetzte Kohlenwasserstoffe. Die Heizwerte der theoretischen Spaltgase liegen bei etwa 3000 kcal/Nm³

für die Dampfgase und etwa 2000 kcal/Nm³ für die Luftgase. Die Wassergase weisen wesentlich höhere Wasserstoffgehalte auf als Kokswassergas (bis 70 % gegenüber etwa 50 %); die Luftgase enthalten nur soviel Wasserstoff, als mit den Kohlenwasserstoffen eingebracht wird. Dieser erhöhte Wasserstoffgehalt erlaubt eine Aufreicherung der Heizwerte wenigstens der Wassergase mit unzersetzten Kohlenwasserstoffen auf die normalen Abgabeheizwerte von 4000 bis 4500 kcal, ohne daß hierdurch Dichte und Verbrennungseigenschaften des Gemisches von denjenigen der üblichen Kohlen-gas-Koks-wassergas-Gemischen zu stark abweichen. – Da die Krackung mit Wasserdampf zum Unterschied von derjenigen mit Luft gerne zur Abscheidung von Ruß führt, was nicht nur einen Verlust darstellt, sondern auch den Katalysator unwirksam macht, kommt man in Düsseldorf, wie schon andernorts mit der Spaltung von Erdgas- und Erdölfraktionen zum Schluß, daß die Vergasung mit Dampf und Luft in angepaßter Kombination den besten Verfahrensweg darstelle. – Die Versuche wurden bei 750 bis 1000°C über Nickelkatalysatoren durchgeführt. Es wird mitgeteilt, daß der Katalysator durch schwefelhaltige Gase geschädigt werde. Je höher die Temperaturen, um so vollständiger ist die Kohlenwasserstoffspaltung, um so höher die Gasausbeute, um so geringer der Gasheizwert, um so geringer auch die Dichte des Gases. Die Arbeit gibt die Ergebnisse in Funktion der Versuchsbedingungen in übersichtlichen Tabellen wieder. Einige Angaben über die Anlage- und Betriebskosten lassen die Spaltgaserzeugung durchaus diskutabel erscheinen. H. DERINGER

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Nouveau Traité de Chimie minérale*, Band I. Herausgegeben von P. PASCAL. XII + 1101 Seiten. Verlag Masson & Cie, Paris 1956. Gebunden 8400 fr., broschiert 7500 fr.
- Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, 1. Band. 8., umgearbeitete Auflage. Von W. HÜCKEL. XVI + 851 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. Gebunden DM 24.–.
- Energie nucléaire*. Supplément à *Chimie et Industrie*, Vol. 75, no 2, 1956. 147 pages. Edition des Presses Documentaires, Paris 1956. Broché.
- Chemical Applications of Spectroscopy*. Herausgegeben von W. WEST. *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX. XXIV + 787 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 15.00.
- Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht*. 6., erweiterte Auflage. Von P. W. DANCKWORT und J. EISENBRAND. VIII + 328 Seiten + 15 Tafeln. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. Gebunden DM 24.–.
- Katalog 13: Chemie und Grenzgebiete. Bücher und Zeitschriften*. Verlag Chemie, Abteilung Sortiment und Antiquariat, Weinheim 1956. 200 Seiten mit 3838 Nummern und Autorenregister. Gratis.
- Possibilités d'action dans le domaine de l'énergie nucléaire*. Herausgegeben von der Organisation Européenne de Coopération Economique. 76 Seiten. Verlag OEECE, Paris 1956. Broschiert 300 fr.
- Qualitative Analyse*. Ein Hilfsbuch für das analytisch-chemische Praktikum. Von RUDOLF WALTI. 120 Seiten. Verlag W. Vogel, Winterthur 1956. Gebunden Fr. 12.–.
- Handbuch der analytischen Chemie*, 2. Teil: *Qualitative Nachweisverfahren*, Band IX: *Vorproben und Trennungen der Kationen und Anionen*. Herausgegeben von W. FRESERIUS und G. JANDER. XIV + 311 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden DM 67.–, broschiert DM 63.–.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Synthese von Steroiden

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

309555 (P 51). Tricyclierte Enole von Pregnan- bzw. A⁵-Pregnenol-(3)-on-(20)-oxalsäureestern-(21). Behandlung von Pregnan- bzw. A⁵-Pregnenol-(3)-on-(20)-oxalsäureestern-(21) mit aliphatischen Säureanhydriden in Gegenwart von die Enolisierung begünstigenden Mitteln.

Ciba AG, Basel:

309918 (52). A^{7,8;22,23}-3β-Acytoxy-11-keto-ergostadien. Behandlung von A^{7,8;22,23}-3β-Acytoxy-9,11-oxido-ergostadien mit elektrorhilen Mitteln (insbesondere Bortrifluorid) in Gegenwart von Äthern.

309919 (52). A^{8,14,8,11}-Dimethyl-1,7-diketo-12-oxo-dodecahydrophenanthren. Umsetzung von 2-Methyl-3-äthnyl-cyclohexen-(2)-on mit 2-Methyl-cyclohexan-1,3-dion.

309920 (52). 3α-Oxy-11,12β-oxido-choleinsäure. Hydrolyse von 3α,11β-Diacyloxy-12α-sulfonyloxy-choleinsäureestern.

310820 (52). $\Delta^{18,9;22,23}\beta$ -Acetoxy-7-keto-ergostadien. Behandlung von $\Delta^{22,23}\beta$ -Acetoxy-7-keto-8,9-oxido-ergosten mit einem Metall und einer Säure.

312176 (62). $\Delta^{7,8;9,11;22,23}\beta$ -Acetoxy-ergostatrien. Man behandelt $\Delta^{7,8;22,23}\beta$ -Acetoxy-ergostadien mit mindestens 2 Mol Brom, entfernt die gebildete Bromwasserstoffsäure und läßt auf das Reaktionsgemisch Zink und eine schwache Säure einwirken.

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

311802 (P 51). Acetat von $\Delta^{6,8(14),9(11),22}$ -Ergostatetraen-3-ol. Umlagerung des entsprechenden $\Delta^{5,7,9(11),22}$ -Tetraens mit SO_2 .

311803 (P 51). 11,14-Dioxy-steroid. Hydrierung der entsprechenden 11,14-Peroxyde mit RANEY-Nickel oder desaktiviertem Palladium; allfällige Kerndoppelbindungen werden dabei nicht verändert.

312177 (P 51). $\Delta^{7,8;9,11}\beta$ -Acetoxy-allopregnadienon-(20). Behandlung von $\Delta^{7,8}\beta$ -Acetoxy-allopregnenon-(20) mit einem milden Oxydationsmittel.

The Upjohn Co., Kalamazoo (USA):

311196 (51). 4-Halogen-21-acyloxy-17-oxy-3,11,20-triketo-pregnane. Gleichzeitige Oxydation und Halogenierung von 21-Acyloxy-3,17-dioxy-11,20-diketopregnanen (z. B. mit N-Halogen-carbonsäure-amiden).

Dr. A. Wander AG, Bern:

311100 (53). Überführung von 7-Dehydrocholesterin in seine Ester, insbesondere das Butyrat; sauerstoffresistent.

2. Synthese von Chloramphenicol

Farmaceutici Italia S. A., Mailand:

309563 (P 51). *threo*-1-Phenyl-1,3-bis-dichloracetoxy-2-amino-propan. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *threo*-1-Phenyl-2-dichloracetamino-3-dichloracetoxy-propanol-(1) bei 0 bis 30°.

310826 (P 51). Selektive O,O-Dichloracetylierung von 1-(*p*-Nitrophenyl)-2-amino-propan-1,3 durch Behandlung des Hydrochlorids mit Dichloracetylchlorid und Dichloressigsäure.

Chinoin Gyógyszer-és Vegyészeti Termékek Gyára r. t., Ujpest:

311807 (P 50). 1-Phenyl-2-amino-1,3-propanediol. Reduktion von 1-Phthalimino-2-phenyl-2-methoxy-propionaldehyd und Abspaltung des Phthalsäurerestes und der Methylgruppe.

3. Farbstoffzwischenprodukte

Sandoz AG, Basel:

310500 (52). 2-Amino-5-nitro-benzol-sulfonsäurefluorid und seine in 3-Stellung durch Halogen, Alkyl, Trifluormethyl, Alkoxy oder Nitro substituierten Derivate. Umsetzung der entsprechenden Sulfonsäurechloride (mit freier Aminogruppe) mit Fluoriden

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

311197 (P 52). Perchlorindan; Chlorierungsmittel. Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid auf Perchlornaphthalin.

312180 (P 52). Verwendung von Perchlorkohlenstoffverbindungen der Cyclopenten- und Indanreihe als Chlorierungsmittel und Lösungsmittel, insbesondere für die Perchlorierung von Phthalocyaninen.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

311198 (P 52). Durch Bromierung von Dianthronäthylen und seinen Substitutionsprodukten erhält man blaue, als Zwischenprodukte für Küpenfarbstoffe geeignete Körper.

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

312642 (P 52). Phthaloylisatosäureanhydride. Einwirkung von Phosgen auf 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäuren bei erhöhter Temperatur.

4. N-Ring-Verbindungen

Aktiebolaget Bofors, Bofors:

309561 (P 52). Die Oxydation von Gemischen von Methylpyridinen mit Salpetersäure bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck ergibt isomerenfreie Isonicotinsäure.

Nepera Chemical Co. Inc., Yonkers (USA):

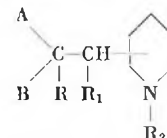
310244 (P 51). 3-Cyan-pyridin. Man leitet gasförmige Nicotinsäure mit wasserfreiem Ammoniak über einen Dehydratisierungskatalysator.

Dr. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen am Rhein:

311202 (P 51). Pyridyl-oxymethan-sulfonsäuren; eignen sich zur Isolierung der Pyridinaldehyde. Umsetzung der Pyridinaldehyde mit Schwefeldioxyd und Wasser.

Abbott Laboratories, North Chicago:

311806 (P 52). Substituierte Piperidine der Formel



worin A und B gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aryl- oder heterozyklische Reste, R und R_1 Wasserstoff oder Hydroxyl und R_2 Kohlenwasserstoff- oder heterozyklische Reste bedeuten. Beispielsweise durch Umsetzung von Ketonen der Formel A-CO-B mit entsprechenden Methylpyridinen und Reduktion.

5. Verschiedenes

Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten:

309553 und **309917** (P 51). Benzoesäure-*p*-sulfonamid bzw. benzoesäure-*p*-sulfonsaures Natrium. Man behandelt ein Gemisch von henzylochlorid-, benzalchlorid- und benzoetrichlorid-*p*-sulfonsaurem Natrium bzw. das entsprechende Sulfochloridgemisch mit Polyammoniumsulfidlösung oder mit Schwefel und Ammoniak bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur (WILLGERODT).

Ciba AG, Basel:

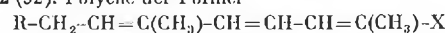
309556 (P 51). 2-Acetoxymercurimethyl-5,6-bis-(1',2'-dioxyäthyl)-*p*-dioxan und 2-Acetoxymercurimethyl-5-(1',2',3'-trioxypropyl)-6-oxymethyl-*p*-dioxan; Zwischenprodukt für Diuretika. Einwirkung von Quecksilberacetat auf 3-O-Allyl-D-Mannit.

Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich:

309565 (P 52). *p,p'*-Dioxy-diphenyl-dimethylmethan. Man hydrolysiert α,α' -Dimethyl-benzyl-hydroperoxyd und kondensiert das im Hydrolysegemisch enthaltene Phenol und Aceton direkt mit sauren Katalysatoren.

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

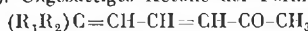
310822 (52). Polyene der Formel



worin X COOAlkyl, COOH, CH_2OH oder CHO und R die 2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(1)-yl-Gruppe bedeutet. Man kondensiert 4-(2',6',6'-Trimethylcyclohexen-1-yl)-2-methyl-buten-(2)-al-(1) nach REFORMATSKY mit einem γ -Brom-tiglinäureester und spaltet Wasser ab, wobei der entsprechende Ester der 8-Trimethylcyclohexenyl-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-säure entsteht, welcher in bekannter Weise in den entsprechenden Alkohol oder Aldehyd übergeführt werden kann.

312546 (53). Pantethin. Man wandelt Bromäthyl-phthalimid mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ein BUNTESCHES Salz um, oxydiert dieses mit Jod, spaltet das erhaltene Di-phthalimidoäthyl-disulfid mit Bromwasserstoff oder Hydrazin, kondensiert das dabei gebildete Cystamin mit Phthalyl- β -alanylchlorid zum Di-(phthalyl- β -alanyl)-cystamin, spaltet mit Hydrazin die Phthalsäurereste ab und setzt das erhaltene Di-(β -alanyl)-cystamin mit α,γ -Dioxy- β,β -dimethyl-butyrolacton um.

312584 (P 52). Ungesättigte Ketone der Formel



und



Umsetzung von Diketen mit einem in 1-Stellung durch zwei Kohlenwasserstoffreste (R_1, R_2) substituierten Propargylalkohol und Abspaltung von Kohlendioxyd.

United States Rubber Company, New York:

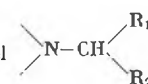
311201 (P 52). Maluronsäure. Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Harnstoff in Lösung bei 20 bis 80°.

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

311204 (P 51). 2,2-Di-(*p*-oxy-phenyl)-propan; Zwischenprodukt für Äthoxylinharze. Umsetzung von Phenol mit Cumolhydroperoxyd in saurem Medium.

Casella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main:

311805 (P 51). Substituierte Amine der Formel



Einwirkung von Aldehyden, R_1CHO , in Gegenwart von Verbindungen mit labilem Wasserstoff, R_2H , auf Ammoniak oder primäre oder sekundäre Amine.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

312181 (P 52). Terephthalsäure. Oxydation von *p*-Xylylendichlorid mit 20- bis 65-prozentiger Salpetersäure bei gewöhnlichem Druck.

W. HEMMELER

Patentschutz für die chemischen Erfindungen: Verfahrens- oder Stoffschutz?*

Von Dr. E. WYSARD

J. R. Geigy AG, Basel

Als Patentfachmann mit über zwanzigjähriger Praxis steht der Verfasser heute in zahlreichen Ländern mitten in einem Verteidigungskampf, in welchem es um ein wichtiges Patent geht, das ein Pharmazcutikum betrifft und das von vielen Konkurrenten verletzt wird. In diesen Prozessen konnte er, wie schon vorher in einem in vielen Ländern ausgetragenen Verletzungsstreit in einem Insektizidfall, Erfahrungen unter den bestehenden Patentgesetzen sammeln, die auf gewisse Schwächen aufmerksam werden ließen, die sich zuungunsten des Erfinders auswirken. Über diese Schwächen und Möglichkeiten, wie ihnen abgeholfen werden könnte, soll nachfolgend berichtet werden. Dazu ist es nötig, vorerst etwas weiter auszuholen.

Das Patent

Es ist bekannt, daß das Patent nichts anderes ist als ein Vertrag zwischen Allgemeinheit und Erfinder, nach welchem der Erfinder als Entgelt für die Offenlegung seiner Erfindung (Erfindungen könnten ja auch geheimgehalten werden!) ein zeitlich beschränktes Monopolrecht auf seine Erfindung, eben das Patent, erhält. Nach Ablauf der Patentdauer fällt die Erfindung ins Freie, d. h. sie geht in den Besitz der Allgemeinheit über. (Der Jurist ist vielleicht mit dieser Definition nicht vorbehaltlos einverstanden, doch für unsere Zwecke genügt sie.)

Abgesehen von der beschränkten Laufzeit dieses Monopols handelt es sich bei dem auf einem Patent begründeten Rechtstitel nicht um ein absolutes, d. h. ohne jegliche Einschränkung geltendes Recht. Diese Spezialbeziehung zwischen Einzelperson bzw. Einzelorganisation und Allgemeinheit läßt sich nicht in absoluter Weise regeln, die dem Erfinder während der Dauer seines Monopols alles und der Allgemeinheit nichts (als das Abwarten!) geben würde. Jedes Patentgesetz enthält einschränkende Bestimmungen, die bestimmte Ausnahmen festlegen.

In allen Patentgesetzen findet sich die Ausnahmebestimmung, daß Erfindungen, deren Verwertung den Gesetzen oder den guten Sitten zuwiderlaufen, nicht patentfähig sein sollen.

Eine Diskussion darüber, was alles unter diese Begriffe, insbesondere, was von Land zu Land unter «gute Sitten» fällt, würde zu weit führen.

* Im wesentlichen folgt der Aufsatz einem Vortrag des Verfassers vor der Berner Chemischen Gesellschaft am 23. Februar 1956.

Ausnahmebestimmungen unter dem alten und neuen schweizerischen Patentgesetz

Abgesehen von der schon erwähnten Ausnahmebestimmung, enthalten das alte und das neue schweizerische Patentgesetz die Bestimmung, daß Erfindungen, die Nahrungsmittel, Futtermittel und Getränke betreffen, nicht patentierbar sind. Hier sind es vor allem soziale Motive, die dieser Ausschlußbestimmung zugrunde liegen. Der Kuriosität halber sei die Ausschlußbestimmung unter unserem alten Gesetz erwähnt, wonach nur rein mechanische Veredlungen von Textilfasern, nicht aber chemische, patentfähig sein sollen. Dieser sogenannte Textilparagraph ist jetzt glücklicherweise ausgemerzt worden.

Beide Gesetze verneinen die Patentierbarkeit von Arzneimitteln und von nichtchemischen Verfahren zu deren Herstellung. Darunter fallen Arzneimittel, deren auf physikalischem Weg hergestellte Mischungen sowie die bloße Extraktion von Arzneimitteln aus Naturstoffen.

Eine weitere Ausschlußbestimmung soll uns hier ausführlich beschäftigen: Das Verbot der Patentierbarkeit des chemischen Stoffes im allgemeinen (*Stoffschutzverbot*), das nicht nur auf die pharmazeutischen Anwendungen beschränkt ist! Dieser Unterschied sei hier betont, weil weiter unten gezeigt wird, daß einige Patentgesetze nicht so weit gehen, sondern nur den pharmazeutisch verwendbaren chemischen Stoff von der Patentierbarkeit ausschließen. Das Stoffschutzverbot wird im schweizerischen Patentgesetz durch die Bestimmung präzisiert, daß die Verfahren zur Herstellung der chemischen Stoffe patentierbar sein sollen.

Erwähnt sei noch, daß die einschränkende Bestimmung des alten Gesetzes, wonach für chemische Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln nur ein zehnjähriger Patentschutz gewährbar war, fallen gelassen wurde.

Das Gesetz unterscheidet verschiedene Arten von Erfindungen:

- a) Erfindungen von Erzeugnissen
- b) Verfahrenserfindungen
- c) Anwendungs- und Verwendungserfindungen

Während für mechanische Erfindungen keine Einschränkung besteht, ob man eine Vorrichtung, d. h. eine Maschine, oder die Anwendung der Maschine oder das Verfahren, nach welchem diese Vorrichtung arbeitet,

schützen will oder gar das danach erhaltene Erzeugnis, hat der schweizerische Gesetzgeber für gut befunden, das chemische Erzeugnis vom Patentschutz auszuschließen und nur den Verfahrens- und Anwendungsschutz zuzulassen. Der Grund für diese Maßnahme geht aus der geschichtlichen Entwicklung hervor.

Der Stoffschutz im französischen Patentgesetz

Das französische Patentgesetz datiert von 1844. Es sieht den Patentschutz für alle Erfindungen vor, also auch für die «*prodits*», d. h. den Stoffschutz. Es schließt aber die «*compositions pharmaceutiques et remèdes de toute espèce*» vom Patentschutz aus. Die chemischen Produkte sind in diesem Patentgesetz nicht besonders erwähnt, ebensowenig wie das Wort «*procédé*» (Verfahren). Als dieses Gesetz geschaffen wurde, gab es praktisch überhaupt noch keine chemische Industrie im heutigen Sinne außer derjenigen für die Herstellung von einigen Grundstoffen.

Der Fuchsinfall

Am 8. April 1859 erhielt die französische Firma Renard Frères et Franc ein Patent zur Herstellung des Farbstoffes Fuchsin auf Grund des VERGUIN-Verfahrens. Ein halbes Jahr später, am 29. Oktober 1859 erhielt die Firma Gerber & Keller ebenfalls ein Patent für ihr Fuchsinherstellungsverfahren, das Quecksilbersalze statt Zinn-tetrachlorid als Oxydationsmittel verwendete. Es wurde der zweiten Firma aber gerichtlich verboten, ihr Verfahren auszuüben, da es eine Verletzung des Renard-Patentrechtes, des Stoffschutzes für Fuchsin, darstelle. Letzteres schützte den chemischen Stoff als solchen, unabhängig vom Herstellungsverfahren.

Dieses Gerichtsurteil vom 31. August 1860 bildete, wie hier nebenbei bemerkt sei, mit einem Grund dafür, daß die Zweiterfinder Gerber & Keller nach Basel kamen und dort ihre Fuchsinfabrikation betrieben. Sie hätten auch nach Deutschland gehen können, da es noch fast zwanzig Jahre ging, bis dort das erste Patentgesetz in Kraft trat.

Auch die spätern Erfinder des Arsensäure- und des Nitrobenzolverfahrens (1859/60), der heutigen Fuchsinherstellungsverfahren, durften ihre Erfindungen in Frankreich nicht auswerten.

Die französische Gerichtspraxis ist eindeutig: POUILLET, *Traité théorique et pratique des brevets d'invention...*, sagt auf S. 35:

«Celui dont le brevet porte sur un produit en a l'exclusive propriété, et peut empêcher que l'on le fabrique, même par des moyens radicalement différents» (absoluter Stoffschutz).

Was die Verbesserungs patente anbetrifft, bestimmt Patentgesetz Art. 19:

«Quiconque aura pris un brevet pour une découverte, invention ou application se rattachant à l'objet d'un autre brevet n'aura aucun droit d'exploiter l'invention déjà brevetée et, réciproquement, le titulaire du brevet primitif ne pourra exploiter l'invention objet du nouveau brevet.»

Das chemische Stoffschutzverbot im deutschen Patentgesetz

Das erste deutsche Patentgesetz datiert aus dem Jahre 1877 und ist somit dreiunddreißig Jahre jünger als das französische. Der Entwurf für das deutsche Gesetz enthielt ursprünglich keinerlei Sonderbestimmungen für die chemischen Erfindungen. Als der Entwurf vom Reichstag einer Kommission zur Beratung überwiesen wurde, machte die Deutsche Chemische Gesellschaft eine Eingabe, in welcher sie unter Punkt 1 folgendes ausführte:

«1. Bei der Erteilung von Patenten für chemische Erfindungen sollte der Grundsatz festgehalten werden, daß einzig und allein die Methoden der Darstellung eines chemischen Produktes, nicht aber das Produkt selbst, Gegenstand eines Patenten sein können.

Motiv: Ein chemisches Produkt läßt sich auf verschiedenen Wegen und aus verschiedenen Materialien darstellen; die Patentierung des Produktes selbst – welche nach dem Wortlaut der Regierungsvorlage nicht ausgeschlossen erscheint – würde verhindern, daß später aufgefundene, verbesserte Verfahrensweisen im Interesse des Publikums und der Erfinder zur Ausführung gelangen.»

Unterschieden war diese Eingabe unter andern vom Präsidenten, Professor A. W. HOFMANN, der 1858 den später als Fuchsin erkannten roten Farbstoff aus Anilin und CCl_4 dargestellt hatte.

Die Eingabe der *Deutschen Chemischen Gesellschaft* fand ihren Niederschlag in der Bestimmung des Patentgesetzes:

«Ausgenommen (von der Patentierung) sind: ... Erfindungen von Stoffen, welche auf chemischem Wege hergestellt werden...»

Damit haben wir das chemische Stoffschutzverbot. – Der Entwurf des deutschen Patentgesetzes wäre auf den absoluten Stoffschutz, d. h. auf den Stoffschutz ohne jede Einschränkung, hinausgelaufen, wie er damals in Frankreich (allerdings nur für Nichtpharmazentika) bestand und noch heute besteht. Was dies damals für eine Gefahr für den Fortschritt der Technik bedeutete, ist wohl aus dem oben Gesagten klar.

Die *Deutsche Chemische Gesellschaft* bzw. ihr Präsident wurde wohl durch den französischen «Fuchsinfall», der die Gerichte Frankreichs in den Jahren nach 1859 beschäftigte, dazu veranlaßt, im deutschen Patentgesetz, das etwa zwanzig Jahre später kam, rechtzeitig vorzubauen, daß ähnliche Fälle in Deutschland von Gesetzes wegen nicht möglich sein sollten. Dafür spricht der oben erwähnte Zusammenhang zwischen Professor A. W. HOFMANN und der Fuchsinherstellung.

Das chemische Stoffschutzverbot im schweizerischen Patentgesetz

Das erste schweizerische Patentgesetz vom 29. Juni 1838 sah Schutz nur vor für gewerblich verwertbare Erfindungen, die durch Modelle darstellbar waren. Mit Absicht waren damit alle Erfindungen von ungeformten

Stoffen, insbesondere von chemischen Stoffen, von der Patentierung ausgeschlossen. Damit wollte die Schweiz ihre junge chemische Industrie vor der stärkern deutschen Konkurrenz schützen.

Die Revision von 1907, die auf Grund von deutschen Vorstellungen erfolgte, brachte die Patentierung von chemischen Erfindungen, aber nur soweit die Herstellungs- und Anwendungsverfahren in Frage kamen und die Beschränkung auf einen chemischen Stoff pro Herstellungsverfahren. Auch dies nur als Sicherung gegen deutsche «Generalpatente» von maßlosem Umfang. Das chemische Stoffschutzverbot wurde aus dem deutschen Patentgesetz übernommen.

Das neue schweizerische Patentgesetz, das bekanntlich anfangs dieses Jahres in Kraft gesetzt wurde, sieht auch wieder das chemische Stoffschutzverbot vor. Dagegen lockert es die einschränkende Bestimmung, daß jedes Patent nur ein Verfahren zur Herstellung einer chemischen Verbindung enthalten dürfe. Die Herstellung einer Mehrzahl von chemischen Verbindungen unter einem Patent ist nun erlaubt, jedoch beschränkt auf ein Herstellungsverfahren. Weitere Verfahren müssen in separaten Patenten geschützt werden. – Die Aufrechterhaltung dieser Beschränkung erfolgte bewußt, um wieder die uferlosen «Generalpatente» nach deutschem Muster auszuschließen.

Vergleich der deutschen und der schweizerischen Regelung

Mit dem chemischen Stoffverbot hat der deutsche Patentgesetzgeber aber andere Bestimmungen verbunden, die sehr wichtig sind:

Paragraph 4 bestimmt:

«Ist das Patent für ein Verfahren erteilt, so erstreckt sich die Wirkung auch auf die durch das Verfahren unmittelbar hergestellten Erzeugnisse.»

Dies ist der sogenannte auf das Verfahren bezogene Stoffschutz. Interessant ist die Entstehungsgeschichte dieses Paragraphen, denn die zitierte Formulierung findet sich noch nicht im Patentgesetz von 1877. Nach dessen Inkrafttreten zeigte es sich bald, daß die deutsche Industrie die Einfuhr von chemischen Stoffen nicht verhindern konnte. Es lag ja keine Patentverletzung vor, weil die Stoffe nicht in Deutschland hergestellt worden waren, d. h. das patentierte Verfahren wurde nicht in Deutschland ausgeübt.

1891 wurde es nötig, das Gesetz zu revidieren und der oben zitierte Artikel wurde ins Patentgesetz eingefügt.

Es sei nur nebenbei bemerkt, daß ein Patentverletzungsstreit, den die BASF gegen Geigy in Basel wegen Import von Methylenblau anstrebte, den unmittelbaren Anlaß zu dieser Gesetzesrevision bildete. Hier sei ebenfalls noch bemerkt, daß der schweizerische Patentgesetzgeber eine analoge Bestimmung zum Schutze der Patentinhaber gegen den Import im schweizerischen Patentgesetz aufgenommen hat.

Eine zweite wichtige Bestimmung ist mit dem Stoffschutzverbot im deutschen Patentgesetz in ursächlichem Zusammenhange. Paragraph 35 bestimmt:

«Handelt es sich um eine Erfindung, welche ein Verfahren zur Herstellung eines neuen Stoffes zum Gegenstand hat, so gilt bis zum Beweise des Gegenteils jeder Stoff von gleicher Beschaffenheit als nach dem patentierten Verfahren hergestellt.»

Eine ähnliche Bestimmung existiert auch im alten und neuen schweizerischen Patentgesetz. Während im Normalfall der Patentinhaber beweisen muß, daß sein Patent verletzt wird, fällt für Verfahren für die Herstellung neuer chemischer Verbindungen dieser Beweis demjenigen zu, der als zweiter ein chemisches, verfahrensgeschütztes Produkt in Handel bringt, ohne vom Patentinhaber dazu die Erlaubnis zu besitzen (sogenannte Umkehr der Beweislast).

Mit diesen zwei ergänzenden Bestimmungen kann sich der Patentfachmann positiv zum Stoffschutzverbot einstellen. Erstens ist es nicht absolut, da sich der Verfahrensschutz auch auf das direkte Erzeugnis erstreckt (verfahrensbezogener oder relativer Stoffschutz!) und sodann muß derjenige, der den Stoff nach dem Erfinder ebenfalls in Handel bringt, nachweisen, daß er keine Patentverletzung begeht, d. h. daß es nach einem andern als dem patentierten Verfahren arbeitet. Betont sei, daß dies insbesondere gilt, wenn es sich bei dem chemischen Stoff um einen neuen Stoff handelt.

Unter dieser deutschen bzw. schweizerischen Regelung läßt sich ein Patent gut verteidigen.

Die chemische Stoffschutzfrage in Holland

Dieses Land gewährt unter der Bestimmung des gesetzlichen Ausschlusses der ungeformten Stoffe vom Patentschutz dem Erfinder einen optimalen Verfahrensschutz. Das holländische Patentamt gewährt z. B. Ansprüche in folgender Formulierung:

«Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel X, dadurch gekennzeichnet, daß man diese nach üblichen Verfahren darstellt.»

Diese originelle Lösung stellt ein wahres Kolumbusei dar; damit erhält der Erfinder Schutz für alle Verfahren, die auf Grund der zum Stande der Technik bekannten Literatur für die Herstellung solcher und ähnlicher Stoffe bekannt sind. Es kann dann kein Streit daraus entstehen, wenn der Erfinder nicht alle in Frage kommenden Verfahren aufgezählt hat, ob nun ein weiteres in der Literatur bekanntes Verfahren auch unter die Ansprüche falle. Dies sollte doch selbstverständlich sein, sonst würde der Erfinder für seine Vergeßlichkeit bzw. Unvollständigkeit der gemachten Angaben in einer Weise bestraft, wie dies nicht gerechtfertigt ist.

Verbot des Stoffschutzes für Arzneimittel

Im Anschluß an die Frage des chemischen Stoffschutzes soll noch die Teilfrage des Verbotes des Stoffschutzes für Arzneimittel berührt werden, auf die schon im Zusammenhang mit Frankreich hingewiesen wurde.

Frankreich kennt nur das Verbot des Stoffschutzes für Arzneimittel – die diesbezüglichen Verfahren sind, wie schon erwähnt, ausdrücklich als patentierbar erklärt worden. Das französische Patentgesetz kennt die Sicherungsbestimmungen des deutschen bzw. schweizerischen Patentgesetzes in bezug auf den verfahrensbezogenen Stoffschutz und die Umkehrung der Beweislast nicht. Das macht die Situation für einen Erfinder natürlich viel schwieriger.

Die Gründe, die Frankreich veranlaßt haben, das Stoffschutzverbot für Arzneimittel vorzusehen, gehen aus dem Kommentar von **POUILLET** (S. 116) hervor:

«Le législateur a craint que le brevet d'invention, quoique délivré sans garantie, ne devint une arme puissante et funeste aux mains des charlatans. Il a craint surtout qu'un inventeur ne put accaparer un remède nécessaire à la santé publique et spéculer sur cette nécessité même.»

Zwei Gründe sind es also:

1. Mißbrauch eines Arzneimittels unter der Bezeichnung Patentmedizin durch Scharlatane. Diese Berufung auf ein erhaltenes Patent hätte zur Irreführung des Publikums ausgenützt werden können.

2. Monopolisierung eines Arzneimittels durch den egoistischen Erfinder, der nur auf seinen Nutzen bedacht ist.

POUILLET spricht diesen Argumenten die Stichhaltigkeit ab und betont, der Gesetzgeber hätte besser getan, auf diese Ausnahmebestimmung zu verzichten, dafür aber bei Mißbrauch einen Paragraphen für Zwangsenteignung vorzusehen.

«Cela eût été plus juste que de dépouiller toute une classe d'inventeurs, et justement ceux qui, lorsqu'ils sont sérieux, ont le plus mérité de la reconnaissance publique!»

POUILLET drückt damit seine Ansicht aus, daß mit dem Verbot der Patentierung pharmazeutischer Produkte dem Erfinder gar kein Schutz bleibe. Tatsächlich bestand in Frankreich lange die Unklarheit, ob die Verfahren zur Herstellung der Pharmazeutika auch unter dieses Verbot fallen. Klargestellt wurde die Sache erst 1944 durch ein Spezialgesetz, das die Patentfähigkeit der Verfahren ausdrücklich bestätigt.

Belgien hat, ohne gesetzliche Vorschrift, sich der französischen Praxis angeschlossen, doch hat ein Gerichtsentscheid letzthin die Patentfähigkeit pharmazeutischer Produkte bejaht, nachdem das Patentamt in den letzten Jahren dazu übergegangen war, Ansprüche auf pharmazeutische Produkte nicht mehr wie früher zurückzuweisen. Solange der erwähnte Gerichtsentscheid nicht in oberster Instanz bestätigt wird, bleiben die Verhältnisse in der Schwebe.

Italien: Hier wurde bis vor kurzem der Gesetzesparagraph, daß Arzneimittel nicht patentierbar seien, dahin ausgelegt, daß damit auch Verfahren zu deren Herstellung ausgeschlossen seien. Ein Entscheid des höchsten Gerichtes, des Kassationsgerichtshofes, in einem von Geigy angefochtenen Präzedenzfall hatte aber die Patentfähigkeit der Verfahren bejaht. Das

Patentamt will jedoch diesen Entscheid nur für den einzelnen, entschiedenen Fall gelten lassen. Ein neues Gesetz, das die definitive Regelung bringen soll, ist in Vorbereitung.

Argentinien: Auch hier wird aus der gesetzlichen Vereinigung der Patentfähigkeit der Arzneimittel dasselbe für die entsprechenden Verfahren abgeleitet. Es zeichnet sich noch keine Tendenz zur Änderung ab.

Die Gerichtspraxis in Frankreich

Als Beispiel für die Gerichtspraxis in romanischen Ländern seien die Verhältnisse in Frankreich geschildert. Wenn ein Erfinder in Frankreich (und den meisten andern romanischen Ländern) ein Verfahrenspatent für die Herstellung eines Arzneimittels – es handle sich um ein neues Produkt – besitzt und ein Nachahmer das gleiche Produkt in den Handel bringt, so muß der Patentinhaber nachweisen, daß der Nachahmer sein Verfahren benutzt, d. h. seine Rechte verletzt. Wie kann er dies tun? Es ist wegen der großen Reinheit der pharmazeutischen Produkte praktisch unmöglich, aus dem Produkt auf das Verfahren zu schließen. Höchstens kann versucht werden, den negativen Beweis zu führen, daß nämlich keine andern als die patentierten technischen Verfahren existieren können. Und wenn der Konkurrent nun z. B. die Ware aus dem Ausland einführt, wo vielleicht kein Patent besteht? Wie soll der Patentinhaber ohne Werkspionage, die nicht in Frage kommt, herausfinden, nach welchem Verfahren gearbeitet wird? – Hier besteht die überaus große Gefahr, daß der Erfinder um seine Rechte geprellt wird. Der Nachahmer lacht sich ob der Ohnmacht des Erfinders ins Fäustchen und spekuliert sogar darauf!

Stoffschutzländer

Frankreich gehört für die nichtpharmazeutischen Stoffe, wie am Beispiel des Fuchsin gezeigt wurde, zu den Ländern mit absolutem Stoffschutz.

USA gehört für alle Stoffe, nichtchemische und chemische, pharmazeutische natürlich inbegriffen, ebenfalls zu dieser Kategorie. Hier gehört der neu erfundene Stoff unbeschränkt dem Ersterfinder. Der Zweiterfinder kann keine Lizenz erzwingen, da die Institution der sogenannten Zwangslizenz im Gesetz nicht vorgesehen ist. Hier gibt es keine Ausrede des Zweiterfinders, er arbeite nach einem andern Verfahren, um den Ersterfinder um seinen Lohn zu betrügen. Alle bekannten und zukünftigen Verfahren werden vom Stoffanspruch gedeckt und gehören entweder dem Ersterfinder oder können von ihm gesperrt werden. – Der absolute Stoffschutz schließt die latente Gefahr in sich, den Fortschritt der Technik durch Unterdrückung der später gefundenen Verfahren zu hemmen (Fuchsinfall). Die amerikanische Industrie hat jedoch bis heute nichts darüber verlauten lassen, daß sie sich unter dem absoluten Stoffschutz irgendwie benachteiligt vorkommt. Im Gegenteil, jedermann ist

mit den dadurch geschaffenen Rechtsverhältnissen zufrieden. Allerdings muß hier betont werden, daß die amerikanischen Patentinhaber wegen des Anti-Trust-Laws leicht geneigt sind, Lizenzen unter ihren Patentrechten zu vergeben (auf diese spezielle Auswirkung dieses Gesetzes kann hier nicht näher eingegangen werden, da dies zu weit führen würde).

Heute erscheint also, wie das Beispiel Amerikas zeigt, die Gefahr, die dem absoluten Stoffschutz innewohnt, nicht mehr so groß zu sein, wie zur Zeit des Fuchsinstreites. Nach Ansicht des Verfassers liegt ein Grund darin, daß die gegenwärtigen Probleme der technischen Chemie, nach der ungeheuren Entwicklung seit Mitte des vergangenen Jahrhunderts, heute meist einer mehrfachen Lösung fähig sind. Neben einer Problemlösung auf einem Teilgebiet gibt es mit ziemlicher Sicherheit ebensogute, wenn nicht bessere Lösungen auf andern Teilgebieten. Siehe z. B. die heutigen pharmazeutischen Präparate, wie Chemotherapeutika, Antibiotika, Antirheumatika usw.

Großbritannien: Dieses Land hat 1949 den Stoffschutz wieder eingeführt, nachdem es ihn schon früher besessen und dann zugunsten des verfahrensbezogenen Stoffschutzes aufgegeben hatte. Für Erfindungen auf speziellen Gebieten, insbesondere für Arzneimittel, hat es aber der Gesetzgeber für gut befunden, wohl vorwiegend aus sozialen Motiven, radikal einschränkende Bestimmungen aufzunehmen, die jedem Interessenten gestatten – nicht nur dem Zweiterfinder –, eine Lizenz zu verlangen. Die Bedingungen, denen der Lizenzsucher entsprechen muß, sind derart, daß sie praktisch nicht ins Gewicht fallen. Falls nötig, setzt die Behörde auch die Höhe der Lizenz fest. – Bisher sind unter dem neuen Gesetz relativ wenig Lizenzen von Dritten verlangt worden. Wohl weil sich der Engländer nicht gerne dazu herabläßt, von Ausländern die Erlaubnis zur Herstellung von Erzeugnissen zu verlangen, die zu erfinden ihm selbst nicht gelungen ist. Ein weiterer Grund mag darin liegen, daß die Auslegung der englischen Patente sehr restriktiv gehandhabt wird, so daß man viel leichter um allgemein formulierte, ältere Patente herumkommt als z. B. auf dem Kontinent.

Erfahrungen unter der heutigen schweizerischen und deutschen Patentierungs- und Gerichtspraxis

Es sei ein konkretes Beispiel betrachtet:

Ein Erfinder habe bestimmte neue Harnstoffderivate gefunden, die wertvolle, z. B. therapeutische oder mottentötende Eigenschaften besitzen.

Sind nur Verfahrensansprüche zulässig, so stellt sich für den Erfinder das Problem: Welche von den zwanzig bis dreißig in der Literatur zur Herstellung von Harnstoffen bekannten Analogieverfahren lassen sich technisch zur Herstellung der neuen Verbindungen benutzen? Ist der Erfinder gewissenhaft, so macht er sich an das zeitraubende Durchprobieren möglichst aller oder doch

der praktisch wichtigsten Verfahren heran. Solange muß er aber mit der Einreichung seiner Anmeldung zuwarten. Er lebt in steter Gefahr, daß ihm, wegen dieser unsinnigen Komplettierungsarbeit, ein anderer Erfinder zuvorkommt. *In praxi* ist meist nur ein einziges oder sind nur sehr wenige Verfahren für die Fabrikation wichtig. Für ein hochwertiges Präparat kann die Konkurrenz aber auch zu einem weniger geeigneten Verfahren Zuflucht nehmen, insbesondere da sie ja die großen Spesen des Ersterfinders bis zur Kommerzialisierung des Präparates nicht hat. Der heutige Zustand hat zur Folge, daß der Erfinder oft nur ein einziges Verfahren, eben das technisch wichtigste, gründlich erprobt hat, alle übrigen Verfahren schreibt er in seine Anmeldung hinein, und zwar entweder auf Grund seiner Kenntnisse oder einer Literaturrecherche (Papierbeispiele). Solche nur auf dem Papier durchgeführte Beispiele können sich aber verhängnisvoll auswirken, da in Großbritannien und in den USA nicht durchführbare Angaben zur Vernichtung des ganzen Patentbesitzes führen können.

Könnten die Verbindungen aber unter einem Stoffanspruch geschützt werden, so wäre die Situation für den Erfinder viel einfacher und klarer. Er erhielte Schutz für seine Verbindungen gemäß offenkundiger Konstitution, ganz unabhängig davon, nach welchen Verfahren sie dargestellt würden, ob nach neuen oder alten! Es bestünde dann nur das Problem, wie die Rechte des Zweiterfinders, der später ein erfinderisches neues Verfahren findet, gegenüber den Rechten des Ersterfinders abzugrenzen wären.

Der folgende Fall dürfte noch interessant sein: Ein Zweiterfinder habe ein neues Verfahren neben einem schon patentierten, älteren Verfahren gefunden. Unter den heutigen schweizerischen und deutschen Patentgesetzen kann derjenige, der ein zweites, *unabhängiges* Verfahren zur Herstellung einer chemischen Verbindung findet, dieses ausnützen, ohne dem Ersterfinder etwas abgeben zu müssen. Der Ersterfinder hat aber, insbesondere im Falle eines Arzneimittels, große Ausgaben bis zur Kommerzialisierung seines Produktes gehabt, für welche ihm der Ertrag aus seiner Erfindung entschädigen sollte. Erwähnt seien beispielsweise für ein Pharmazeutikum: Alle fruchtlosen Versuche, die dem Erfolg vorangingen; die toxikologischen Untersuchungen des Präparates im Tierversuch zur Feststellung der akuten und chronischen Toxizität; die klinischen Versuche, die jahrelang dauern können und dem Erfinder die Hände binden, da er mit dem Verkauf nicht vorher beginnen kann, wodurch die ausnützbare Laufzeit seines Patentbesitzes stark verkürzt wird; ferner die Propaganda für die Einführung usw. Ganz anders der Zweiterfinder: Er hat alle diese Ausgaben nicht. Er setzt sich, bildlich gesprochen, einfach an den gedeckten Tisch, ohne etwas dafür zu bezahlen! Es kann wohl niemand eine solche Lösung als gerecht bezeichnen.

Ganz anders sind die Verhältnisse unter dem Paragraphen des absoluten Stoffschutzes, der dem Zweit-

erfinder überhaupt nichts läßt, oder des relativen Stoffschutzes, der dem Zweiterfinder auch sein Recht läßt, jedoch nur unter der Rücksichtnahme auf den Ersterfinder.

Die spezielle Rechtslage des Zweiterfinders

Wie stellt sich der Zweiterfinder unter den heutigen schweizerischen und deutschen Patentgesetzen. Darüber bestimmt Art. 36 des neuen schweizerischen Patentgesetzes das Folgende analog zum entsprechenden Paragraphen im deutschen Patentgesetz:

Kann eine patentierte Erfindung ohne Verletzung eines älteren Patentes nicht benützt werden, so hat der Inhaber des jüngeren Patentes Anspruch auf eine Lizenz in dem für die Benützung erforderlichen Umfang, sofern seine Erfindung im Vergleich mit derjenigen des älteren Patentes einem ganz andern Zweck dient oder einen namhaften technischen Fortschritt aufweist; dieser Anspruch kann indessen erst nach Ablauf von drei Jahren seit dem amtlichen Datum der Eintragung des älteren Patentes geltend gemacht werden.

Dienen beide Erfindungen dem gleichen wirtschaftlichen Bedürfnis, so kann der Inhaber des älteren Patentes die Erteilung der Lizenz an die Bedingung knüpfen, daß ihm der Inhaber des jüngeren eine Lizenz zur Benützung seiner Erfindung erteilt. Im Streitfall entscheidet der Richter über die Erteilung der Lizenzen, über deren Umfang und Dauer und über die zu leistenden Entschädigungen.

In diesem Zusammenhang muß aber betont werden, daß der Zweiterfinder eine wirklich erfinderische Lösung des Problems erbringen muß, was festzustellen ist, obschon nicht in allen Fällen mit Leichtigkeit. Das kann aber z. B. auf Grund der Erteilung eines vorgeprüften Patentes beurteilt werden. Ferner erhält der Zweiterfinder eine Lizenz nur in dem für die Benützung erforderlichen Umfang und nicht mehr, er darf also nicht die ganze ältere Erfindung mitbenützen.

Obige Formulierung könnte ohne Änderung eines Buchstabens auch als Bedingung für die Relativierung des chemischen Stoffschutzes zugunsten des Zweiterfinders verwendet werden. Mehr braucht es dazu nicht.

Damit wäre auch die oben erwähnte Gefahr, die dem absoluten Stoffschutz inhärent ist, den Fortschritt der Technik ungünstig zu beeinflussen, beschworen und einer der Grundgedanken unserer Patentinstitution unangestastet aufrechterhalten, nämlich durch Offenbarung der geschützten Erfindung die Konkurrenz anzuspornen, andere Verfahren zur Realisierung dieser Erfindung zu suchen, durch welches Bestreben Wissenschaft und Technik gefördert werden. – Hier könnte man mit einigem Recht entgegenhalten, daß, wie oben erwähnt, die Erfahrungen unter dem absoluten Stoffschutz in den USA dafür sprechen, daß dieser Grundgedanke überlebt bzw. unwesentlich geworden sei. Für die USA und die dortige Großindustrie, die über riesige Mittel für ihre Forschung verfügt, mag es zutreffen. Für unsere schweizerischen, relativ kleinen, industriellen Verhältnisse mit viel geringern Mitteln und Ausweichmöglichkeiten kann das Gleiche nicht anerkannt werden. Für uns würde der absolute Stoffschutz eine gewisse nicht genau einzuschät-

zende Gefahr behalten, im Gegensatz zum relativen Stoffschutz, der durch die einschränkende Bestimmung des Lizenzzwanges zugunsten des Zweiterfinders gemildert ist. Durch diese Regelung kommt der Ersterfinder zu einem gerechteren Lohn als unter der heutigen Regelung, der Zweiterfinder jedoch würde nicht schlechter behandelt als unter dem heutigen Patentgesetz (im Falle der abhängigen Verfahrenserfindung).

Gründe für die Einführung des relativen Stoffschutzes

Obschon der Verfasser die schweizerische und deutsche Praxis als befriedigend bezeichnet hat, wenn sie auch den Stoffschutz nicht kennt, plädiert er für die Einführung des bedingten Stoffschutzes. Außer den bereits erwähnten Gründen sprechen dafür:

Gesetzgeberische Gründe: Es handelt sich beim Ausschluß des chemischen Stoffschutzes unter dem heutigen Gesetz um eine Ausschluß- bzw. Ausnahmebestimmung. Die Ausnahmen unter einem Gesetz sollten sich aber auf ein Minimum beschränken, damit ein Gesetz so einfach und so allgemeingültig wie möglich wird und damit nicht Rechtsungleichheiten geschaffen werden. Zudem ist heute wirklich nicht einzusehen, warum chemische Erfindungen anders behandelt werden sollen als die übrigen, z. B. die mechanischen.

Logische Gründe: Wenn wir uns fragen, worin die wirklichen Erfindungen liegen, die die Chemiker heute machen, so zeigt die Statistik, daß, abgesehen von den Anwendungserfindungen, fast hundert Prozent der Erfindungen solche sind, deren besondere Merkmale in den Eigenschaften der Endprodukte liegen. Die echten Verfahrenserfindungen, in welchen neue Verfahren bzw. Verfahrensmaßnahmen unter Schutz gestellt werden, bilden nur die Ausnahmen. Wenn man heute ein neues chemisches Produkt unter Schutz stellen will, muß das Verfahren geschützt werden, aber die Patentfähigkeit dieses an sich unerfinderischen (Analogie)-Verfahrens mittels der Eigenschaften der Verfahrensprodukte nachgewiesen werden. Analogieverfahren, wie z. B. Diazotieren und Kuppeln, Oxydieren und Reduzieren, Kondensieren, Sulfonieren, Nitrieren, Verestern und Verseifen usw., verlaufen in der Großzahl der Fälle so, wie dies auf Grund der Erfahrung zu erwarten ist, ohne daß mit ihrer Anwendung eine erfinderische Tätigkeit verknüpft ist. Es hält sehr schwer, in romanischen Ländern, wo wenig oder keine Patent- und Gerichtspraxis existiert, den Konkurrenten begrifflich zu machen – und meist auch den Anwälten und Richtern –, daß ein Verfahrenspatent trotz unerfinderischen Analogieverfahrens eine Erfindung darstellt und gültig ist, wenn auch der Stoff an sich nicht patentfähig ist, wie dies z. B. für Arzneimittel zutrifft. Wenn ein im Patentrecht unerfahrener Konkurrent in der Literatur ein Analogieverfahren findet, das genau gleich ist wie das patentierte – abgesehen natürlich von der Verschiedenheit der Ausgangs- und Endstoffe –, so glaubt er den Beweis dafür in Händen

zu haben, daß keine Erfindung vorliege. Dann läßt er sich oft verleiten, das Patent zu verletzen, da er seine Chancen aus Unkenntnis der Gesetze und der Praxis falsch einschätzt. Dem Richter ist ein solcher Sachverhalt äußerst schwer klarzumachen, so daß die Risiken für den Patentinhaber sehr groß werden und der Erfinder Gefahr läuft, um die Früchte seiner Arbeit geprellt zu werden.

Diese Zustände bestehen vor allem in den romanischen Staaten. Dies sind die Staaten, die ungeprüfte Patente erteilen, weshalb die Techniker geringe oder keine Patentpraxis-Erfahrungen besitzen und Patentverletzungen an der Tagesordnung sind. Mit einer Ausnahme fanden alle Prozesse, die der Verfasser um die Anerkennung der Schädlingsbekämpfungsmittel auf Basis von Dichlordiphenyltrichloräthan zu führen hatte, in lateinischen Staaten statt. Das gleiche gilt für die Prozesse, die seine Firma wegen Patentverletzungen um das Phenylbutazon heute zu führen gezwungen ist.

Alle diese Schwierigkeiten fallen weg, wenn die Patentfähigkeit aller chemischen Stoffe, auch der Arzneimittel, in den Patentgesetzen anerkannt wird. Dann ist es klar, worin die Erfindung liegt, und ebenso klar ist eine Patentverletzung festzustellen. Dann kann sich auch ein Laie nicht täuschen oder irreführen lassen, weil dann die wirkliche Erfindung patentiert ist und nicht an ihrer Stelle ein Surrogat: etwas Unerfinderisches, das Analogieverfahren, das durch Rückstrahlung der erfinderischen Eigenschaften des Endproduktes, das an sich nicht patentfähig ist, zur Erfindung gestempelt wird.

Diese Konstruktion hat auch in Deutschland, woher sie stammt, nicht von Anfang an Anerkennung gefunden, und es brauchte eine Entscheidung des Reichsgerichtes, um z. B. für Azofarbstoffe die Patentfähigkeit des Analogieverfahrens durchzusetzen. Auch die Schwierigkeit, die darin liegt, daß für Arzneimittel die Heilerfolge, welche ja nicht in einem Gewerbe erzielt werden patentierbar sind ja nur gewerblich verwertbare Erfindungen –, zum Nachweis der Patentfähigkeit herbeigezogen werden dürfen, stieß auf beträchtliche Schwierigkeiten, bis nach langer Diskussion anerkannt wurde, daß der sogenannte therapeutische Effekt zur Begründung der Patentfähigkeit verwendet werden darf.

Gründe der Vereinheitlichung der Patent- und Gerichtspraxis: Je einheitlicher die Patentgesetze von Land zu Land sind, um so einheitlicher wird auch die Gerichtspraxis der verschiedenen Länder. Damit wächst für den Patentinhaber die Chance, seine Patente erfolgreich verteidigen zu können, und die Verletzungen nehmen ab, da die Rechtsprechung sich vereinfacht, wobei die Länder mit fortgeschrittenerer Praxis den übrigen Ländern zum Vorbild dienen.

Weitere Gründe: Diese sind mit dem Nachweis der Verschiedenheit zweier in Konflikt geratener bzw. der Abhängigkeit dieser Verfahren untereinander verknüpft. Auch unter der Schweizer Regelung trifft man oft auf Konkurrenten, die behaupten, ein vom patentierten ver-

schiedenes bzw. unabhängiges Verfahren zu besitzen. Um herauszubringen, um was für ein Verfahren es sich handelt, muß meist der Prozeßweg beschritten werden, da der Konkurrent freiwillig keine Auskunft gibt. Dann stellt sich fast immer heraus, daß es sich um ein Nachahmungsverfahren handelt, das in irgendeiner nebensächlichen Beziehung, z. B. in der Verwendung von Lösungsmitteln usw., abgeändert wurde, aber unbedingt vom Vorpatent abhängig ist. Die Beziehung der Abhängigkeit zwischen einer ältern und einer jüngern Erfindung ist für den Nichtfachmann des Patentrechts eine dornenvolle Sache. Unausrottbar ist der Irrtum, daß ein Erfinder glaubt, weil er ein Patent erhalten hat, könne er mit dessen Ausübung keine Patentverletzung begehen. Wenn der jüngere Erfinder Teile einer ältern Erfindung mitbenützt, dem ältern Erfinder also, bildlich gesprochen, auf den Schultern steht, so ist er von der ältern Erfindung abhängig. Das heißt aber nichts anderes, als daß er durch Ausübung der jüngern Erfindung die Rechte des ältern Erfinders verletzt, der selbst die jüngere Erfindung ohne Verletzung des jüngern Patentrechtes nicht benutzen darf. Der Ausweg liegt meist in der *cross licence*, d. h. in der gegenseitigen Lizenzierung der beiden Patentrechte. Diese Regelung sehen einige Patentgesetze, z. B. das schweizerische (siehe den oben zitierten Art. 36) für den Fall der Abhängigkeit ausdrücklich vor. Im Gegensatz dazu steht z. B. das französische Patentgesetz, dessen Formulierung oben schon zitiert wurde.

Gründe der Einheitlichkeit: Die für die Herstellung von chemischen Verbindungen in Betracht kommenden verschiedenen Verfahren sind oft unter sich nicht einheitlich, was den Erfinder zwingt, für die gleiche (Stoff-)Erfindung mehrere Patente anzumelden. Dies ist unsinnig, denn die allen diesen Anmeldungen zugrunde liegende Erfindung ist ein und dieselbe und beruht auf dem gleichen Endstoff. Auch da schafft der erlaubte Stoffschutz viel klarere Verhältnisse. Die Gefahr, daß der Erfinder nicht alle möglichen Verfahren erfaßt hat, ist groß. Ebenso groß ist die schon erwähnte Gefahr, daß der Erfinder, während er gewissenhaft alle möglichen Verfahren ausprobiert, von einem mehr spekulativ vorgehenden andern Erfinder überrundet wird und damit alles verliert. Denn im Patentrecht gibt es keinen zweiten Sieger, nur Sieg oder Niederlage.

Schlußbetrachtungen

Es drängt sich vielleicht die Frage auf: Warum hat man den Stoffschutz nicht schon unter dem neuen schweizerischen Patentgesetz eingeführt, warum kommt man erst jetzt, wo das neue Gesetz unter Dach und Fach ist?

Es muß zugegeben werden, daß der Vorwurf theoretisch berechtigt erscheint. Wenn man aber weiß, daß das revidierte Gesetz die Frucht einer fast dreißigjährigen Arbeit ist, so ist auch begreiflich, daß man in den letzten Jahren, als der Abschluß in nähere Sicht

trat, nicht die ganze Arbeit durch ein ganz neues Postulat gefährden wollte. Da eine Anpassung des neuen Gesetzes kaum mehr als nur eine Streichung von Ausnahmebestimmungen nötig macht, dürfte deren Durchführung, wenn einmal die Zeit dafür reif ist, nicht schwer fallen.

Die Frage des Stoffschutzes, die hiermit nach einigen, nicht nach allen Seiten, beleuchtet wurde, wird heute allgemein in den Fachkreisen diskutiert. Die Association Internationale pour la Protection de la Propriété Industrielle (A.I.P.P.I.), eine internationale Vereinigung der Patentfachleute der Länder, welche der sogenannten Union angehören, hat auf holländische Initiative hin die Frage des chemischen Stoffschutzes auf ihre Traktandenliste gesetzt, und die in regelmäßigen Abständen stattfindenden Kongresse dieser weltumspannenden Organisation werden die Frage in den nächsten Jahren einer Abklärung näherbringen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß unter dem schweizerischen und deutschen Patentgesetz ja schon Erfahrungen unter dem Stoffschutz gesammelt werden konnten: Wenn nämlich praktisch nur ein einziges Verfahren zur Herstellung eines chemischen Stoffes existiert, wie dies für Azofarbstoffe der Fall ist, dann besteht auch unter einem Verfahrenspatent ein praktisch ziemlich absoluter Stoffschutz. Der Verfasser hat noch keine Klagen darüber gehört und erklärt sich dies so, daß eben auch auf diesem Spezialgebiet, das enger ist als das der Pharmazeutika, dennoch vielfache Lösungen ein- und desselben Problems möglich sind. Darum bleibt auch den Konkurrenten auf dem Azofarbstoffgebiet neben einem Patent genügend Raum, um sich dort erfinderisch zu betätigen.

Der Standpunkt des Verfassers sei wie folgt zusammengefaßt: Der Stoffschutz gibt dem Erfinder die besten Mittel zur Verteidigung seiner Patentrechte in die Hand als der Verfahrensschutz. Im Interesse eines logischen, geschlossenen Aufbaus der Patentgesetze mit einem Minimum an Ausnahmebestimmungen sieht er in der Einführung des Stoffschutzes einen Fortschritt. Der Stoffschutz darf aber nicht absolut sein, sondern muß durch besondere Bestimmungen relativ gestaltet werden, Bestimmungen, die auch dem Zweiterfinder, der ebenfalls seine Berechtigung hat, da er auch an den Fortschritt der Technik mit beiträgt, Lebensraum lassen. Wie gezeigt wurde, sind solche Bedingungen leicht zu verwirklichen.

Die Angleichung der Länder mit Stoffschutzverbot an diejenigen mit erlaubtem Stoffschutz liegt im Interesse des Erfinders in exportorientierten Ländern. Diese Angleichung würde durch die Vereinheitlichung des Patentrechtes auch eine solche der Rechtsprechung brin-

gen, die in vielen, insbesondere romanischen, Ländern noch sehr unentwickelt ist, so daß der ausländische Erfinder in der Durchsetzung seiner Rechte meist auf die größten, fast nicht zu überwindenden Schwierigkeiten stößt.

Eine der größten Schwierigkeiten, die dieser Angleichung entgegensteht, sieht der Verfasser in der bewährten deutschen Rechts- und Gerichtspraxis unter dem heutigen deutschen Patentgesetz. Diese aufzugeben fällt schwer, da man nicht alle Konsequenzen, die damit verbunden sind, voraussehen kann und man deshalb nicht sicher ist, ob man Besseres gegen Gutes eintauscht. Hier sollten die kleinen Länder, wie die Schweiz, Holland, die nordischen Staaten, vorangehen; schließlich wird sich auch der Große überzeugen lassen und nachfolgen. Auch die beste Tradition sollte den Fortschritt nicht aufhalten: Nicht dem absoluten, aber dem bedingten Stoffschutz gehört meiner Ansicht nach die Zukunft in der Patentpraxis der freien Länder.

Zum Abschluß möge ein historischer Beitrag zeigen, daß der Verfasser – und mit ihm mehrere Vertreter anderer Firmen der Basler chemischen Industrie – einen Standpunkt einnehmen, der vor fünfundsünfzig Jahren schon aktuell war. Im amtlichen *Stenographischen Bulletin der Schweizerischen Bundesversammlung*, 14. Jahrgang, 1904, ist auf Seite 459 ein Votum eines Vertreters der Basler chemischen Industrie an der Tagung der Gesellschaft ehemaliger Polytechniker in Basel im Jahre 1901 abgedruckt. Zur Diskussion stand die Revision des Patentgesetzes von 1888. Dort ist folgendes zu lesen:

Ein anderer hervorragender Vertreter der chemischen Industrie, Herr Dr. ZIEGLER aus der Basler Chemischen Fabrik, hat sich über diese Frage wie folgt ausgesprochen: «Was die wichtige Frage anbelangt, ob Stoff oder Verfahren oder beides patentierbar sein soll, so nimmt unsere Ansicht eine Mittelstellung ein zwischen dem gegenwärtigen deutschen System und dem reinen Stoffpatent, welches in dieser Versammlung von anderer Seite vorgeschlagen worden ist. Wir meinen, daß das Patent – analog dem Modell – zunächst das greifbare Substrat des Verfahrens, den Stoff, schützen sollte, sofern dieser neu ist. Daneben sollten allerdings auch Verfahren geschützt werden, aber nur insoweit, als sie einen chemischen Stoff erzeugen. Ist dieser Stoff bereits patentiert, so soll beiden Erfindern eine gegenseitig erzwingbare Lizenz gewährt werden. Auf diese Weise wird einerseits verhindert, daß nur der erste Stofffinder geschützt werde, wie vorteilhaft auch die Erfindung eines weitem neuen Verfahrens sein mag, andererseits, daß bei Entdeckung eines zweiten neuen und bessern Verfahrens der erste Erfinder gänzlich um die Früchte seiner Arbeit gebracht werde.»

BEN AKIBA hat wieder einmal recht behalten: Es gibt nichts Neues unter der Sonne.

Die Bildung von Cellulose und Xylan aus radioaktiven Monosacchariden in Weizenpflanzen

Von Dr. H. ALTERMATT* und Dr. A. C. NEISH

National Research Council, P. R. L., Saskatoon (Kanada)

Über die Bildung der Zellwandpolysaccharide Cellulose und Xylan und ihre Beziehungen zueinander weiß man sehr wenig. Anhand von Pflanzenanalysen wurden verschiedene Theorien aufgestellt und immer wieder verworfen. Wohl die wichtigste Spekulation über die Bildung des Xylans ist die Decarboxylierungstheorie¹. Durch Oxydation der Cellulose soll ein Polyuronid erhalten werden, das unter CO₂-Abspaltung in Xylan übergeht. Die Hauptstütze dieser Vermutung ist die Ähnlichkeit der chemischen Struktur der beiden Polysaccharide, wie sie aus der Abb. 1 ersichtlich ist.

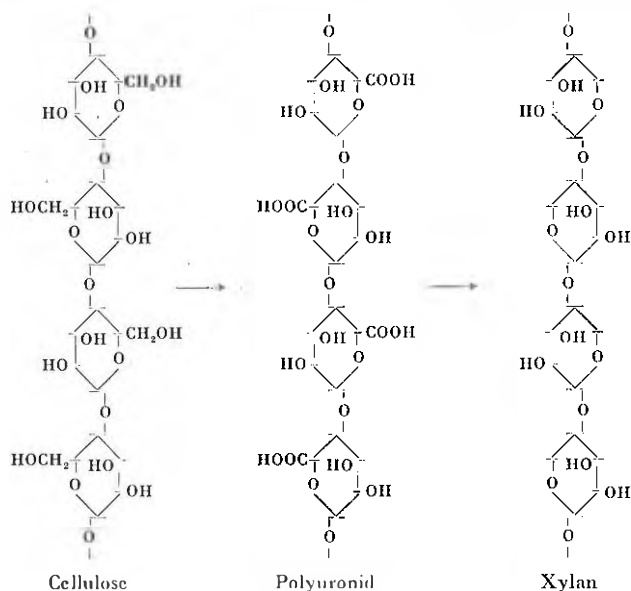


Abb. 1

Als Argument gegen diese Theorie möchten wir das Fehlen der Polyglucuronsäure in größeren Mengen nennen, denn es ist kaum anzunehmen, daß die Oxydation und die CO₂-Abspaltung momentan verlaufen. Es können jedoch Hemicellulosen isoliert werden, die, wie anhand des sauren Hydrolysates festgestellt wurde, aus Glucose, Glucuronsäure und Xylose bestehen². Über die Zusammenhänge dieser Spaltprodukte ist noch nichts Sicheres bekannt.

Um die Bildung der beiden wichtigen Zellwandpolysaccharide aus Monosacchariden und ihre gegenseitigen Beziehungen abzuklären, unternahmen wir ausgedehnte

* Jetzige Adresse: Wissenschaftliche Laboratorien des Farbdepartementes Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

¹ J. BONNER, *Plant Biochemistry*, Academic Press, Inc., New York 1950, S. 97. A. G. NORMAN, *The Biochemistry of Cellulose, Polyuronides, Lignins etc.*, The Clarendon Press, Oxford 1937, Kap. VII, S. 183.

² A. G. NORMAN, *The Biochemistry of Cellulose* . . . , S. 36.

Versuche mit radioaktiven Zuckern³. Für diese an Weizenpflanzen ausgeführten Experimente wurden die folgenden radioaktiven Zucker benützt: D-Arabit-1- und -5-C¹⁴, D-Mannit-1-C¹⁴, D-Sorbit-1-C¹⁴, D-Arabinose-1-C¹⁴, D-Ribose-1-C¹⁴, D-Xylose-1-, -2- und -5-C¹⁴, D-Allose-1-C¹⁴, D-Glucose-1- und -2-C¹⁴, D-Glucuronsäure-1-C¹⁴ und D-Sedoheptulose-2-C¹⁴. Diese Substanzen wurden von uns zum Teil erstmalig synthetisiert, und Abb. 2 gibt einen Überblick über die gebräuchlichsten Reaktionen, die zur Synthese der Zucker führen.

Aldosen, die am C-Atom 1 radioaktiv sind, werden nach der Methode von KILIANI hergestellt⁴. D-Arabinose z. B. wird mit einer äquivalenten Menge NaC¹⁴N (1 mc/m Mol) in Gegenwart einer äquivalenten Menge Natriumbicarbonat und Natronlauge bei Raumtemperatur umgesetzt. Man erhält vorerst das Gemisch der beiden epimeren Nitrile, die zu den betreffenden Onsäuren verseift werden. Das Ba-Salz der D-Glucuronsäure läßt sich durch Kristallisation aus dem Gemisch trennen, wogegen das Salz der D-Mannonsäure nicht kristallin ist. Die so getrennten Säuren werden lactonisiert und mit Natriumamalgam sauer zu den betreffenden Hexosen D-Glucose und D-Mannose reduziert. Durch Veränderung des pH-Wertes während der Cyanidsynthese kann das Mengenverhältnis der epimeren Nitrile verschoben werden.

Um D-Xylose-2-C¹⁴ mit Hilfe der KILIANI-Reaktion aufzubauen, müßte man vom D-Glyceraldehyd ausgehen, und man erhielte so alle vier Pentosen der D-Serie. Durch Abspaltung des C-Atoms 6 von D-Glucose-2-C¹⁴ konnte in etwa 60prozentiger Ausbeute D-Xylose-2-C¹⁴ erhalten werden⁵.

D-Xylose-5-C¹⁴ wurde in 15prozentiger Ausbeute aus L-Arabinose gewonnen⁵.

Ketosen können, ausgehend von der um ein C-Atom tieferen Onsäure, mit Diazomethan nach REICHISTEIN⁶ aufgebaut werden. Aus Altronsäure-1-C¹⁴ konnte so Sedoheptulose-2-C¹⁴ gewonnen werden⁷.

D-Glucuronsäure-1-C¹⁴ wurde durch katalytische Oxydation von Glucose-1-C¹⁴ erhalten⁸.

Die Zuckeralkohole wurden durch Natriumborhydrid-Reduktion in wässriger Lösung aus den betreffenden Zuckern oder Onsäuren gewonnen⁹.

Die zu diesen Versuchen benötigten Weizenpflanzen wurden im Treibhaus auf Erde gezogen. Starke junge

³ S. A. BROWN und A. C. NEISH, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 32 (1954) 170. A. C. NEISH, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 33 (1955) 658. H. A. ALTERMATT und A. C. NEISH, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 34 (1956) 405.

⁴ A. C. NEISH, *Canad. J. Chem.* 32 (1954) 334. H. S. ISBELL, J. V. KARABINOS, H. L. FRUSH, N. B. HOLT, A. SCHWEBEL und T. T. GAL-KOWSKI, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 49 (1952) 163. A. C. NEISH und A. C. BLACKWOOD, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 33 (1955) 323.

⁵ H. A. ALTERMATT, F. J. SIMPSON und A. C. NEISH, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 33 (1955) 615.

⁶ K. GÄTZI und T. REICHISTEIN, *Helv. Chim. Acta* 21 (1938) 186.

⁷ A. C. NEISH und A. C. BLACKWOOD, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 33 (1955) 323.

⁸ C. L. MEHLTRETTER, B. H. ALEXANDER und R. L. MELLIES, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2424.

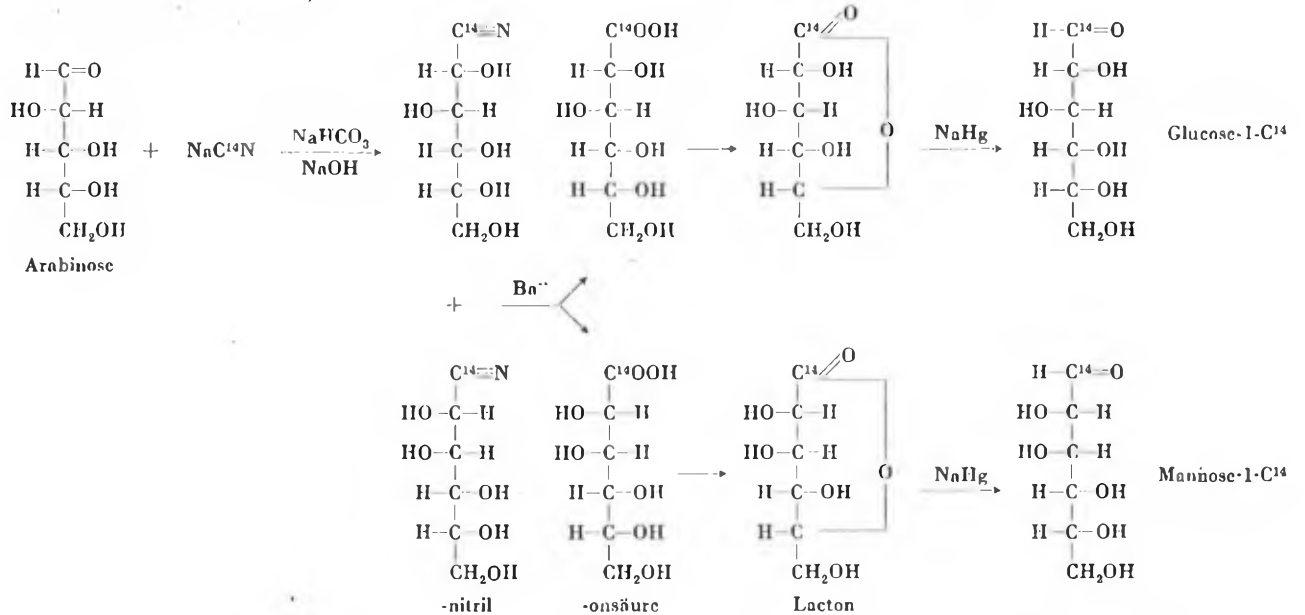
⁹ M. L. WOLFROG und H. B. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2933. A. C. NEISH, *Canad. J. Chem.* 32 (1954) 334.

Pflanzen (etwa vier Wochen alt) mit vier Blättern wurden oberhalb des Wurzelansatzes unter Wasser scharf abgeschnitten. Je vier Pflanzen wurden in ein Reagensglas gestellt, worin sich 0,5 cm³ Lösung des radioaktiven Zuckers befand. Die radioaktive Lösung wurde innert

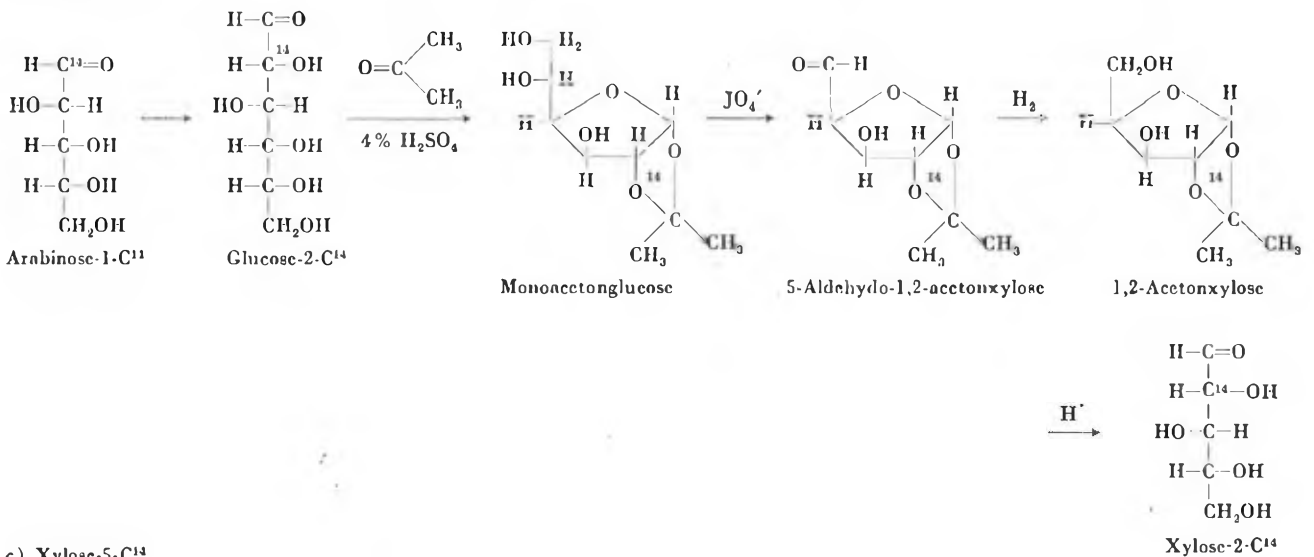
kurzer Zeit durch die Pflanze aufgesogen und wurde wiederholt durch wenig Wasser ersetzt. Je nach Experiment wurde der Stoffwechsel nach 5 oder 20 Stunden unterbrochen, indem die Pflanzen zerkleinert und getrocknet und anschließend fein gemahlen wurden. Cel-

a) Aldosen mit 1-C¹⁴

(Glucose-1-C¹⁴, Mannose-1-C¹⁴)



b) Xylose-2-C¹⁴



c) Xylose-5-C¹⁴

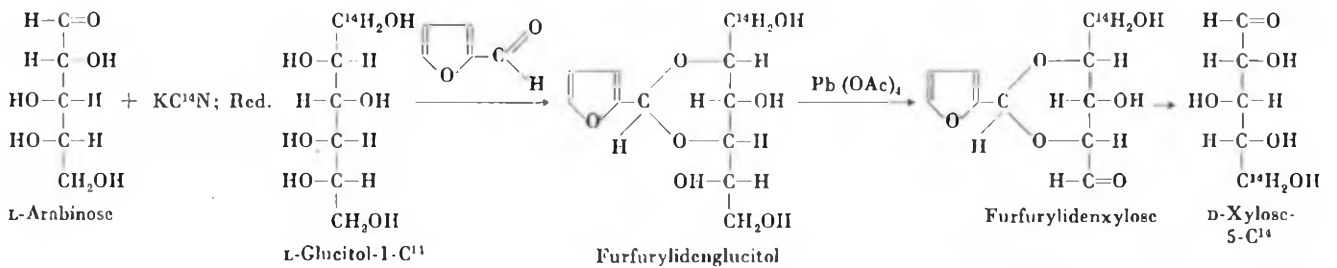
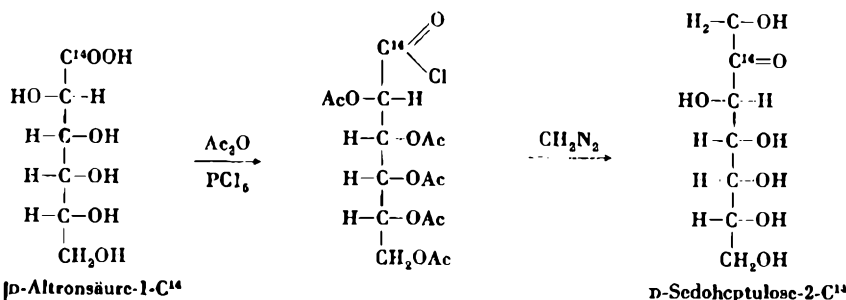


Abb. 2 a-c. Synthese radioaktiver Zucker

d) Ketose (Sedoheptulose-2-C¹⁴)



e) Glucuronsäure-1-C¹⁴

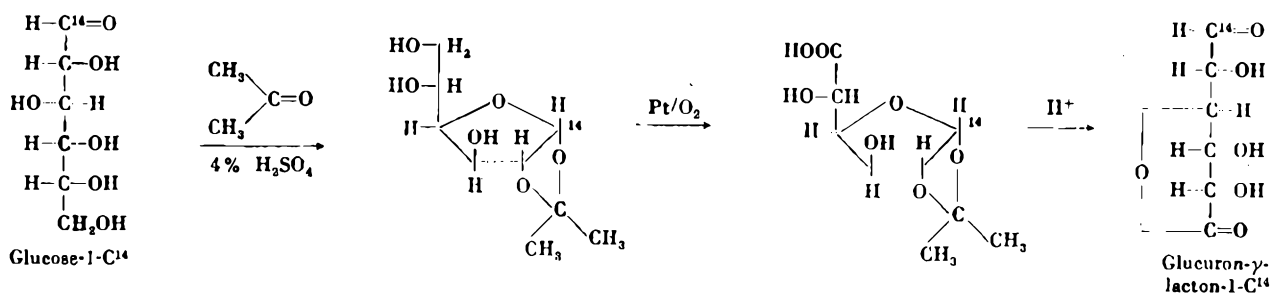


Abb. 2 d-e. Synthese radioaktiver Zucker

lulose und Xylan konnte, wie es in Abb.3 zusammengestellt ist, aus diesem Trockenpulver abgetrennt werden. Diese beiden Polysaccharide wurden einzeln zu Glucose bzw. Xylose hydrolysiert.

Trockenes, gemahlenes Pflanzenmaterial (2 g)

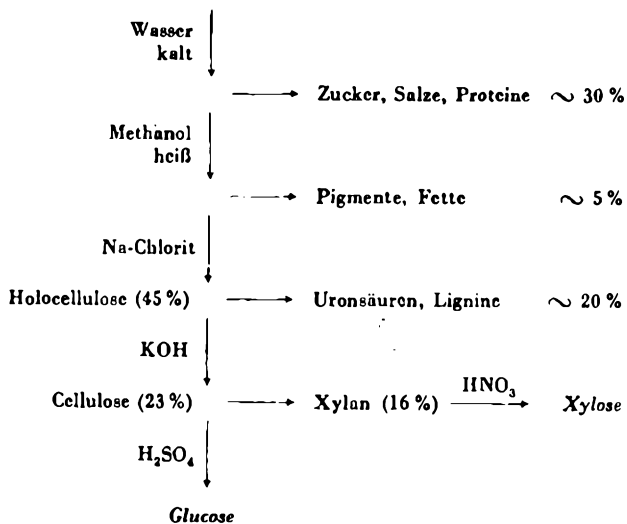


Abb. 3. Aufarbeitung des Pflanzenmaterials

Das Pflanzenpulver wurde in wenig Wasser aufgeschlämmt, filtriert und nachgewaschen. Das Filtrat enthält Zucker, Salze und Proteine, die zusammen 30 % des Trockengewichtes ausmachen. Diese Fraktion war sehr radioaktiv, herrührend von nicht assimilierten radioaktiven Monosacchariden. Der getrocknete grüne Rückstand wurde im Soxhlet mit Methanol

extrahiert, wobei Pigmente und Fette in Lösung gingen. Durch Behandeln des Rückstandes mit Natriumchlorit konnten Lignine, Uronsäuren und Hemicellulosen abgespalten werden¹⁰. Die Menge der so gewonnenen weißen Holocellulose betrug 45 % des Pflanzenmaterials. Die Holocellulose wurde mit 10-prozentiger Kalilauge extrahiert, wobei Xylan in Lösung ging. Das gelöste Xylan wurde mit Alkohol gefällt und mit Salpetersäure zu Xylose hydrolysiert¹¹. Das Hydrolysat wurde über Aktivkohle-Kieselgur chromatographiert¹². Die Xylose konnte aus der Monosaccharidfraktion kristallisiert werden. Die Cellulose, 23 % des Ausgangsmaterials, wurde mit 72-prozentiger Schwefelsäure hydrolysiert und chromatographiert¹⁰. Die Glucose wurde kristallin isoliert.

Zur Bestimmung der Verteilung der Radioaktivität in der isolierten Glucose bzw. Xylose entwickelten wir ein chemisches^{13,14} und ein biologisches¹⁵ Verfahren. Diese Verfahren gestatten, die Hexosen und Pentosen schrittweise und eindeutig abzubauen (Abb. 4, 5).

Im chemischen Verfahren wird α -Methylglucosid der Perjodoxydation unterworfen, wobei unter Abspaltung des C-Atoms 3 als Ameisensäure ein Dialdehyd entsteht¹³. Dieser Dialdehyd wird mit Brom oxydiert, und das kristalline Strontium-Salz isoliert. Säure spaltet das Salz in Glyoxylsäure, die

¹⁰ M. A. JERMYN, *Cellulose and Hemicellulose, in Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, Bd. II, Springer-Verlag, Wien 1955.

¹¹ A. C. NEISH, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 33 (1955) 658.

¹² R. L. WHISTLER und D. F. DURSO, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 677.

¹³ B. BOOTHROYD, S. A. BROWN, J. A. THONN und A. C. NEISH, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 33 (1955) 62.

¹⁴ S. A. BROWN, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 33 (1955) 368.

¹⁵ H. A. ALTERMATT, A. C. BLACKWOOD und A. C. NEISH, *J. Biochem. Physiol.* 33 (1955) 622.

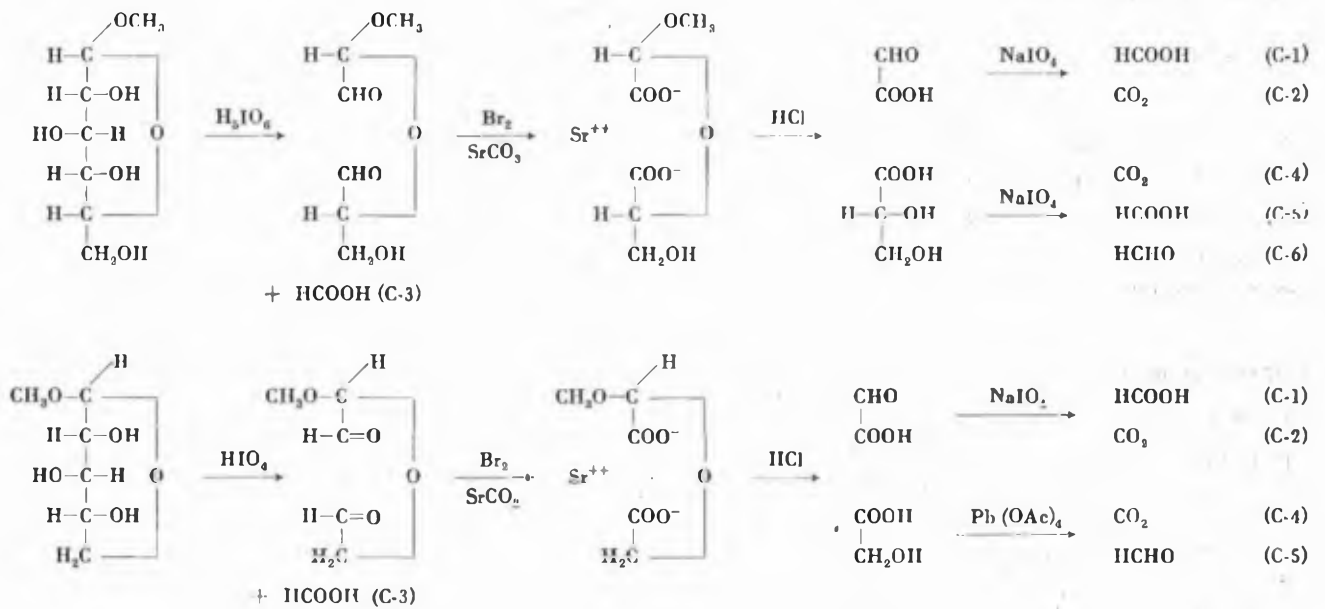


Abb. 4. Chemischer Abbau der Hexosen und der Pentosen^{13, 14}

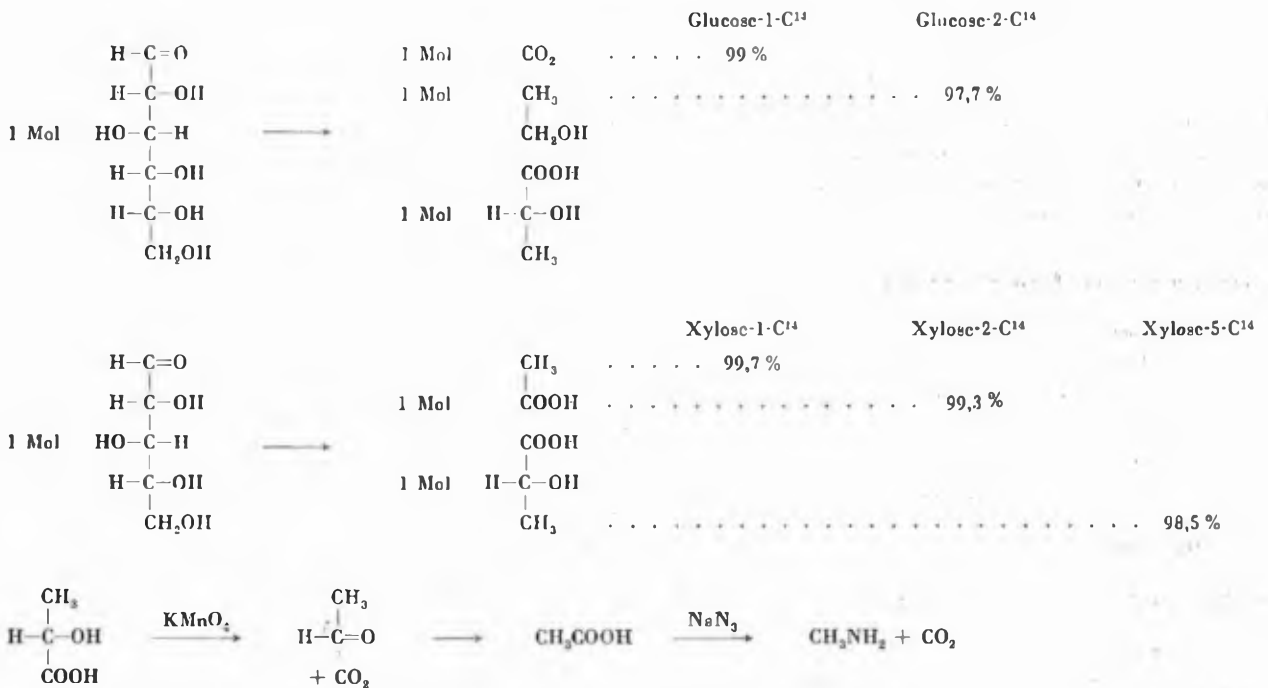


Abb. 5. Abbau der Glucose und der Xylose durch *Leuconastoc mesenteroides*¹⁵

den C-Atomen 1 und 2 entspricht, und in Glycerinsäure mit den C-Atomen 4, 5 und 6. Als 2,4-Dinitrophenylhydrazon konnte die Glyoxylsäure von der Glycerinsäure getrennt werden. Diese getrennten Säuren wurden einzeln weiter oxydiert. Analog ging der Abbau von Xylose vor sich¹⁴. Glyoxyl- und Glykolsäure wurden chromatographisch an Silikagel getrennt.

Dieses Verfahren ist auf alle Hexosen und Pentosen anwendbar. Da dieser chemische Abbau sehr umständlich ist, suchten wir nach einer Zerlegung der Zucker

mit Hilfe von Bakterien. Einige Bakterien vermögen die Zucker in wenige Bruchstücke zu zerlegen. So war bekannt, daß *Leuconastoc mesenteroides* Glucose in CO₂, Äthanol und Milchsäure in äquivalenten Mengen zerlegt¹⁰. Mit Hilfe radioaktiver Glucose konnte der Mechanismus des Abbaus untersucht werden^{16, 17} (Abb. 5).

¹⁰ R. D. DeMOSS, R. C. BARD und I. C. GUNSALUS, *J. Bacteriol.* 62 (1951) 499.

¹⁷ I. C. GUNSALUS und M. GIBBS, *J. Biol. Chem.* 194 (1952) 871.

Wird Glucose-1-C¹⁴ fermentiert, so können 99 % der Aktivität im CO₂ festgestellt werden, d.h. das isolierte CO₂ entspricht dem C-Atom 1 der Glucose. Glucose-2-C¹⁴ wurde so aufgespalten, das 97,7 % des C¹⁴ in der Methylgruppe des Äthanolis lokalisiert waren. Diese Methylgruppe entspricht demnach dem C-Atom 2 der Glucose. Nach den Arbeiten von GUNSAUS¹⁷ verteilt sich die Aktivität der Glucose-3,4-C¹⁴ nach der Fermentation auf die Carbinolgruppe des Äthanolis und auf die Carboxylgruppe der Milchsäure. Die Carboxylgruppe entspricht also dem C-Atom 4 der Glucose.

Wir nahmen an, daß *Leuconostoc mesenteroides* ebenfalls Xylose in wohldefinierte Bruchstücke zerlege, und fanden dann auch nach der anaeroben Fermentation nur Essigsäure und Milchsäure in äquivalenten Mengen¹⁵ (Abb. 5).

Aus den Experimenten mit Xylose-1-, -2- und -5-C¹⁴ ist ersichtlich, daß *Leuconostoc mesenteroides* die Xylose zwischen den C-Atomen 2 und 3 spaltet, wobei die Carboxylgruppe der isolierten Essig- bzw. Milchsäure dem C-Atom 2 bzw. 3 entspricht. Die aus der Fermentationslösung extrahierte und chromatographisch gereinigte Milchsäure wurde mit Permanganat in CO₂ und Acetaldehyd gespalten¹⁸. Der Acetaldehyd wie auch der isolierte Äthanol wurden durch Dichromat zu Essigsäure oxidiert, und das erhaltene Natriumacetat konnte mit Natriumazid in Gegenwart von Schwefelsäure quanti-

tativ in Methylamin und CO₂ gespalten werden¹⁹. Das Methylamin wurde anschließend mit Permanganat zu CO₂ oxidiert.

Mit Hilfe dieser biologischen Methode ist es nun möglich, Glucose und Xylose eindeutig in die einzelnen C-Atome zu zerlegen, wobei als Endprodukt CO₂ entsteht. Die Aktivität des CO₂ wurde nach der Methode von BUCHANAN in einem Proportionalzähler bestimmt²⁰.

Die verschiedenen radioaktiven Zucker wurden einzeln, wie geschildert, den Weizenpflanzen verabreicht. Die Zellwandpolysaccharide wurden isoliert, ihre Aktivität gemessen, und damit konnte die Isotopenverdünnung berechnet werden. Diejenigen Zucker, die die kleinste Verdünnung aufwiesen, waren als Ausgangsverbindung zu Polysaccharidsynthesen besonders gut geeignet. Es zeigte sich, daß von den Zuckeralkoholen nur der D-Sorbit zu Cellulose und zu Xylan aufgebaut werden konnte. Die aus der Cellulose bzw. dem Xylan durch Hydrolyse gewonnene Glucose bzw. Xylose wurde biologisch abgebaut. Die nun folgenden Tabellen gehen die gefundenen Meßresultate wieder.

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß D-Arabinose kein Ausgangsmaterial zur Biosynthese von Cellulose und Xylan ist. Dies ist weiter nicht verwunderlich, da D-Arabinose – im Gegensatz zu L-Arabinose – kein natürlicher Zucker ist.

Tab. 1. Einbau von C¹⁴ in Cellulose und in Xylan durch Weizenpflanzen

| Verabreichter Zucker | Menge pro g trockenes Pflanzenmaterial | | Dauer der Behandlung in Std. | C ¹⁴ in der Holocellulose in % | mµc / mMC | | Verdünnung des C ¹⁴ | |
|---------------------------------------|--|---------------------|------------------------------|---|-----------|-------|--------------------------------|-------|
| | µM Zucker | mµc C ¹⁴ | | | Cellulose | Xylan | Cellulose | Xylan |
| D-Arabinose-1-C ¹⁴ | 60,6 | 3650 | 5 | 0,89 | 0,24 | 2,85 | 50 000 | 4230 |
| D-Ribose-1-C ¹⁴ | 14,2 | 620 | 5 | 6,90 | 2,17 | 2,43 | 403 | 360 |
| D-Xylose-1-C ¹⁴ | 9,1 | 630 | 5 | 6,20 | 1,61 | 2,06 | 860 | 670 |
| D-Xylose-2-C ¹⁴ | 87,5 | 11010 | 5 | 3,10 | 1,64 | 2,26 | 1410 | 980 |
| D-Xylose-5-C ¹⁴ | 58,6 | 2110 | 5 | 3,03 | 2,59 | 3,35 | 2780 | 2140 |

Tab. 2. Verteilung der Aktivität in der isolierten Glucose und Xylose

| Verabreichter Zucker | Isolierter Zucker | Prozentualer Anteil von C ¹⁴ im Glucose- bzw. Xylose-Molekül C-Atom Nr. | | | | | |
|--------------------------------------|-------------------|--|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| D-Ribose-1-C ¹⁴ | G | 38,1 | 10,9 | 15,5 | 8,4 | 4,7 | 22,5 |
| | X | 49,5 | 12,6 | 14,1 | 8,3 | 15,5 | – |
| D-Xylose-1-C ¹⁴ | G | | | | | | |
| | X | 36,3 | 19,0 | 12,1 | 9,5 | 23,1 | – |
| D-Xylose-2-C ¹⁴ | G | 5,6 | 47,0 | 20,2 | 5,6 | 16,0 | 5,6 |
| | X | 21,5 | 40,1 | 11,5 | 9,3 | 17,6 | – |
| D-Xylose-5-C ¹⁴ | G | 25,6 | 9,2 | 6,9 | 3,4 | 3,1 | 51,8 |
| | X | 28,6 | 18,1 | 6,9 | 12,8 | 33,6 | – |

¹⁸ A. C. NEISH und A. C. BLACKWOOD, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 33 (1955) 323.

¹⁹ E. F. PHARES, *Arch. Biochem. Biophys.* 33 (1951) 173.

²⁰ D. L. BUCHANAN und A. NAKAO, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2389.

Tab. 3. Einbau von C¹⁴ in Cellulose und in Xylan durch Weizenpflanzen

| Verabreichter Zucker | Menge pro g trockenes Pflanzenmaterial | | Dauer der Behandlung in Std. | C ¹⁴ in der Holocellulose in % | m μ c / mM | | Verdünnung des C ¹⁴ | |
|---------------------------------------|--|---------------------------|------------------------------|---|----------------|-------|--------------------------------|-------|
| | μ M Zucker | m μ c C ¹⁴ | | | Cellulose | Xylan | Cellulose | Xylan |
| D-Allose-1-C ¹⁴ | 1,55 | 1140 | 5 | 1,4 | 0,28 | 0,61 | 43500 | 20000 |
| D-Glucose-1-C ¹⁴ | 8,4 | 870 | 5 | 16,1 | 8,8 | 8,5 | 198 | 202 |
| D-Glucose-2-C ¹⁴ | 55,9 | 2340 | 5 | 10,7 | 15,7 | 16,1 | 443 | 433 |

Tab. 4. Verteilung der Aktivität in der isolierten Glucose und Xylose

| Verabreichter Zucker | Isolierter Zucker | Prozentualer Anteil von C ¹⁴ im Glucose- bzw. Xylose-Molekül C-Atom Nr. | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|--|------|------|-----|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| D-Glucose-1-C ¹⁴ | G | 81,9 | 2,2 | 2,0 | 1,4 | 0,2 | 12,3 |
| | X | 88,0 | 2,1 | 3,2 | 2,0 | 4,7 | — |
| D-Glucose-2-C ¹⁴ | G | 4,2 | 69,3 | 11,3 | 1,4 | 11,6 | 2,2 |
| | X | 4,7 | 86,7 | 4,4 | 0,5 | 3,7 | — |

Tab. 2 zeigt die Verteilung der Aktivität in der isolierten Glucose und in der isolierten Xylose. Auffallend ist, daß sich die Aktivität über das ganze Molekül verteilt, das bedeutet, daß die Pentosen nicht ohne vorhergehende Umwandlung zu den Polysacchariden aufgebaut werden. Da die Verteilung der Aktivität in der isolierten Glucose und in der isolierten Xylose sehr ähnlich ist, darf angenommen werden, daß die Pflanze Cellulose und Xylan aus demselben Umwandlungsprodukt der Pentose synthetisiert.

Tab. 3 und 4 zeigen die Verhältnisse für Hexosen. Wir können sehen, daß zur Biosynthese von Cellulose und Xylan D-Allose nicht geeignet ist. D-Glucose wird dagegen gleich gut zu Cellulose als auch zu Xylan aufgebaut.

Die Verteilung der Aktivität (Tab. 4) in der isolierten Glucose und Xylose ist auch hier wiederum sehr ähnlich. 82 bzw. 70% der totalen Aktivität der isolierten Glucose befinden sich an derselben Stelle wie in den verabreichten Zuckern; das bedeutet, daß die Ausgangsglucose als Ganzes – ohne vorhergehende Umwandlung – zu Cellulose aufgebaut wird. Die Verteilung der Aktivität in Xylose, isoliert aus mit Glucose behandelten Pflanzen, zeigt, daß die Xylanbausteine wahrscheinlich aus Glucose durch Verlust des C-Atoms 6 hervorgegangen sind.

Aus diesen Versuchsreihen mit Pentosen und Hexosen ist ersichtlich, daß Glucose in der Weizenpflanze ohne größere Umwandlung direkt zu Cellulose polykondensiert werden kann, im Gegensatz zur Xylose, die nur nach tiefer Veränderung zur Xylansynthese befähigt ist. Da die Verteilung der Aktivitäten in der isolierten Glucose und in der isolierten Xylose sehr ähnlich ist und da die Glucose direkt zu Cellulose aufgebaut wird, darf angenommen werden, daß Xylose zuerst zu Glucose um-

gewandelt werde und daß aus dieser dann Cellulose bzw. Xylan gebildet werde.

Kurz vorher untersuchten wir den Stoffwechsel einiger Bakterien und fanden, daß Pentosen und Hexosen zu einer Heptose, wahrscheinlich Sedoheptulose, umgewandelt werden²¹. Die Vermutung lag nun nahe, daß Xylose über Sedoheptulose zu Glucose aufgebaut werde. Deshalb wurden Versuche mit Sedoheptulose-2-C¹⁴ angestellt, und die erhaltenen Resultate bestätigten unsere Annahme (Tab. 5 und 6).

Auffallend ist wiederum die genau gleiche Verteilung der Aktivität in Glucose und in Xylose. Damit ist wohl die gegenseitige Abhängigkeit der beiden Polysaccharide bewiesen. Ungefähr gleiche Teile der Aktivität sind an den C-Atomen 2 und 5 lokalisiert, was den früher bei Bakterien gemachten Erfahrungen über die Umwandlung der Heptose zu Hexose entspricht. Dieses Experiment unterstreicht ebenfalls unsere Vermutung, daß die Xylanbausteine aus Glucose – durch Verlust des C-Atoms 6 – entstanden seien. Auf Grund dieser Resultate nahmen wir an, daß Glucose zur Glucuronsäure oxydiert werde, die unter CO₂-Abspaltung aktive Xylose liefert, welche zur Xylansynthese befähigt ist. Um dies zu untersuchen, wurde ein Experiment mit Glucuronsäure-1-C¹⁴ durchgeführt (Tab. 5 und 6).

Wie aus Tab. 5 ersichtlich ist, ist Glucuronsäure das bessere Ausgangsmaterial zur Bildung von Xylan als zur Bildung von Cellulose. Die Verteilung der Aktivität (Tab. 6) in der isolierten Xylose aus mit Glucuronsäure behandelten Pflanzen entspricht der Decarboxylierungstheorie, da 88% der Aktivität, die vorher am C-Atom 1

²¹ H. A. ALTERMATT, F. J. SIMPSON und A. C. NEISH, *Canad. J. Biochem. Physiol.* 33 (1955) 615. H. A. ALTERMATT, F. J. SIMPSON und A. C. NEISH, *Canad. J. Microbiol.* 1 (1955) 473.

Tab. 5. Einbau von C¹⁴ in Cellulose und in Xylan durch Weizenpflanzen

| Verbreiteter Zucker | Menge pro g trockenes Pflanzenmaterial | | Dauer der Behandlung in Std. | C ¹⁴ in der Holocellulose in % | m μ c / mM C | | Verdünnung des C ¹⁴ | |
|-------------------------------------|--|---------------------------|------------------------------|---|------------------|-------|--------------------------------|-------|
| | μ M Zucker | m μ c C ¹⁴ | | | Cellulose | Xylan | Cellulose | Xylan |
| D-Sedoheptulose-2-C ¹⁴ | 2,14 | 1950 | 5 | 4,3 | 8,47 | 11,30 | 1530 | 1150 |
| D-Glucose-1-C ¹⁴ | 54,6 | 765 | 23 | 16,9 | 7,73 | 10,1 | 298 | 228 |
| D-Glucuronolacton-1-C ¹⁴ | 46,0 | 865 | 23 | 11,1 | 2,23 | 12,4 | 1400 | 252 |

Tab. 6. Verteilung der Aktivität in der isolierten Glucose und Xylose

| Verbreiteter Zucker | Isolierter Zucker | Prozentualer Anteil von C ¹⁴ im Glucose- bzw. Xylose-Molekül C-Atom Nr. | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------|--|------|-----|-----|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| D-Sedoheptulose-2-C ¹⁴ | G | 5,1 | 40,0 | 9,4 | 5,4 | 32,8 | 7,3 |
| | X | 8,6 | 43,2 | 7,9 | 6,2 | 34,1 | - |
| D-Glucose-1-C ¹⁴ | G | 74,0 | 7,2 | 2,7 | 2,0 | 1,5 | 12,6 |
| | X | 86,1 | 2,9 | 3,9 | 3,0 | 4,1 | - |
| D-Glucuronolacton-1-C ¹⁴ | G | 13,8 | 64,6 | 3,3 | 2,9 | 6,1 | 9,3 |
| | X | 88,0 | 1,9 | 2,9 | 2,0 | 5,2 | - |

der Glucuronsäure war, sich nun am C-Atom 1 der Xylose befinden.

Die Decarboxylierungstheorie verlangt die Bildung von Polyuronid, das unter CO₂-Abspaltung in Xylan übergehe. Unsere Resultate zeigen jedoch, daß die Oxydation und die Decarboxylierung mit größter Wahrscheinlichkeit in der Monosaccharidstufe erfolgen.

Aus den erhaltenen Resultaten und den gefundenen Beziehungen in Polysacchariden anderer Pflanzen wurde folgendes Schema der Polysaccharidbildung in Weizenpflanzen zusammengestellt (Abb. 6).

Es wird angenommen, daß Uridindiphosphat-D-Glucose (UDP-Glucose) der zentrale Körper des Stoffwechsels sei. Dieses Nukleotid wurde zum erstenmal von CAPUTTO (1950) bei der Umwandlung von Glucose zu Galaktose durch Hefe identifiziert²². Photosynthetische Experimente mit radioaktivem CO₂ zeigten, daß UDP-D-Glucose vor Sucrose radioaktiv war, und daß UDP-Galaktose auch in höheren Pflanzen gebildet wird²³. Es konnte dann von CARDINI (1955) gezeigt werden, daß UDP-Glucose als Glucosylrest-Donator anzusehen ist²⁴. Wir dürfen also annehmen, daß die Pflanze aus Glucose UDP-Glucose bildet, die den Glucosylrest zur Cellulose-synthese abgeben kann.

²² R. CAPUTTO, L. F. LELOIR, C. E. CARDINI und A. C. PALADINI, *J. Biol. Chem.* 184 (1950) 333.

²³ J. G. BUCHANAN, V. H. LYNCH, A. A. BENSON, D. F. BRADLEY und M. CALVIN, *J. Biol. Chem.* 203 (1953) 935.

²⁴ C. E. CARDINI, L. F. LELOIR und J. CHIRIBOGA, *J. Biol. Chem.* 214 (1955) 149.

Über die Entstehung der Uronsäuren in Pflanzen weiß man wenig. Nach neueren Arbeiten sind Leberenzyme

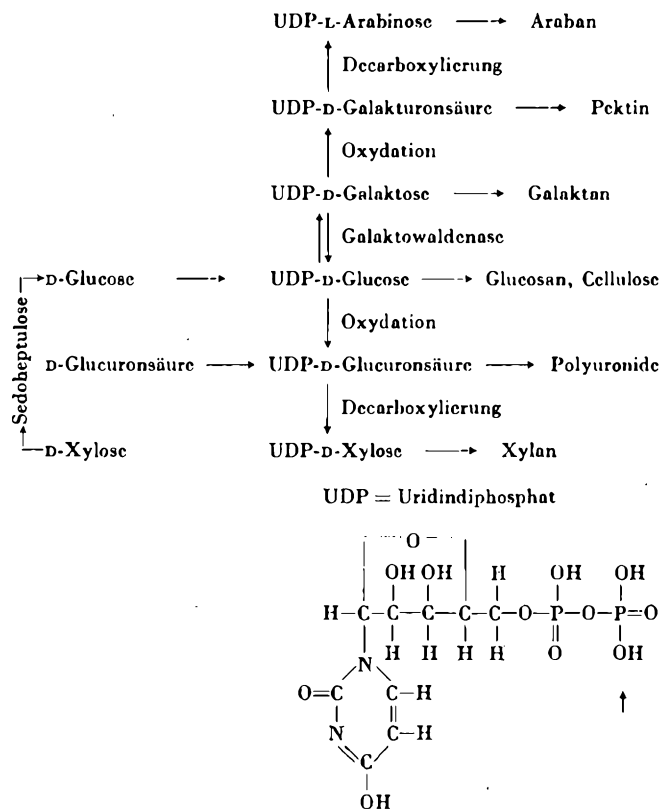


Abb. 6. Darstellung der hypothetischen Polysaccharidbildung in Pflanzen

befähigt, UDP-Glucose zu UDP-Glucuronsäure zu oxydieren²⁵. Es ist möglich, daß auch in höheren Pflanzen solche Oxydationsenzyme existieren.

Neulich konnte von RABINOWITZ gezeigt werden, daß die Decarboxylierung der Glucuronsäure durch Enzyme aus Rattengeweben über das UDP-Nukleotid verläuft, wobei CO₂ und wahrscheinlich UDP-Xylose entstehen²⁶.

Im vorgeschlagenen Schema wird angenommen, daß die Pflanze aus Glucose UDP-Glucose zu bilden vermag, die zu UDP-Glucuronsäure oxydiert wird. Es wird ebenfalls angenommen, daß aus freier Glucuronsäure UDP-Glucuronsäure gebildet werde, die durch Decarboxylierung UDP-Xylose liefert. Dagegen scheint die Pflanze nicht befähigt zu sein, aus Xylose direkt UDP-Xylose zu bilden. UDP-Xylose wird analog zur UDP-Glucose den Xylosylrest zur Xylansynthese abgeben.

Anhand der Erfahrungen, die bei Untersuchungen von Bakterienstoffwechsel gemacht wurden⁵, konnten die Schritte zur Synthese der Glucose aus Xylose über Sedoheptulose zusammengestellt werden. Die berechnete Verteilung der Aktivität in der isolierten Glucose

²⁵ K. J. ISSELBACHER und J. AXELROD, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1070.

²⁶ J. L. RABINOWITZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5180.

von mit Xylose behandelten Pflanzen stimmt mit den experimentellen Werten gut überein.

Analog ließe sich vielleicht auch die Bildung von Galaktan, Pektin und Araban erklären. Diese Vermutung wurde inzwischen durch SEEGMILLER bestätigt²⁷. Experimente mit D-Glucose-1-, -2- und -6-C¹⁴ an Erdbeerpflanzen zeigten, daß das Kohlenstoffgerüst der Hexose durch die Umwandlung der Glucose zur Galakturonsäure nicht verändert wird. Aus D-Galakturonsäure entsteht durch Verlust des C-Atoms 6 L-Arabinose.

Zusammenfassend können wir sagen, daß Glucose das geeignetste Ausgangsmaterial zur Biosynthese sowohl der Cellulose als auch des Xylans ist. Glucose wird ohne vorhergehende Umwandlung zu Cellulose aufgebaut. Durch Verlust des C-Atoms 6 von Glucose durch Oxydation zur Glucuronsäure und durch CO₂-Abspaltung entsteht eine aktive Xylose, die zur Xylansynthese befähigt ist. Xylose wird vorgängig der Polykondensation über eine Heptulose zu Glucose aufgebaut, die dann zur Zellwandpolysaccharidsynthese befähigt ist.

²⁷ C. G. SEEGMILLER, B. AXELROD und R. M. MCCREADY, *J. Biol. Chem.* 217 (1955) 765. C. G. SEEGMILLER, R. JANG und W. MANN jun., *Arch. Biochem. Biophys.* 61 (1956) 422.

Fluorchemie

Von Dr. phil. P. URECH, Chefchemiker

Forschungsinstitut AIAG, Neuhausen am Rheinfall

Das Mineral, das heute unter dem Namen Flußspat bekannt ist, wurde schon von jeher als Flußmittel in der Metallurgie verwendet. AGRICOLA erwähnt den Flußspat schon 1529 unter dem Namen «Fluores». Die erste Untersuchung einer Fluorverbindung geht auf das Jahr 1768 zurück, als MARGGRAFF¹ eine Mischung von Flußspat mit Schwefelsäure destillierte. Erst 1886 gelang es dem französischen Chemiker MOISSAN², elementares Fluor durch Elektrolyse von wasserfreiem HF zu isolieren. Fluor ist das elektronegativste von allen Elementen, es ist außerordentlich aktiv, was wiederum zur Folge hat, daß seine Verbindungen oft außerordentlich stabil sind. Die Schwierigkeiten, die das Fluor als Element oder in seiner Verbindung mit Wasserstoff als HF dem Chemiker beim Experimentieren bereitet, da es die meisten Werkstoffe außer Platin angreift bzw. zerstört, mögen dazu beigetragen haben, daß die Forschung sich relativ spät mit diesem eigenartigen Halogen befaßt hat. Das Arbeiten mit Fluorwasserstoff und elementarem Fluor sowie mit gewissen Fluorverbindungen können auch schwere Schädigungen der Gesundheit mit sich bringen. LOYET, ein Schüler von MOISSAN, bezahlte seine Hingabe an die Fluorforschung mit dem Leben². Seit etwa 1920 hat

indessen eine intensive Forschungstätigkeit eingesetzt, die durch den Zweiten Weltkrieg wesentlich beschleunigt wurde. Der Krieg hatte zahlreiche neue Anwendungen von Fluor und seinen Verbindungen hervorgebracht. Neu war vor allem das Erscheinen des Fluors in der organischen Chemie. Es gelang, das Fluor wie die andern Halogene in organische Ring- oder Kettensysteme einzuführen. Es waren namentlich die Freone, speziell das Freon 12 (CCl₂F₂), das während des Zweiten Weltkrieges große Bedeutung gewann. Mit Hilfe von Aerosolbomben mit DDT und Freon wurden auf den überseeischen Kriegsschauplätzen die Malaria und andere Tropenkrankheiten von den Truppen ferngehalten. Fluorwasserstoff wurde von der Erdölindustrie benützt zur Fabrikation von Treibstoff mit hoher Octanzahl, was für die Überlegenheit der Luftwaffe von Bedeutung war. Schwefelhexafluorid ist ein extrem gutes Isoliermaterial für Hochspannungsanlagen. Der Fluorkohlenstoffkunststoff «Teflon» ist ein Werkstoff mit neuen Eigenschaften, der Temperaturen von -80 bis +350°C erträgt und chemisch sehr stabil ist. Teflon brachte seinerseits wieder einen großen Fortschritt in der Apparatechnik der Fluorchemie, da es ein ideales Dichtungsmaterial darstellt. Die Verwendung vieler Fluorkohlenstoffverbindungen ist noch durch ihren hohen Preis behindert. So-

¹ *Memoires de Berlin* (1768).

² H. MOISSAN, *Le Fluor et ses Composés*, G. Steinheil, Paris 1900.

bald durch Verbilligung ihrer Herstellung die Preise gesenkt werden können, werden sie in der Industrie ausgedehnte Verwendung finden. Ihre extreme Stabilität und Unbrennbarkeit prädestinieren sie als ideale Schmiermittel bei hohen Temperaturen. Als Wärmeaustauscher für hohe Temperaturen dürften ebenfalls Fluorkohlenstoffverbindungen in Frage kommen.

Das Fluor hat schließlich in den letzten Dezennien nicht nur das Interesse des Chemikers, sondern ebenso sehr das des Mediziners und Biologen geweckt. Fluor gehört zu den lebensnotwendigen Spurenelementen, in größeren Mengen jedoch wirkt es als Gift. Besondere Bedeutung kommt ihm beim Aufbau des Zahnschmelzes zu. Dadurch ist der Fluorgehalt des Trinkwassers zu einem wichtigen Problem der Volksgesundheit geworden. 1931 hat man entdeckt, daß es der fortgesetzte Genuß stark fluorhaltigen Trinkwassers ist, der besonders in den USA und Nordafrika bei Mensch und Tier die verbreitete Krankheit des gefleckten Zahnschmelzes bzw. der «gesprenkelten Zähne» verursacht. Bei dieser Zahnfluorose verliert der Schmelz der Zähne seinen normalen Glanz und bekommt braune oder gelbe ineinanderfließende Flecken. Diese Dentalfluorose ist nicht sehr verbreitet, während das Gegenteil, die Fluormangelkrankheit, namentlich in Europa sehr verbreitet ist. Nach SMITH und LANTZ³ tritt die Dentalfluorose vorzugsweise dort auf, wo das Trinkwasser mehr als 1,5 mg F/l enthält. Andere Forscher (J. M. FLETSCHER⁴) wiesen nach, daß Trinkwasser mit weniger als 1,0 mg F/l für die Entstehung der Zahnkaries verantwortlich ist. In den USA hat man durch Fluorierung des Trinkwassers greifbare Erfolge erzielt, während man bei uns in der Schweiz das Problem durch fluorhaltiges Kochsalz zu lösen versucht. Ein weiteres Problem, das heute eine gewisse Aktualität hat, ist das der Fluor-Rauchschäden. Abgase von Phosphatdüngerfabriken, Glasfabriken, Ziegeln, Emaillieranstalten, Aluminiumhütten und Stahlwerken und auch gewisser chemischer Fabriken enthalten Flußsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Siliciumfluorid, die zu Schäden in der Landwirtschaft führen können. Das Problem wird gegenwärtig hauptsächlich von den Stahl- und Aluminiumindustrien der ganzen Welt eingehend geprüft und durch Absorptions- und Rückgewinnungsanlagen einer Lösung entgegengeführt.

Entwicklung der Fluorchemie in den letzten zwanzig Jahren

Die Fluorchemie hat in den letzten zwanzig Jahren, besonders in den USA, einen ungeahnten Aufschwung erlebt. Der Flußspatverbrauch der USA ist von 18000 Tonnen (metrischen) im Jahre 1938 auf 120000 Tonnen bei Kriegsende gestiegen. Neben Flußspat bilden Kryolith und Abgase der Phosphatdüngerherstellung das

Ausgangsmaterial für die F-Chemie. Der Verbrauch wird von folgenden Gebieten beansprucht: etwa 42% von der Aluminiumindustrie, etwa 42% für die Stahlindustrie und die Herstellung von Fluorverbindungen und der Rest für die Anreicherung des für Kernreaktionen brauchbaren Uranisotops 235.

Die Fluorchemie benötigt als Ausgangsmaterial zur Herstellung von anorganischen und vor allem organischen Fluorverbindungen reinen wasserfreien Fluorwasserstoff, elementares Fluor und bestimmte reine Fluoride.

Die *technische Herstellung* von HF erfolgt bekanntlich aus $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Der erhaltene Fluorwasserstoff enthält als Verunreinigungen Si, S und H_2O .

Die Herstellung von *reinstem wasserfreiem HF* erfordert ein besonderes Verfahren, da der technische Fluorwasserstoff durch kein einfaches Verfahren gereinigt werden kann. Die Methode beruht auf der thermischen Zersetzung von $\text{KF} \cdot \text{HF}$. Schon die Darstellung von reinem $\text{KF} \cdot \text{HF}$ erfordert besondere Maßnahmen.

Herstellung von elementarem Fluor

Das am 26. Juni 1886 von HENRI MOISSAN erstmals erhaltene elementare Fluor wurde durch Elektrolyse von wasserfreiem HF erhalten. An der Kathode erhielt er Wasserstoff und an der Anode das sehr reaktionsfähige Fluor. Die Elektrolyse gelang aber nur, weil sein wasserfreier Fluorwasserstoff KF enthielt, denn reiner HF hat keine Leitfähigkeit. Während des Ersten Weltkrieges gelang es, das Verfahren von MOISSAN zu verbessern durch Elektrolyse von geschmolzenem $\text{KF} \cdot \text{HF}$.

Während des Zweiten Weltkrieges wurde die technische Herstellung von Fluor durch neue Verfahren realisiert. Die diesbezügliche Literatur ist sehr umfangreich. Eine gute Übersicht bildet die Sondernummer über Fluorchemie von *Ind. & Eng. Chem* 39 (1947) 235–435.

Elementares Fluor wird bei der Herstellung von Uraniumhexafluorid benötigt, das bei der Anreicherung von U^{235} große Bedeutung hat.

Die wirtschaftliche und technische Herstellung von elementarem Fluor erfolgt in den USA z. B. nach dem Verfahren der The Harshaw Chemical Company, Cleveland:

Elektrolyse in einer 1000-A-Zelle aus Stahl, umgeben von einem Wasserbad, mit Anode aus Kohle mit Cu imprägniert. Das Diaphragma ist aus Monel. Der Elektrolyt besteht aus $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ mit 1,0 bis 1,5% LiF als Additiv. Temperatur 95 bis 115°C, Spannung 9 bis 9,5 V. Die Betriebsdauer beträgt etwa 13 Monate ohne Unterbruch. Die ungewöhnlichen Eigenschaften des Fluors, des aktivsten aller Elemente, erfordert besondere Maßnahmen für die Aufbewahrung und den Umgang. Als Werkstoffe haben sich folgende bewährt: Nickel, Monel, Aluminium und Magnesium. Eisen und Stahl werden besonders bei höherer Temperatur (500°C) stark angegriffen. Fluor siedet bei -180°C , es muß daher in Druck-

³ M. C. SMITH und L. LANTZ, *Ariz. Agric. Exp. St. Techn. Bull.* 32 (1931) 253.

⁴ *Brit. med. J.* 1949, II, 285.

flaschen komprimiert werden. Ein diesbezüglicher Kompressor wurde von der Hooker Electrochemical Corporation, Niagara Falls, entwickelt. Es kommen spezielle Werkstoffe und Öle zur Verwendung. Einfacher gestaltet sich die Verwendung von Fluor in einer Mischung von 20% F₂ und 80% N₂.

Schwefelhexafluorid SF₆

Schwefelhexafluorid wurde 1942 erstmals in größeren Mengen für die General Electric Company von der Hooker Electrochemical Company hergestellt. Es soll sich als Isolationsmedium bei Spannungen bis zu 5600000 V bewährt haben. Die Herstellung erfolgte durch Verbrennung von Schwefel in einem Fluorgasstrom. Es bilden sich auch niederwertige Verbindungen wie S₂F₂, SF₄ und S₂F₁₀, die sehr giftig sein sollen und stark korrodierend wirken, während das Hexafluorid sehr stabil, ungiftig und unbrennbar ist.

Anderer Fluoride, die mittels elementarem Fluor hergestellt werden, sind Chlortrifluorid ClF₃, Bromtrifluorid BrF₃, Kobalttrifluorid CoF₃, Mangantrifluorid MnF₃, Quecksilberfluorid HgF₂ und Silberdifluorid AgF₂.

Im Gegensatz zu Schwefelhexafluorid sind diese Fluoride alle sehr aktiv, sie werden für die Fluorierung organischer Verbindungen benützt, wenn elementares Fluor zu heftig reagiert.

Bortrifluorid hat als Katalysator bei organischen Reaktionen ausgedehnte Anwendung gefunden.

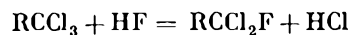
Organische Fluor-Chemie⁵

Großen Auftrieb erhielt die Fluorchemie durch die Einführung des Fluoratoms in organischen Verbindungen. Durch ein neues Verfahren von J. H. SIMONS (Fluorine Laboratories, The Pennsylvania State College, Pennsylvania), bei dem die Einführung des Fluoratoms direkt in der elektrolytischen Zelle vorgenommen wird, können viele organische Verbindungen mit Fluor hergestellt werden. Das Verfahren wird von der Minnesota Mining and Manufacturing Company ausgenützt. Organische Fluorverbindungen, die wegen ihren besonderen Eigenschaften als Isolierflüssigkeiten, Feuerlöschagenzien, Schmiermittel und Schmiermitteladditivs usw. verwendet werden, sind: Fluorkohlenstoff (z. B. C₂F₈), Perfluoräther (z. B. C₆F₂O), Perfluoramine (z. B. [C₃F₇]₃N) und Fluorcarbonsäuren (z. B. C₂F₅-CO₂H).

Eine besondere Klasse bildet die bereits erwähnte Familie der Freone, gemischte Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe. Diese finden ausgedehnte Verwendung in Kühlaggregaten und in der Luftkonditionierung sowie als Treib- und Lösungsmittel für DDT-Bomben, Farbspritzgeräte und in der Kosmetik. Freone wurden bereits 1930 von Du Pont in den Handel gebracht. Die verschiedenen Freone sind der Einfachheit halber numeriert, z. B.:

| | | |
|---------|--------------------------------------|-------------------------|
| F 11 = | CCl ₃ F | Trichlormonofluormethan |
| F 12 = | CCl ₂ F ₂ | Dichlordifluormethan |
| F 21 = | CHCl ₂ F | Dichlormonofluormethan |
| F 22 = | CHClF ₂ | Monofluordichlormethan |
| F 113 = | CCl ₂ F-CClF ₂ | Trichlortrifluoräthan |
| F 114 = | CClF ₂ -CClF ₂ | Dichlortetrafluoräthan |

Die Freone werden hergestellt durch Reaktion eines Chlorkohlenwasserstoffs mit wasserfreiem Fluorwasserstoff in Gegenwart eines Antimonhalogens als Katalysator nach der Gleichung



Die Siedepunkte der Freone erstrecken sich über einen weiten Temperaturbereich. Ihre Auswahl erfolgt je nach Bedürfnis.

Genetron sind Chlor-Fluoräthane der General Chemical Company. Genetron 11 und 12 entsprechen den Freonen 11 und 12.

Unter den fluorhaltigen Äthylen-Polymerisaten als Kunststoff- und Dichtungselemente haben das Polytetrafluoräthylen (Teflon) und Polytrifluorchloräthylen (Hostafion) schon ausgedehnte praktische Verwendung gefunden.

Als Dichtungselemente in der Apparate- und namentlich in der Hochvakuumtechnik sind sie heute bereits unentbehrlich geworden.

Von ausschlaggebender Bedeutung sind folgende Eigenschaften:

1. Hervorragend gute Beständigkeit, insbesondere gegen Säuren, Laugen und Lösungsmittel.
2. Temperaturbeständigkeit von -80 bis +350°C (Teflon).
3. Nichtklebende Oberfläche.
4. Vorzügliche Isolationseigenschaften (Durchschlagfestigkeit = 40 bis 80 kV/mm).

Schlußbemerkungen

Diese kurze Betrachtung führt zu der Feststellung, daß die Fluorchemie bereits heute eine wichtige Stellung in der wissenschaftlich-chemischen Forschung und in der Technik einnimmt, obschon sie noch ganz in den Anfängen steckt. Es sind wenige, hauptsächlich amerikanische Forscher, die dieses Gebiet der Chemie in den letzten zwanzig Jahren stark entwickelt und vorangetrieben haben.

Fluor ist das elektronegativste aller Elemente. Seine extremen Eigenschaften tragen zur Erweiterung unserer Kenntnisse über chemische Umsetzungen und Reaktionsmechanismen bei, und sie gestatten die Synthese vieler interessanter neuer Stoffe mit neuen Anwendungsmöglichkeiten.

Viele Fluorverbindungen zeichnen sich, wie das Fluor selbst, durch auffallende Eigenschaften aus, auf der

⁵ J. H. SIMONS, *Fluorine Chemistry*. Vol. I, New York 1950, Vol. II, New York 1954.

einen Seite wegen der großen Stabilität, auf der andern Seite wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit. Es gibt Fluorverbindungen, die zu den ungiftigsten Substanzen gehören, während andere zu den giftigsten gezählt werden müssen.

Fluorverbindungen werden in der chemischen Forschung und Technik mehr und mehr eine wichtige Rolle spielen, und die Zukunft läßt weitere überraschende Entdeckungen und Anwendungen auf dem Gebiet der Fluorchemie erwarten.

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. Paul Schlöpfer (Zürich) feierte am 19. Juni 1956 bei guter Gesundheit seinen 75. Geburtstag. Der Jubilar trat im Herbst 1949 als Direktor der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt und als Professor für Chemie und Werkstoffkunde der ETH nach 43-jähriger verdienstvoller Tätigkeit in den Ruhestand.

Prof. Dr. F. Dessauer, Dr. med. et theol. h. c., vormalis Ordinarius für Physik an der Universität Freiburg, feiert am 19. Juli 1956 seinen 75. Geburtstag. In seinen zahlreichen Arbeiten befaßte er sich vor allem mit den physikalischen Grundlagen der Medizin. Mit seinen philosophischen Werken hat er sich auch außerhalb seines Fachkreises einen Namen gemacht.

Der Schweizerische Chemiker-Verband hielt am 23. Juni 1956 in Zürich seine wissenschaftliche Sommertagung und seine Hauptversammlung ab. Im wissenschaftlichen Teil der Tagung behandelten die Professoren Dr. M. VISCONTINI (Zürich), Dr. F. LEUTHARDT (Zürich) und Dr. H. AEBI (Bern) in drei Vorträgen das Thema «Biologische Oxydation». In der anschließenden Hauptversammlung wurde anstelle von Dr. E. ZIEGLER (Kempttal), der vom Präsidium zurücktritt, Dr. MAX LÜTHI (Burgdorf) zum neuen Präsidenten gewählt. Der bisherige Vorstand wurde *in globo* in seinem Amte bestätigt. Als neues Mitglied wurde Dr. M. RUTISHAUSER (Attisholz) in den Vorstand gewählt. – In die Chemiker-Kammer wurden neu gewählt: Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH (Zürich) anstelle des demissionierenden Prof. Dr. R. SIGNER (Bern), ferner als weiterer Vertreter der Hochschulchemiker Dr. H. GUYER (Schaffhausen) und als weiterer Vertreter der Technikumschemiker F. SCHMID, dipl. Chem. (Bern). Als weiterer Rechnungsrevisor anstelle des zurücktretenden Dr. W. KÜSTER (Basel) wurde Dr. H. R. WAHLI (Muri-Bern) gewählt.

Vereinigung der Berner Ehemaligen Chemiestudierenden. Am 5. Mai 1956 fand in Bern die 7. Zusammenkunft der Berner Ehemaligen Chemiestudierenden statt. Von den Chemiedozenten der Universität Bern wurde über die Arbeiten in den chemischen Instituten berichtet. Anschließend wurden Laboratorien für Arbeiten mit radioaktiven Isotopen besichtigt. Zum Abschluß sprach Dr. E. WYSARD (Basel) über das Nachwuchsproblem in der chemischen Industrie. Die Versammlung beschloß, die Bibliothek der chemischen Institute wie bisher durch finanzielle Zuwendungen zu unterstützen.

Tagung der Technikums-Chemiker in Burgdorf. Am 9. Juni 1956 hielt die Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken (VCT) in Burgdorf ihre neunte ordentliche Generalversammlung ab. Vorgängig der geschäftlichen Sitzung fand eine Besichtigung des neuen Chemiegebäudes des Kantonalen Technikums statt. Das in jeder Beziehung modern und zweckmäßig eingerichtete Institut hinterließ einen ausgezeichneten Eindruck. Die Besichtigung fand eine sinnvolle Ergänzung durch ein Referat von Dr. MAX LÜTHI, zurzeit Vorstand der chemischen Abteilung des Technikums, über das Thema: Chemie und Chemiestudium.

Der Verband Schweizerischer Eisengießereien feierte in Zürich unter dem Präsidium von Ing. VUILLEMIER sein 50-jähriges

Bestehen. Die Festrede hielt Ständerat Dr. h. c. E. SPEISER (Baden), Präsident des Vereins Schweizerischer Maschinenindustrieller. Prof. Dr. Ing. Dr. mont. h. c. R. DÜRNEN, Präsident des Direktoriums der Gesellschaft der Ludwig von Roll'schen Eisenwerke AG in Gerlafingen, wurde zum Ehrenmitglied des Verbandes ernannt.

Der schweizerische Acetylenverein hielt seine 45. Jahresversammlung in Thun ab. Durch eine Statutenänderung wurde das Tätigkeitsgebiet des Vereins dem heutigen Stand der Schweißtechnik angepaßt. Seine neue Bezeichnung lautet: *Schweizerischer Verein für Schweißtechnik*.

Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen. Unter dem Präsidium von Dr. W. ERNST fand am 2. Juni 1956 an Bord des Bodenseeschiffes «Thurgau» die Sommertagung des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen statt. Die Tagung stand unter dem Motto: Neue Fasern – neue Farbstoffe. Vorträge hielten Dr. G. SIEGRIST (Basel), Dr. G. C. LARDY (Lyon), Dr. H. EGLI (Basel), Dr. H. STERN (Basel) und Prof. Dr. R. WIZINGER (Basel).

Spende für den Blutspendedienst. Die Firma F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG in Basel hat dem Blutspendedienst des Schweizerischen Roten Kreuzes eine Spende von 250000 Franken für die Forschung auf dem Gebiete der Blutgerinnung zukommen lassen.

F. I. C. C. I. A. Du 8 au 10 juin 1956 s'est tenu, à Paris, l'assemblée constitutive de la Fédération Internationale des Cadres de la Chimie et Industries Annexes. Cette nouvelle fédération internationale a pour but de développer la formation professionnelle des cadres salariés des industries chimiques et annexes d'une part et de défendre les intérêts généraux des organisations nationales adhérentes et de leurs membres d'autre part. Elle fera partie de l'Organisation Internationale générale des Cadres intellectuels. La F. I. C. C. I. A. comprend comme membres fondateurs les associations professionnelles de la chimie d'Allemagne, de Belgique, de France, de Grande Bretagne, d'Italie et de la Suisse. L'assemblée constitutive a appelé à la présidence de cette nouvelle fédération internationale le Dr. A. FERRERO, de Genève, vice-président de l'Association Suisse des Chimistes et président de la Chambre Suisse des Chimistes. De plus, comme président, le Dr. A. FERRERO a été désigné comme délégué officiel auprès des organisations internationales de Genève et ailleurs, notamment auprès du B. I. T. Il sera efficacement secondé par un comité directeur international composé d'un représentant de chacun des pays ayant une organisation adhérente.

Europäische Gemeinschaft für Kohle und Stahl. Das vom Schweizerischen Bundesrat und der Hohen Behörde der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl am 7. Mai 1956 unterzeichnete Konsultativabkommen trat am 15. Juni 1956 provisorisch für sechs Monate in Kraft. Nach der Genehmigung durch die eidgenössischen Räte und der Ratifikation durch den Bundesrat wird es endgültig in Kraft treten. Durch dieses Abkommen wird die wirtschaftliche Zusammenarbeit zwischen der Schweiz und der Europäischen Gemeinschaft im Bereiche der Kohle und des Stahls durch gegenseitige Konsultationen

enger gestaltet werden. Das Abkommen sieht die Bildung einer ständigen gemischten Kommission vor.

Atomenergieabkommen. Der Schweizerische Bundesrat und die Regierung der Vereinigten Staaten haben am 20. Juni 1956 ein Abkommen über den Austausch klassierter und nichtklassierter Informationen über die friedliche Verwendung der Atomenergie abgeschlossen. Das Abkommen sieht vor, daß die Vereinigten Staaten der schweizerischen Regierung Uran, welches bis zu 500 kg U^{235} enthält, verkaufen werden. Das U^{235} wird der Menge von 20 000 kg entnommen werden, die im vergangenen Februar von den USA dem Ausland zur Verwendung für Forschungs- und Leistungsreaktoren zur Verfügung gestellt wurden. Das Abkommen sieht auch die Abgabe

von Ausrüstungsmaterial und -apparaten vor sowie die Lieferung von Gramm-Mengen Pu, U^{233} und U^{235} für Forschungszwecke.

Prof. Dr. W. Kossel, Direktor des physikalischen Instituts der Universität Tübingen, verstarb am 22. Mai 1956 im Alter von 68 Jahren. Er hat sich durch seine grundlegenden Arbeiten über den Atom- und Kristallbau und über die chemische Bindung einen Namen gemacht, wofür er mit der MAX-PLANCK-Medaille ausgezeichnet worden war.

Deutsche Akademie der Naturforscher. Die Deutsche Akademie der Naturforscher in Halle (Saale) ernannte zu ihrem Mitglied in der Sektion für physikalische Chemie: Prof. Dr. W. KUHN (Basel).

Informations Informationen Notizie

Muba 1957. Die 41. Schweizer Mustermesse in Basel ist im Hinblick auf den späten Ostertermin auf die Tage vom 27. April bis 7. Mai 1957 festgesetzt worden. Die Mustermesse 1957 beginnt somit am Samstag nach Ostern.

Tagung über Elektronenmikroskopie. Auf Einladung der Skandinavischen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie findet vom 17. bis 20. September 1956 eine internationale Tagung in Stockholm statt. Neben der Technik der Elektronenmikroskopie wird auch ihre Anwendung auf den verschiedenen Gebieten in Wissenschaft und Industrie behandelt. Adresse: Dr. J. RUODIN, Department of Anatomy, Karolinska Institutet, Stockholm 60, Sweden.

Tagung für wissenschaftliche Photographie. Vom 24. bis 27. September 1956 findet in Köln eine internationale Konferenz statt mit den Hauptthemen: Die photographische Emp-

findlichkeit, Verarbeitung und Eigenschaften photographischer Schichten, Lichttechnik und Optik, Theorie der Farbenphotographie. Adresse: Deutsche Gesellschaft für Photographie, Komödienstraße 1, Köln.

Achema 1958. An der Achema 1958, der 12. Ausstellung für chemisches Apparatewesen, die vom 31. Mai bis 8. Juni 1958 in Frankfurt am Main durchgeführt wird, kommt erstmals das Gebiet der Kernwissenschaft und -technik in einer besondern Ausstellungsgruppe zur Darstellung. Das Gebiet des chemischen Apparatewesens wird in folgende Gruppen unterteilt: Kernwissenschaft und -technik, Laboratoriumstechnik, Meß- und Regeltechnik, Betriebstechnik, Pumpen und Armaturen, Werkstofftechnik, Chemietechnik, Forschung und Literatur. – Das Achema-Jahrbuch 1956/58 – Europäischer Katalog des chemischen Apparatewesens – soll viersprachig (deutsch, englisch, französisch, spanisch) erscheinen.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Perkin-Jahrhundertfeier

Vom 7. bis 10. Mai wurde in London durch die Royal Society eine Feier anlässlich des hundertsten Jahrestages der Entdeckung des ersten künstlichen Farbstoffs veranstaltet. Sie umfaßte neben zwei Empfängen, dem Bankett und dem Perkin-Dinner der Society of Dyers and Colourists vier Vorträge. Professor JOHN READ zeichnete ein Bild vom Werk und Leben Perkins. C. L. PAINE und J. G. EVENS schilderten in zwei Vorträgen die Entwicklung der Farbenchemie einerseits und der Färbeverfahren andererseits in den letzten hundert Jahren. Im letzten Vortrag behandelte Sir ALEXANDER TODD die Entwicklung der allgemeinen organischen Chemie seit Perkins Entdeckung. – Die Perkin-Feier war von einer großen Zahl in- und ausländischer Gäste besucht. Viele chemische Gesellschaften und Koloristenvereinigungen waren an der Feier vertreten.

II. ZOLLINGER

Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH

Tagung vom 13. bis 16. Juni 1956 in Amsterdam

An der 52. Generalversammlung der *Gesellschaft Ehemaliger Studierender der ETH* (GEP) vom 13. bis 16. Juni in Amsterdam waren die Chemiker relativ stark vertreten. Die *Ehemaligen der Abteilung für Chemie* versammelten sich bei diesem Anlaß am 13. Juni zu ihrer ordentlichen Semesterversammlung,

deren geschäftliche Traktanden unter dem Vorsitz von Privatdozent Dr. H. SCHÜRZE rasch abgewickelt waren.

Das Hauptinteresse der Teilnehmer galt dem reichhaltigen Exkursionsprogramm. Für die Chemiker war vor allem die Besichtigung der Ölraffinerie der *Bataafsche Petroleum Maatschappij* (Shell-Gruppe) in Pernis bei Rotterdam am 14. Juni bestimmt. Diese Anlagen sind die größten ihrer Art in Europa und beschäftigen etwa 4000 Personen. Sie verarbeiten im Jahr über zehn Millionen Tonnen Erdöl, das aus allen Weltteilen mit Tankschiffen nach Rotterdam gelangt. Aus der Verarbeitung gehen zahlreiche Produkte hervor, so Benzin, Kerosin, Dieselloil, Heizöl und Asphalt nebst Propan- und Butangas. Daraus werden viele chemische Produkte gewonnen, von denen synthetische Waschmittel und Rohstoffe für die Kunststoffindustrie die wichtigsten sind. Nach Besichtigung der Anlagen und Empfang und Bewirtung durch die Direktion führten Motorboote die Besucher durch die Hafenanlagen nach Rotterdam und von dort mit Autobus nach Scheveningen, wo sie sich mit den Teilnehmern der andern Exkursionsgruppen zusammenfanden.

Die übrigen Tage verbrachten die Chemiker im Kreise ihrer Kollegen von der GEP und machten die große Exkursion nach der in Trockenlegung befindlichen *Zuiderzee* mit. Mit der Generalversammlung der GEP und dem offiziellen Bankett endeten am 16. Juni die von den niederländischen Kollegen ausgezeichnet organisierten und in jeder Beziehung wohlgegangenen Festlichkeiten.

A. BLELER

Robert Wizinger sechzigjährig

Wie im *Aprilheft der Chimia* erwähnt, konnte Prof. Dr. R. WIZINGER am 28. April 1956 seinen sechzigsten Geburtstag feiern. Aus diesem Anlaß fand im Institut für Farbenchemie der Universität Basel ein Kolloquium statt.

ROBERT WIZINGER wurde im Elsaß geboren und hat an verschiedenen deutschen Hochschulen Chemie studiert. Seine Doktorarbeit unter Professor PFEIFFER an der Universität Bonn behandelte ein Thema über die Substitution von Äthylen-derivaten, dessen Problembereich ihn noch heute beschäftigt und zu manchen Dissertationen, die unter seiner Leitung durchgeführt wurden, Anlaß gab. Er habilitierte sich 1928 in Bonn, wo er 1934 zum Extraordinarius befördert wurde. Von 1938 bis 1947 wirkte er an der Universität Zürich und ist seither Inhaber des ordentlichen Lehrstuhls für aromatische und Farbenchemie und Direktor des Instituts für Farbenchemie an der Universität Basel.

Neben dem bereits genannten Thema befassen sich seine zahlreichen Arbeiten vor allem mit dem Zusammenhang von Farbe und Konstitution organischer Verbindungen und mit der organischen Komplexchemie. Sein Buch über organische Farbstoffe, das im Jahre 1933 erschien, gehört zu den grundlegenden Werken auf diesem Gebiet.

Farbenchemisches Kolloquium vom 30. April 1956

M. COENEN und O. RIESTER (Krefeld), *Synthese und Lichtabsorption kettensubstituierter Cyaninfarbstoffe*

Das von den basischen Farbstoffen her bekannte Problem des dritten Auxochroms findet sich auch auf dem Gebiet der Polymethinfarbstoffe. So können beim Astraphloxin Substituenten in *meso*-Stellung einen bathochromen oder hypsochromen Einfluß ausüben.

Seit 1950 wurden Untersuchungen durchgeführt, die sich mit der Wirkung verschiedener Substituenten in α - oder γ -Stellung von Cyaninfarbstoffen, bzw. bei verlängerter Kette in *meso*-Stellung, befaßten. RIESTER synthetisierte Cyaninfarbstoffe mit elektronensaugenden Gruppen in der α -Stellung der Methinkette. Es wurde ein alternierender Effekt beobachtet, indem dieselben Substituenten in *meso*-Stellung eine bathochrome, in der α -Stellung hingegen eine hypsochrome Wirkung zeigten.

Um die Wirksamkeit von Antiauxochromen in Pentacyaninen zu studieren, wurden von COENEN symmetrische, *meso*-substituierte Pentacyanine synthetisiert. Elektronensaugende Gruppen in *meso*-Stellung beeinflussen die Lichtabsorption folgendermaßen: bei Trimethinen tritt eine starke bathochrome, bei Pentamethinen dagegen eine hypsochrome Wirkung ein (alternierender Effekt). Diese unterschiedliche Wirkung der Antiauxochrome in α - und *meso*-Stellung kann durch die Annahme einer ursprünglich schon vorhandenen Polarisierung in der Methinkette erklärt werden. Durch Stabilisierung der einzelnen Energiestufen kommt der beobachtete alternierende Effekt zustande. Ein Vergleich der Wirkung von Acylgruppen in der α -Stellung der Trimethine mit der von Acylgruppen in der *meso*-Stellung der Pentacyanine zeigt, daß die Richtung der Effekte identisch ist, andererseits aber quantitative Unterschiede bestehen.

Die alternierende Polarisierung kann auch auf chemischem Wege durch Ersatz der Wasserstoffatome der Methinkette bei der Kondensation mit Aldehyden gezeigt werden.

H. SCHMIDT (Freiburg im Breisgau), *Cyaninfarbstoffe aus Trithionen und aus Rhodaninindigo*

Verbindungen wie Lepidinjodmethylat usw. können bekanntlich auch als Carbeniumsalze aufgefaßt werden. Analog kann man die Thione als Thioäthercarbeniumsalze betrachten. Dasselbe gilt auch für die Trithioniumsalze, die mit aktiven Methylenverbindungen unter Bildung neuer C—C-Bindungen reagieren können.

Symmetrische Monomethine dieser Art wurden auf zwei Wegen dargestellt: entweder durch Umsatz von Trithioniumsalzen mit Malonsäure, wobei die entstandenen unbeständigen Farbsalze rasch in ein Betain der Carbeniatform übergehen; oder durch Verschmelzen der entsprechenden Anile mit Acetanhydrid, was ebenfalls instabile Salze ergibt. — Unsymmetrische Monomethine waren nur auf komplizierte Weise zugänglich. Merocyanine schließlich wurden erhalten durch Umsatz von Trithioniumsalzen mit aktiven Methylenverbindungen.

Die SeO₂-Oxydation aktiver Methylenverbindungen zeigt gewisse Analogien zu den entsprechenden Kondensationsreaktionen, da beidesmal derselbe Primärschritt vorliegt: Dissoziation in Proton und Carbeniatform; bei der SeO₂-Oxydation erfolgen die weiteren Schritte über die Stufe einer Seleninsäure.

In diesem Zusammenhang wurde die Reaktion von Rhodanin mit SeO₂ in Butanol untersucht: bei Zusatz eines tertiären Amins und Kochen scheidet sich sofort freies Selen ab, und es entsteht ein indigoider Farbstoff aus 2 Molekülen Rhodanin. Am Stickstoff substituierte Rhodanine konnten nach einem ähnlichen Verfahren unter Verwendung von SO₂ und Druck ebenfalls in Rhodaninindigo überführt werden.

Die erhaltenen indigoiden Farbstoffe können am Schwefel nicht alkyliert werden. — Rhodaninindigo selbst liegt als polare *trans*-Form mit aufgerichteten Doppelbindungen vor.

H. ZIEGLER (Baudour, Belgien), *Neue Formazanfarbstoffe*

Auf dem Gebiet der Formazane sind für die Farbenchemie besonders die Formazylokomplexe zwei- und dreiwertiger Metalle interessant. Carboxy- oder Oxy-Gruppen in geeigneter Stellung befähigen die Grundkörper, mit den Metallen bi- oder trizyklische Komplexe zu bilden; die Metalle können in einer bathochromen Reihe angeordnet werden: Ni, Pt, Cu, Zn, Co, Cr. Als besonders interessant erweisen sich die trizyklischen Kupfer- und Nickelkomplexe mit Phenylkernen in *meso*-Stellung der Grundkörper.

Die Synthese zweifach hydroxylierter *meso*-Phenylformazane nahm ihren Ausgang von einer Verbindung des Typs C₆H₃CHXY, wobei die azidifizierenden Substituenten X und Y im Verlauf der Synthese durch Hydrazonbildung bzw. Azokupplung verdrängt werden. Am besten eignete sich als Ausgangsprodukt Phenylformylessigsäureäthylester.

Die Azokupplung wurde in Gegenwart der entsprechenden Metallsalze vorgenommen, wobei gleichzeitig die Komplexbildung vor sich geht.

Die Farbskala der dargestellten Kupfer- und Nickelkomplexe umfaßt ein Gebiet von 490 bis 590 m μ . Der Einbau des Metalls bewirkt einen bathochromen Effekt von 70 bis 80 m μ . Die Nickelkomplexe besitzen im sichtbaren Gebiet ein zweifaches Absorptionsmaximum.

Die färberischen Eigenschaften dieser neuen metallhaltigen Farbstoffe sind als sehr gut anzusprechen. Die bordeauxroten Nickel- und die blauen bis grünen Kupferkomplexe zeigen in neutralem bis schwach saurem Bad beträchtliche Affinität für animalische Fasern. Das Färbeverfahren und die Echtheiten entsprechen ganz den bekannten neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffen. Zum Unterschied zu diesen enthalten aber die neuen Formazanfarbstoffe 1 Metallatom pro Farbstoffmolekül, und sie sind außerdem frei von hydrophilisierenden Gruppen.

H. PFITZNER (Ludwigshafen am Rhein), *Die oxydierende Kupferung von o-Oxyazofarbstoffen*

Die oxydierende Kupferung von o-Oxyazofarbstoffen kann zur Darstellung von Dioxyazofarbstoffen herangezogen werden; die Methode wurde 1949 erstmals technisch verwendet. Der o-Oxyazofarbstoff Chromotrop FB kann durch Oxydation mit Chromsäure in den Dioxyfarbstoff bzw. in dessen Chromkomplex vom Typ 1 : 1 übergeführt werden. Infolge oxydativer Zerstörung eines Teils des Farbstoffes sind die Ausbeuten sehr niedrig. Wird nun aber der Mono-oxyazofarbstoff mit Kupfer-

sulfat und Wasserstoffperoxyd behandelt, so entsteht über den entsprechenden Kupferkomplex der gewünschte Dioxyazofarbstoff in guter Ausbeute.

o-Oxyazofarbstoffe mit Naphtalinkernen an der Azobrücke liefern bei dieser Reaktion die zweite Oxygruppe leichter als Oxyazofarbstoffe mit Benzolkernen.

Die Kupferkomplexe können in einer weiteren Reaktion durch Erhitzen mit Chrom-III-Salzen in Palatinechtfarbstoffe übergeführt werden. Der Austausch von Kupfer gegen Chrom ist von einem bathochromen Effekt begleitet.

Die oxydierende Metallisierung kann mit anderen Metallen nicht durchgeführt werden, da die Ausbeuten sehr niedrig sind. Daher wird in der technischen Farbstoffchemie lediglich die oxydierende Kupferung zur Darstellung solcher *o,o'*-Dioxyazofarbstoffe angewendet, die auf anderem Wege schwierig zugänglich sind.

H. ZOLLINGER (Basel): *Über die Bedeutung der Wasserstoffbrücken in Oxyazofarbstoffen*

Die Beziehungen zwischen den Begriffen des Farbeindrucks für das menschliche Auge, dem Absorptionsspektrum, der che-

mischen Konstitution und den färberischen Eigenschaften eines Farbstoffes werden am Beispiel des Kupplungsproduktes von diazotiertem *o*-Nitranilin mit 1,3-Naphtolsulfosäure dargestellt. Diese Komponente kann in der 2- und 4-Stellung reagieren. Beide Isomeren schlagen in wässriger Lösung von einem klaren Orange nach einem trüben Weinrot um, wenn die Lösung alkalisch gestellt wird. Dieser Farbeindruck für das Auge stimmt beim *p*-Farbstoff mit einer entsprechenden Veränderung des Absorptionsspektrums überein, während die Veränderung des Absorptionsmaximums beim *o*-Farbstoff dem physiologischen Farbeindruck widerspricht. Diese Erscheinung kann dadurch gedeutet werden, daß das Absorptionsmaximum nicht im Wellenlängenbereich liegt, in dem das menschliche Auge besonders empfindlich ist. Mit Hilfe des IBK-Systems, einem Verfahren zur Deutung von Farbeindrucken, kann diese Erscheinung quantitativ erfaßt werden. Der scheinbare Widerspruch zwischen Absorptionsspektrum und Theorie von Konstitution und Farbe beruht auf der Bedeutung der Wasserstoffbrücken im *o*-Farbstoff. Die *o*-Nitrogruppe dieses Farbstoffes bewirkt, daß die Wasserstoffbrücke außerordentlich stabil wird.

G. BACK

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Einführung in die bakteriologische Laboratoriumsarbeit. Von H. BRANDENBURG. 150 Seiten. Verlag Achterberg, Berlin-Lichterfelde 1956. Broschiert DM 8.-. – Der Autor hat eine sorgfältige und zweckdienliche Auswahl theoretischer und praktischer Grundlagen für die Arbeiten im bakteriologischen Laboratorium zusammengestellt. Das Buch gibt eine sehr kurzgefaßte, doch klare Übersicht über die zum Verständnis der Arbeit notwendigen Kenntnisse in Mathematik, Physik, Chemie, Biologie, Bakteriologie, Serologie und Krankheitslehre. Ferner Angaben über Arbeitstechnik, Nährbodenherstellung, Tierhaltung, Desinfektion und Sterilisation, Pflege des Arbeitsplatzes und der Geräte, Unfallverhütung und Erste Hilfe. Die Anleitungen zur Anwendung der im bakteriologischen Laboratorium gebräuchlichen Apparate und Instrumente sind durch schematische Zeichnungen wertvoll ergänzt. Das Buch enthält jedoch keine Rezepte, weder für Farblösungen, Nährböden, Reagenzien, noch Angaben über die genaue Durchführung von irgendwelchen Reaktionen oder bakteriologischen und serologischen Untersuchungsmethoden. – Als Leitfaden zur Anleitung von Lehrlaboranten und Laborantinnen kann das Büchlein gute Dienste leisten und wäre auch bei der Berufsberatung als Wegweiser für die Aufgaben einer Arbeitskraft im bakteriologischen Laboratorium zu empfehlen. CHARLOTTE HUBER

Die Cerimetrie und die Anwendung der Ferroine als maßanalytische Redoxindikatoren. Von W. PETZOLD. Herausgegeben von E. Merck AG, Darmstadt. VIII + 340 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Gebunden DM 20.80. – In den zwanzig Jahren seit dem Erscheinen der Broschüre der Firma Merck, *Der Tri-*o*-Phenanthrolin-Eisen(II)-komplex und Cer(IV)-sulfat in der maßanalytischen Praxis*, deren längst vergriffene vierte Auflage 1942 erschien, ist die Literatur über die Cerimetrie außerordentlich angewachsen. Ein Beweis dafür, daß die damals kaum bekannte Methode inzwischen zahlreiche Anwendungsgebiete erobert hat. Eine zusammenfassende Darstellung ist deshalb sehr zu begrüßen. Die Einleitung bringt neben einem Rückblick einige Begriffsbestimmungen und eine Beschreibung von Redox-

indikatoren für die Cerimetrie. In vier Kapiteln werden ausführlich behandelt: die Ferroine, die sich ganz speziell als Indikatoren für die Cerimetrie eignen; die Cer(IV)-salze und ihre Lösungen; einige apparative Hilfsmittel; cerimetrische Bestimmungsmethoden. Neben fünfzig Elementen und anorganischen Verbindungen ist auch eine ganze Reihe organischer Verbindungen aufgeführt. Die gesamte Literatur wird referiert, und die Arbeitsvorschriften sind ausführlich beschrieben. Der Anhang enthält einen umfangreichen Literatur-nachweis mit Angaben über zusammenfassende Darstellungen. Das Literaturverzeichnis mit über fünfhundert Zitaten enthält neben der Literaturstelle auch die Titel der Publikationen sowie Hinweise auf Referate im Zentralblatt, in den Abstracts und in der Zeitschrift für analytische Chemie. Das Buch wird dadurch zu einem Nachschlagewerk für dieses Gebiet und wird ohne Zweifel viel zur weiteren Verbreitung der cerimetrischen Methode beitragen. W. BUSCH

Die chemische Industrie in der Schweiz und ihre Nebenprodukte, Band I: Firmenkundlicher Teil. 7. Auflage. 219 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH, Zürich 1956. Gebunden Fr. 18.-. – Die neue Auflage dieses bewährten Nachschlagewerkes gibt in 16 Abteilungen einen umfassenden Überblick über die schweizerische chemische Industrie. Darin werden Angaben gemacht über Standort der Fabrik, Verwaltung, Telefon, Telegrammadressen, Bankverbindungen, Gründungsjahr, Kapital, Verwaltungsrat, Direktion, Prokuristen, Erzeugnisse, Zahl der Arbeiter und Angestellten, Tochtergesellschaften und Beteiligungen. Neu sind die Auslandsbeteiligungen und wirtschaftlichen Verflechtungen in erweiterter Form aufgenommen worden. Die über die verschiedenen Abteilungen verteilten Firmen können anhand eines alphabetischen Firmenverzeichnisses leicht aufgefunden werden. – Im Vorwort zeigt der Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Dr. E. ZIEGLER, die schweizerische Mitarbeit in der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Auch diese neue Auflage wird jedem ein wertvoller Helfer sein, der mit der chemischen Industrie zu tun hat. H. HESS

Economie Wirtschaft Economia

O. E. C. E.

Die Arbeitsgruppen «Seifen und Waschmittel» des Komitees für chemische Produkte der Organisation Européenne de Coopération Economique prüfte kürzlich in Paris die Situation auf ihrem Gebiet für das Jahr 1955 und Anfang 1956. In zwölf europäischen Ländern, die 1954 94 % der Seifenproduktion und praktisch die ganze Produktion an synthetischen

Waschmitteln repräsentierten, war 1955 die Seifenproduktion mit 1 500 000 Tonnen um 1 % geringer als im Vorjahre, während die Produktion an synthetischen Waschmitteln um 25 % zugenommen hatte und 700 000 Tonnen überstieg. In diesen Ländern variiert der Anteil der synthetischen Waschmittel zwischen 25 und 55 %. Für 1956 und die nähere Zukunft ist keine Veränderung in dieser Entwicklung vorauszusehen.

Schweizerische chemische Industrie

Die Exporte chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz zeigen für die Monate April und Mai 1956 sowie in den ersten fünf Monaten dieses Jahres folgendes Resultat:

| Warengruppen | April 1956 | Mai 1956 | Januar bis Mai 1956 | |
|---|-----------------------------|----------|---------------------|--------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 38245 | 39482 | 183505 | 200609 |
| b) Chemikalien* | 13792 | 15071 | 62469 | 73550 |
| c) Farbwaren | 22643 | 22518 | 125956 | 115114 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 2669 | 2830 | 12247 | 13540 |
| Total | 77349 | 79901 | 384177 | 402813 |
| Zum Vergleich 1955 | 75443 | 76859 | | |

* ohne Zollpositionen 1084-7

Aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, ergibt sich für die ersten fünf Monate des Jahres folgendes Bild über die schweizerische Ausfuhr:

| Exportgruppen | Januar bis Mai 1956 | Januar bis Mai 1955 |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|
| | in 1000 Franken | |
| a) Maschinenindustrie | 545 179 | 488 364 |
| b) Uhrenindustrie | 611 454 | 542 172 |
| c) Chemische Industrie | 402 813 | 384 177 |
| d) Textilindustrie | 393 855 | 379 166 |
| e) Ubrige Industrien | 433 052 | 378 482 |
| Total | 2 386 353 | 2 172 361 |

Die Verhandlungen mit Argentinien über die Einführung eines multilateralen Zahlungsverkehrs haben in letzter Zeit Fortschritte gemacht. Die Schweiz hat sich bereit erklärt, vor-

erst einmal im Sinne eines Provisoriums an der multilateralen Verrechnung teilzunehmen. Dieses Vorgehen ist unserem Lande dadurch wesentlich erleichtert worden, als es gegenüber Argentinien keine Handelsforderungen geltend zu machen hat, wie andere europäische Staaten, vorab Deutschland, Forderungen, welche in langfristigen Anleihen konsolidiert werden sollen.

Das Ende Mai abgelaufene schweizerisch-schwedische Handelsabkommen ist unverändert um ein Jahr verlängert worden.

Vom 14. Mai bis 1. Juni 1956 fanden in Bern schweizerisch-spanische Wirtschaftsverhandlungen statt. Das am Schlusse unterzeichnete Protokoll enthält eine Anpassung an die zufolge der spanischen Frostschäden notwendige Umstellung in der Belieferung der Schweiz mit spanischen Waren. Die Warenkontingente sowie die Abmachungen über den Zahlungsverkehr sind grundsätzlich gleich geblieben.

Auf den 1. Mai 1956 haben die schweizerischen Behörden wesentliche Erleichterungen im gebundenen Zahlungsverkehr mit dem Ausland verfügt. Unter Aufrechterhaltung des Prinzips, daß die Einfuhrerlöse nach wie vor zur Bezahlung der schweizerischen Exporte und der unsichtbaren Leistungen verwendet werden sollen, erfolgte im wesentlichen ein Abbau der bei den Clearing-Ein- und Auszahlungen zu beobachtenden Formalitäten. So sind z. B. für Auszahlungen aus fast allen Ländern der Zahlungsunion keine Kontingentsbescheinigung oder Visa mehr notwendig, und ferner fällt auch die Vorlage des Doppels der Ausfuhrdeklaration sowie des Ursprungszeugnisses weg. Im Zusammenhange mit den angetönten Erleichterungen wurde auch die schon längst fällige Senkung der Gebühren der Verrechnungsstelle und der ermächtigten Banken sowie der Abgabe an den Bund zur Verzinsung des EZU-Kredites beschlossen.

Am 30. Juni 1956 ist die Geltungsdauer der Zahlungsunion abgelaufen. Sehr wahrscheinlich wird die Organisation in der zurzeit geltenden Form um ein weiteres Jahr verlängert werden. Zu einem Übergang zur Konvertibilität dürfte der Zeitpunkt noch nicht gekommen sein. Bundesrat und Parlament haben sich für eine Verlängerung ausgesprochen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Vitamine

Takeda Pharmaceutical Industries Ltd., Osaka:

310643 (P 50). Vitamin B₁. Oxydation von N-(2'-Methyl-4'-amino-pyrimidyl-(5')-methyl)-4-methyl-5-(β-oxy-äthyl)-thiothiazolon-(2) in saurem Medium.

Eastman Kodak Company, Rochester (USA):

311980 (P 51). Vitamin A. Man hydrolysiert 9-(2',6',6'-Trimethylcyclohexen-2'-yliden)-3,7-dimethyl-1-alkoxy-nonatetraen-(1,3,5,7), wobei der entsprechende Nonatrien-(2,4,6)-1-aldehyd entsteht, isomerisiert und reduziert die Aldehydgruppe.

2. Steroide

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

310364 (P 51). Desoxycorticosteronacetat. Man kondensiert Progesteron in Gegenwart eines Natriumalkoholates mit einem Oxalsäurediester, läßt auf das erhaltene 21-Oxalesterenolat Jod einwirken, wandelt das Jodierungsprodukt mittels Säurespaltung in 21-Jodprogesteron um und behandelt mit Kaliumacetat.

Schering AG, Berlin:

310645 (P 51). Steroidhormonester von aliphatischen Carbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen; lassen sich infolge ihres niedrigen Schmelzpunktes in geschmolzenem Zustand injizieren.

The Upjohn Company, Kalamazoo:

310647 und **313052** (P 51). Veresterung von 17-Oxy-corticosteron bzw. Cortison in 21-Stellung mit β-Cyclopentyl-propionsäure.

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

313053 (P 52). 3-Acyloxy-Δ¹⁰-allopregnen-20-one. Man führt Dinecyltomatidine durch Erhitzen mit Säuren oder Bestrahlung in Dinecylpseudomatidine über und oxydiert diese.

3. Chemotherapeutika

a) Chloramphenicol und verwandte Stoffe

Lepetit S.p.A., Mailand:

310652 (P 51). Chloramphenicol. Man setzt 2-Dichlormethyl-oxazol-5 mit p-Nitro-benzoylchlorid um, behandelt das erhaltene 2-Dichlormethyl-4-(α-oxy-p-nitro-benzal)-oxazol-5 in wasserfreier Lösung mit LiAlH₄ und setzt Wasser zu, wobei sich unter Umlagerung das Chloramphenicol bildet.

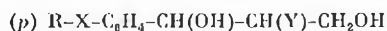
310901 (P 52). Chloramphenicol. Einwirkung von Dichloracetamid auf 1-(p-Nitro-phenyl)-2-amino-1,3-propanediol.

312436 (P 51). Chloramphenicol. Man setzt p-Nitrobenzoesäureanhydrid mit einem Alkalisalz des N-Dichloracetyl-glycins um, erhitzt das erhaltene 2-Dichlormethyl-4-(α-oxy-p-nitro-benzal)-oxazol-5 mit Äthylalkohol und reduziert den gebildeten α-Dichloracetamido-α-(p-nitro-benzoyl)-essigsäureester mit LiAlH₄.

312792 (P 51). Chloramphenicol. Man reduziert einen Phenylserinester mit LiAlH₄, acyliert das erhaltene 1-Phenyl-2-amino-1,3-propanediol zum 1-Phenyl-2-dichloracetamido-1,3-bis-dichloracetoxypropan, nitrirt und hydrolysiert partiell.

Sterling Drug Inc., New York:

311975/6 (P 51). Aminodiole der Formel



worin R einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 C-Atomen, X S oder SO₂ und Y eine Acylaminogruppe (insbesondere die Dichloracetaminogruppe) bedeutet.

b) Andere Antibiotika

«Solco» Gesellschaft für chemische Laboratorien AG, Basel:

312434 (52). Verwendung von Dimethyl-dodecyl-(β-phenoxy-äthyl)-ammoniumbromid als Lösungsmittel für Tyrothricin.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

312439 (P 52). Salz aus Penicillin und Butylaminoäthyl-N-phenylurethan; schwerlöslich, Depotpräparat.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

313473 (P 52). Isonicotinylhydrazon des Streptomycins.

c) Andere Chemotherapeutika

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

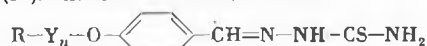
310649 (P 51). 2-Ialogen-4-aminoalkylamino-toluole; gegen Schistosomeninfektionen.

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

310984 (52). Einerseits von 2-Methyl-pyridin-4-carbonsäure und andererseits von einer aliphatischen, alizyklischen aromatischen oder heterozyklischen Carbonsäure abgeleitete N₁,N₂-Diacyl-hydrazine; Tuberkulosemittel.

Haco Gesellschaft AG, Gmülden:

312433 (52). Thiosemicarbazone der Formel



R = Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest;

n = eine ganze Zahl;

Y = -O-CH₂-CH₂-, gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy-methyl substituiert.

4. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

a) Autonomes Nervensystem

Curta & Co. GmbH, Frankfurt am Main-Fechenheim:

310979 (52). Doppelsalz aus Adrenalin und Sparteinsulfat; ergibt haltbare, neutrale Lösungen.

Casella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main-Fechenheim:

311410 (P 51). Salze aus Gentisinsäure und am Stickstoff basisch substituierten Phenothiazinen; Antihistaminika.

Dott. E. Zambelletti S.p.A., Milano:

311411 (53). Xanthen-9-carbonsäure-diäthylaminoäthylester-methobromid; Parasympathikolytikum. Aus dem Natriumsalz der Xanthen-9-carbonsäure und Methyl-diäthyl-(β-chlor-äthyl)-ammoniumbromid.

May & Baker Ltd., Dagenham:

311414 (P 50). Pentamethylen-bis-N-(N-methyl-pyrrolidinium)-bitartrat; Ganglienblocker.

The Wellcome Foundation Ltd., London:

311978 (P 51). 3-Pyrrolidino-1-pyridyl-(2')-1-phenylpropen-(1) und seine in p-Stellung des Phenylrests halogenierten Derivate; Antihistaminika. Dehydratisierung der entsprechenden 1-Oxy-propen.

Sterling Drug Inc., New York:

311979 (P 51). Von 2-Carbalkoxy-5-amino-phenoxyalkyl-aminen abgeleitete quaternäre Ammoniumsalze. Ganglienblocker.

Troponwerke Dinklage & Co., Köln-Mülheim:

312793 (P 49). 1-(3',4'-Dioxy-phenyl)-2-(α-methyl-β-phenyl-propylamino)-1-oxo-propan; bronchospasmolytisch wirksam. Man kondensiert 3,4-Dibenzoyloxy-α-halogenpropiofenon mit 1-Phenyl-3-amino-butan und entbenzyliert durch katalytische Hydrierung.

b) Spasmolytika, Analgetika, Hypnotika usw.

Ciba A.G., Basel

310245 (52). 6-Dimethylamino-2-phenyl-pyridazon-3; antipyretisch und analgetisch wirksam. Aus 2-Phenylpyridazon-3 mit einem reaktionsfähigen Substituenten in 6-Stellung und Dimethylamin.

313054 (52). 3-Phenyl-3-pyridyl-(2')-2-oxo-pyrrolidin; antikonvulsiv wirksam. Reduktion der entsprechenden 5-Thioketo-Verbindung.

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

310985 (52). 2-Thioketo-3,3-dialkyl- bzw. -dialkanyl-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-pyridine; tiefe, kurz dauernde Schlafwirkung. Man behandelt α,α-Dialkyl- bzw. -Dialkanylacetacetoneitrile mit Ameisensäureestern, führt die erhaltenen γ-Oxymethylenverbindungen mit Ammoniak in die entsprechenden Aminomethylenverbindungen über, zyklisiert alkalisch und läßt Schwefelwasserstoff oder Sulfide einwirken.

312563 (52). 2,17-Dimethyl-3-oxy-morphinan; Hustenlinderungsmittel ohne analgetische Wirkung. Man setzt 3-Oxy-N-methyl-morphinan mit Formaldehyd und einem sekundären aliphatischen Amin um (MANNICH-Reaktion) und hydriert das gebildete 2-Dialkylaminomethyl-3-oxy-N-methyl-morphinan katalytisch.

American Cyanamid Company, New York:

311406 (P 51). 1-Carbobenzoxy-4-carbamyl-piperazin; wirkt antikonvulsiv. Umsetzung von 1-Carbobenzoxy-piperazin mit Cyansäure.

Casella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main-Fechenheim:

311409 (P 51). Gentisinsäures Chinin; Analgetikum und Antipyretikum.

Dr. A. Wander AG, Bern:

311412 (53). N-substituierte α-Amino-phenylessigsäureester; Spasmolytika. Man bromiert Phenylacetylchlorid, verestert das erhaltene α-Brom-phenylacetylchlorid und läßt auf den Ester ein Amin (insbesondere Diäthylamino-äthylamin) einwirken.

Donau-Pharmazie GmbH, Linz/Donau:

311983 (P 50). Alkyläther des 2-Mercapto-benzimidazol-1,3-dimethylols; wirken auf das Zentralnervensystem, günstige Löslichkeit.

313471 (P 50). Ester aus 2-Mercapto-benzimidazol-dimethylol und aliphatischen Carbonsäuren mit mehr als 2 C-Atomen oder Homologen der Benzoesäure; beeinflussen das zentrale Nervensystem, außerdem bakterio-statische Wirkung.

5. Auf die Kreislauforgane wirkende Mittel

Ciba AG, Basel:

310978 (52). Reserpin-hydrochlorid.

Sandoz AG, Basel:

311413 (53). 1-Alkyl-4-acylamino-piperidine, deren Acylrest von Nicotinsäure oder in p-Stellung gegebenenfalls durch eine Nitro-, Alkyl-, Alkylamino-, Alkoxy-, Alkoxyalkylaminogruppe oder Halogen substituiert ist; Herzmittel.

6. Verschiedenes

International Minerals & Chemical Corporation, Chicago:

310362 (P 51) Glycoeyamin. Man erhitzt Chloressigsäure mit Ammoniak und Kohlendioxid und läßt auf das Reaktionsprodukt in Gegenwart von Hydroxytionen Cyanamid einwirken.

Ciba AG, Basel:

310363 (52). S-Benzoyl-pantethein; beeinflußt den Zellstoffwechsel, Baustein des Coenzym A. Aus N-Pantothensäure-äthylamin und Thiobenzoesäure.

311977 (52). N-Methyl-trimethyl-colchicinsäure-dimethylamid; Cholechicinwirkung. Aus N-Methyl-trimethylcolchicinsäure und Dimethylamin.

Merck & Co., Inc., Rahway:

310646 (P 51). 3-(p-Oxy-phenyl)-6-carboxy-1,6-dimethyl-cyclohexan; östrogen wirksam. Man führt 3-(p-Alkoxy-phenyl)-6-methyl-6-cyano-cyclohexen-2-on-1 mit einem Methylmagnesiumhalogenid in das entsprechende 1-Methyl-1-oxy-Derivat über, spaltet Wasser ab, hydriert das gebildete 3-(p-Alkoxy-phenyl)-1,6-dimethyl-6-cyano-cyclohexadien-1,3 und hydrolysiert.

Curta & Co. GmbH, Frankfurt am Main-Fechenheim:

310980 (52). Komplexsalz aus glyzerinphosphorsaurem Calcium und Sparteinsulfat; Behandlung von Varizen.

AG vormals B. Siegfried, Zofingen:

311982 (52). Hydroxymethylphosphinigsäures Calcium. Einwirkung von Formaldehyd auf unterphosphorige Säure in wässriger Lösung und Neutralisation mit Calciumcarbonat.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

312437 (P 51). Salz aus Theophyllin und β-(o-Methoxy-phenyl)-isopropyl-methylamin; verstärkte bronchodilatatorische Wirkung.

W. HEMMELER

Untersuchung der physikalischen Reifung von Bromsilbergelatineemulsionen in einfachen Systemen

Von PD Dr. H. AMMANN-BRASS

Laboratorium für photographisch-chemische Industrie, Fribourg

*Herrn Prof. Dr.-Ing. E. h. Dr. John Eggert, meinem hochverehrten Lehrer
und Freund, dem verdienten Förderer der wissenschaftlichen Photographie,
zur Vollendung seines 65. Lebensjahres gewidmet*

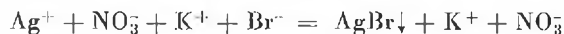
Inhaltsübersicht

- I. *Bildung und Eigenschaften der Silberhalogenide*
 1. Bildung. 2. Löslichkeit. 3. Verteilungszustand. 4. Reifung
- II. *Methoden zur Herstellung von Bromsilbersolen bzw. -suspensionen*
 1. Herstellung in Abwesenheit von Schutzkolloiden.
 2. Herstellung in Gegenwart von Schutzkolloiden.
 3. Stabilitätsmaximum von AgBr-Solen ohne oder mit Gelatine
- III. *Photographische Emulsionen*
 - A. Konventionelle Herstellungsmethoden
 1. Emulsionsprozeß. 2. Beeinflussung der Eigenschaften. 3. Halogenidüberschuß. 4. Diskussion der gebräuchlichen Emulsionsverfahren
 - B. Neue Wege in der photographischen Emulsionstechnik
 1. Getrennte Fällung und Reifung. 1.1. Fällung. Vorschrift zur Herstellung der Grundemulsion A. 1.2. Physikalische Reifung. - 2. Ausführung und Ergebnis von Reifversuchen. 2.1. Einfluß der Bromionenkonzentration auf die physikalische Reifung der *Grundemulsion A*. 2.1.1. Nephelometrische Prüfung. 2.1.2. Elektronenmikroskopische Prüfung. 2.1.3. Sensitometrische Prüfung. 2.2. Einfluß der Bromionenkonzentration auf die physikalische Reifung der *Grundemulsion B*. Herstellung der Grundemulsion B. 2.2.1. Nephelometrische Prüfung. 2.2.2. Lichtmikroskopische Prüfung. 2.3. Einfluß der Bromionenkonzentration auf die physikalische Reifung der *Grundemulsion C*
 - C. Schlußbemerkungen

I. Bildung und Eigenschaften der Silberhalogenide

1. Bildung

Wird eine Lösung von Silbernitrat in Wasser mit einer solchen eines Alkalihalogenides, z. B. Kaliumbromid, gemischt, so läßt sich unschwer die augenblicklich eintretende Bildung von Bromsilber erkennen. Die jedem Chemiker geläufige Reaktionsgleichung



veranschaulicht die doppelte Umsetzung, in deren Verlauf - von klaren, farblosen Salzlösungen ausgehend - ein *heterogenes* System entsteht. Dient zur Fällung an Stelle von Kaliumbromid ein Alkalichlorid bzw. -jodid, so bildet sich in analoger Weise das entsprechende Silber-salz.

2. Löslichkeit

Über die Löslichkeit der Silberhalogenide (AgX) in Wasser orientiert Tab. 1.

Tab. 1. Löslichkeit von AgCl, AgBr und AgJ in Wasser bei Zimmer-Temperatur¹

| | Löslichkeit (Mol/Liter) | Löslichkeits- produkt |
|------|----------------------------|--------------------------|
| AgCl | $105 \cdot 10^{-7}$ | $1,1 \cdot 10^{-10}$ |
| AgBr | $6,3 \cdot 10^{-7}$ | $4,0 \cdot 10^{-13}$ |
| AgJ | $0,10 \cdot 10^{-7}$ | $1,0 \cdot 10^{-16}$ |

Die Löslichkeit der Silberhalogenide ist stark temperaturabhängig. Auf Grund der aus dem Tabellenwerk von LANDOLT-BÖRNSTEIN² entnommenen Zahlenwerte ergibt sich für *Chlorsilber* nachstehender Zusammenhang:

Tab. 2. Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von AgCl in Wasser

| Temperatur (°C) | Löslichkeit (Mol/Liter) | Temperatur (°C) | Löslichkeit (Mol/Liter) |
|--------------------|----------------------------|--------------------|----------------------------|
| 1,55 | $39 \cdot 10^{-7}$ | 25,9 | $135 \cdot 10^{-7}$ |
| 4,7 | $46 \cdot 10^{-7}$ | 34,1 | $191 \cdot 10^{-7}$ |
| 10 | $62 \cdot 10^{-7}$ | 50 | $364 \cdot 10^{-7}$ |
| 20 | $107 \cdot 10^{-7}$ | 100 | $1500 \cdot 10^{-7}$ |

¹ I.M.KOLTHOFF und E.B.SANDELL, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Third Edition, The Macmillan Comp., New York 1952, S. 58.

² LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-chemische Tabellen*, HWI/632.

Auch für Brom- und Jodsilber besteht eine stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Während reines Wasser von Zimmertemperatur $6,3 \cdot 10^{-7}$ Mol AgBr im Liter löst, erhöht sich die Löslichkeit bei 100°C auf $197 \cdot 10^{-7}$. Die Konzentrationszunahme der gesättigten Lösung beträgt in dem angegebenen Temperaturintervall rund das 30fache.

S. E. SHEPPARD, A. BALLARD und A. MOYSE³ haben die Löslichkeit von Bromsilber in Gegenwart von überschüssigem KBr bei 50°C gemessen. Sie finden für steigende (sehr) kleine Bromidüberschüsse zunächst die nach dem Massenwirkungsgesetz von GULDBERG und WAAGE zu erwartende Abnahme. Bei weiter steigendem KBr-Überschuß erreicht die Löslichkeit dann ein Minimum, um bei noch größeren Überschüssen wieder zuzunehmen. Die Erscheinung wird auf die Bildung von komplexen Ionen, wie $[\text{AgBr}_3]^{2-}$ und $[\text{AgBr}_5]^{4-}$ zurückgeführt⁴ und hängt auch mit der Abnahme der Ionenaktivitäten bei wachsender Ionenstärke zusammen. Das Minimum liegt nach den Angaben der genannten Kodak-Forscher bei einer Überschußkonzentration zwischen 10^{-1} und 10^{-3} Mol KBr/Liter. Abb. 1 veranschaulicht die Abhängigkeit der AgBr-Löslichkeit vom Bromidüberschuß. Die Meßwerte in der Abbildung sind dem Diagramm von SHEPPARD und Mitarbeitern entnommen⁵.

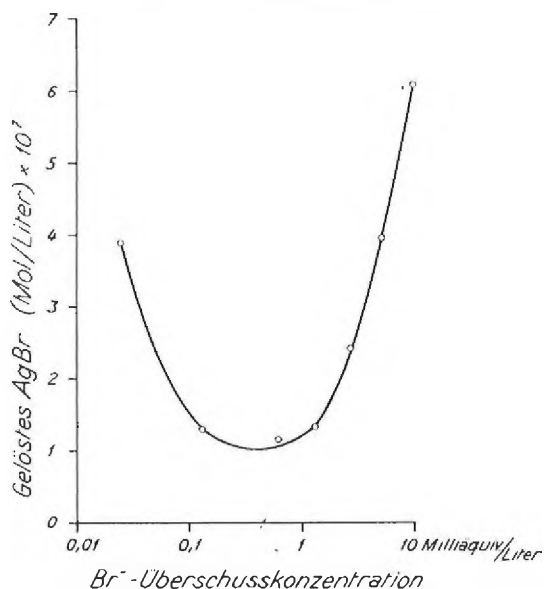


Abb. 1. Löslichkeit von AgBr in wässrigen KBr-Lösungen bei 50°C

Die Löslichkeit von AgBr in Gegenwart überschüssigen Bromides der Konzentration von etwa 0,05 Mol/Liter erreicht bei 25°C nach T. H. JAMES und G. C. HIGGINS⁶ den gleichen Wert, den Bromsilber in reinem Wasser aufweist.

³ C. E. K. MEES, *The Theory of the Photographic Process*, Revised Edition, The Macmillan Comp., New York 1954, S. 6.

⁴ H. CHATEAU und J. POURADIER, *Sci. Ind. phot.* [2] 23 (1952) 225.

⁵ C. E. K. MEES, *The Theory of the Photographic Process*, Revised Edition, 1954, S. 7.

Auch die Lage des Löslichkeitsminimums ist temperaturabhängig. Nach Angaben von J. POURADIER⁷ gilt folgende Beziehung zwischen Temperatur und Bromidüberschußkonzentration:

Tab. 3

| Temperatur ($^\circ\text{C}$) | KBr-Überschußkonzentration |
|---------------------------------|--------------------------------|
| 20 | $7,78 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter |
| 30 | $9,88 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter |
| 40 | $12,5 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter |
| 50 | $15,6 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter |
| 60 | $18,1 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter |
| 70 | $21,8 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter |

3. Verteilungszustand

Je nach Wahl der Versuchsbedingungen entsteht das Silberhalogenid (AgX) entweder in feindisperser (kolloidaler) Verteilung oder aber als flockiges oder pulvriges, von der gelösten Phase durch Filtrieren quantitativ abtrennbares Präzipitat. Niedrige AgX-Konzentration, sehr kleiner Halogenidüberschuß sowie tiefe Temperatur begünstigen die kolloidale Verteilung. Dagegen fällt das Halogensilber bei Anwendung konzentrierter Ausgangslösungen, in völliger Abwesenheit oder in Gegenwart großer Halogenidüberschüsse und bei hoher Temperatur zunächst flockig aus. Der Niederschlag wird allmählich grobdispers. Neben diesen beiden extremen Formen der Verteilung sind auch alle Übergänge bekannt. Während die analytische Chemie vor allem an der grobkörnigen Form des Halogensilbers interessiert ist (quantitative Trennungsmethoden), wendet die photographisch-chemische Industrie ihre Aufmerksamkeit den Verfahren zur Herstellung fein- und mitteldisperser Silberhalogenidsysteme zu.

4. Reifung

Frisch gefällte Niederschläge von Halogensilber sind einem Alterungsprozeß unterworfen. Er ist an der mehr oder weniger raschen Änderung des Verteilungszustandes zu erkennen. Das Halogensilber wird infolge des durch Koagulation und (oder) OSTWALD-Reifung zustande kommenden Teilchenwachstums zusehends größer⁸. Der Alterungsprozeß wird als *physikalische Reifung* bezeichnet. Ihre Geschwindigkeit nimmt zu mit Erhöhung der Temperatur und – nach Überschreiten eines Stabilitätsmaximums (vgl. S. 176) – mit wachsender Konzentration der Überschußkomponente. Die Reifung wird in Gegenwart von Schutzkolloiden gehemmt.

⁶ T. H. JAMES und G. C. HIGGINS, *Fundamentals of Photographic Theory*, John Wiley & Sons Inc., New York 1948, S. 23.

⁷ J. POURADIER, private Mitteilung.

⁸ a) B. JIRGENSONS und M. STRAUMANIS, *Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie*, J. F. Bergmann, München 1949, S. 196. – b) A. LOTTERMOSER und C. KALAUCH, *Kolloidchemie*, dritte Auflage, Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1954, S. 15 und 188.

II. Methoden zur Herstellung von Bromsilbersolen

1. Herstellung in Abwesenheit von Schutzkolloiden

Die Bildung kolloidalen Halogensilbers setzt das Vorhandensein günstiger Temperatur- und Konzentrationsbedingungen in der Entstehungsphase voraus.

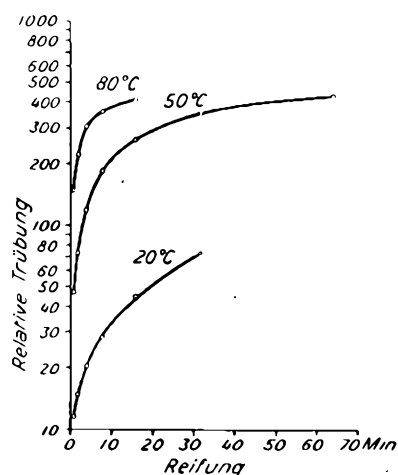


Abb. 2. Reifung von schutzkolloidfreien AgBr-Solen bei 20°C, 50°C und 80°C. [AgBr] 13,3 Milliäquiv./Liter, [Br⁻-Überschuß] 34 Milliäquiv./Liter, Abszisse: Reifdauer in Minuten, Ordinate: Relative Trübung (Log.)

Es ist seit langem bekannt, daß Silberjodid unter sonst vergleichbaren Voraussetzungen viel stabilere Sole bildet als das Bromsilber. Chlorsilbersole zeigen eine geringere Beständigkeit. Silberrhodanid, welches in der photographischen Emulsionstechnik neuerdings eine wichtige Rolle spielt, verhält sich in dieser Hinsicht noch ungünstiger⁹. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich im wesentlichen auf die Ergebnisse von Untersuchungen an Bromsilbersystemen.

Die Herstellung von AgBr-Solen sehr niedriger Konzentration bereitet keine Schwierigkeiten, sofern an die Stabilität des kolloidalen Zustandes keine zu hohen Anforderungen gestellt werden. Handelt es sich jedoch darum, Sole höherer Konzentration von relativ guter Beständigkeit zu erzeugen, so erscheint die Aufgabestellung unter einem völlig neuen Aspekt.

Bromsilbersole mit einem Gehalt der dispersen Phase von etwa 0,05 Mol/Liter lassen schon nach ihrer Entstehung eine verhältnismäßig rasch einsetzende Teilchenvergrößerung erkennen, die durch Trübungsmessung quantitativ verfolgt werden kann. In stark gealterten Suspensionen tritt allmählich Sedimentation des Bromsilbers und damit Entmischung ein.

Abb. 2 zeigt die Trübungszunahme schutzkolloidfreier Bromsilbersuspensionen während der Reifung bei verschiedenen Temperaturen. Die AgBr-Konzentration in den untersuchten Systemen beträgt in allen Fällen 13,3 Milliäquiv./Liter, die Bromidüberschußkonzentration 34 Milliäquiv./Liter und die Fällungs- und Reif-

⁹ A. BASINSKI, *Kolloid-Beih.* 36 (1932) 282.

temperatur 20°C, 50°C bzw. 80°C. Das Diagramm veranschaulicht den Einfluß von Temperatur und Reifdauer auf das Teilchenwachstum. (Die entnommenen Suspensionsproben wurden zur Trübungsmessung 30-fach verdünnt.)

2. Herstellung in Gegenwart von Schutzkolloiden

Sole bzw. Suspensionen von mittlerer bis hoher AgBr-Konzentration lassen sich nur unter Anwendung eines Kunstgriffes herstellen. Die Ausflockung von Halogensilber wird schon in Gegenwart verhältnismäßig geringer Mengen von Gelatine verhindert bzw. verzögert. Die Gelatine, welche hinsichtlich ihrer Schutzkolloideigenschaften alle bis heute bekannten natürlichen und synthetischen Stoffe bei weitem übertrifft, liegt in gelöster Form vor. Die Bildung der Halogensilbergelatinesuspensionen (die Fachsprache bedient sich des Ausdruckes «Emulsionen») erfolgt daher in der Regel bei Temperaturen von 30°C (besser 40°C) und darüber. Unter günstigen Voraussetzungen lassen sich auf diese Weise in einer 4-prozentigen Gelatinelösung 0,8 Mol AgBr im Liter und mehr fein dispergieren¹⁰.

3. Stabilitätsmaximum von AgBr-Solen bzw. Suspensionen ohne oder mit Gelatine

Eine Reihe von Forschern hat sich um die Untersuchung von schutzkolloidfreien Halogensilbersolen verdient gemacht. Es sei hier auf eine Publikation aus dem Jahre 1932 von A. BASINSKI über die Stabilität der negativen und positiven Halogen- und Rhodansilbersole verwiesen.

A. BASINSKI¹¹ orientiert über die Konzentration der Überschusskomponente in Halogensilbersolen, deren Stabilität den Maximalwert erreicht (Tab. 4).

Tab. 4. Vergleich der Optimalkonzentrationen der überschüssigen Elektrolyte, bei denen die Maxima der Stabilitäten auftreten (Konzentration der AgX-Sole 20 Millimol/Liter)

| | Negative AgX-Sole | | |
|---|-------------------|---------|-----------|
| | - AgCl | - AgBr | - AgJ |
| Konzentration des Halogenidüberschusses in Millimol/Liter | 10 | 1 bis 2 | 0,2 bis 1 |
| | Positive AgX-Sole | | |
| | + AgCl | + AgBr | + AgJ |
| Konzentration des AgNO ₃ -Überschusses in Millimol/Liter | 5 | 2 | 1 bis 2 |

Besonderes Interesse gebührt den in den letzten Jahren von B. TEŽAK und seinen Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen der Fällungs- und Koagulations-

¹⁰ P. DEMERS, a) *Canad. J. Res. A* 25 (1947) 235. – b) *Sci. Ind. phot.* [2] 23 (1952) 2.

¹¹ A. BASINSKI, *Kolloid-Beih.* 36 (1932) 294.

erscheinungen bei Silberhalogeniden, über welche E. MATIJEVIĆ¹² in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet hat. Diese Forscher liefern wertvolles Tatsachenmaterial zur Frage der Stabilisierung der Sole, sowie deren Koagulation durch Fremdelektrolyte. Die Arbeiten vermitteln ein abgerundetes Bild unserer Kenntnisse solcher Systeme.

Frühere Untersuchungen über die Stabilität von AgX-Solen beziehen sich auf schutzkolloidfreie Systeme mit niedriger Konzentration der dispersen Phase. Wie liegen nun die Verhältnisse, wenn die Untersuchungen auf Systeme beliebiger AgX-Konzentration ausgedehnt werden, welche zudem ein Schutzkolloid, wie z. B. Gelatine, zur Verhinderung der Ausflockung von AgX enthalten? Angeregt durch die Arbeiten BASINSKI, wurden zur Beantwortung dieser Frage im Laboratorium des Verfassers Suspensionen durch rasche Mischung der wässrigen Ausgangslösungen von AgNO₃ und KBr in Abwesenheit bzw. in Gegenwart von Gelatine hergestellt und bei der angegebenen Temperatur digeriert. Das während der Reifung stattfindende «Korn»-Wachstum wurde durch Messung der Trübungsänderung an Emulsionsproben verfolgt. Es interessiert vor allem, ob und wie die Lage des Stabilitätsmaximums von der AgBr-Konzentration abhängt.

Über Konzentrationsverhältnisse und Temperatur der den Diagrammen zugrunde liegenden Versuchsreihen gibt Tab. 5 Aufschluß.

Tab. 5

| | AgBr Milliäquiv./L | Br-Überschuß Milliäquiv./L | Gelatine % | Temperatur °C |
|--------|-----------------------|-------------------------------|---------------|------------------|
| Abb. 3 | 2,5 | variiert | 0 | Zimmertemp. |
| Abb. 4 | 1,3 | variiert | 0,13 | 77 |
| Abb. 5 | 13,3 | variiert | 0,5 | 77 |
| Abb. 6 | 133 | variiert | 1,0 | 77 |

Die zum Teil umgerechneten Trübungswerte in den Abbildungen beziehen sich durchwegs auf 0,45 Milliäquiv. AgBr im Liter der Meßlösung (entsprechend der 30fachen Verdünnung einer Prüfemulsion mit 13,3 Milliäquiv. AgBr im Liter).

Trotz beträchtlicher Unterschiede in der AgBr-Konzentration der Prüfemulsionen (1,3 bis 133 Milliäquiv./Liter) neben weiteren Variablen bei der Herstellung der AgBr-Sole (Gelatinekonzentration zwischen 0 und 1%; Temperatur etwa 20° bzw. 77°C) zeigen die Diagramme der Abb. 3 bis 6 eindeutig, daß die Trübungszunahme während der Reifung bei einer Bromidüberschußkonzentration von etwa 1 Milliäquiv./Liter am geringsten ist.

Nach diesem Befund ist die Lage des Reifungsminimums, das wir besser als Stabilitätsmaximum bezeichnen, nahezu oder völlig unabhängig von der Konzentration

des AgBr. Ebenso ist offenbar auch der Einfluß des Gelatinegehaltes und der Temperatur auf die Lage des Stabilitätsmaximums von AgBr-Solen nur geringfügig. Es ist daran zu erinnern, daß Abb. 1 auch für die Löslichkeit ein Minimum bei einer Bromidüberschußkonzentration zwischen 0,1 und 1 Milliäquiv./Liter anzeigt! Die recht gute Übereinstimmung der Überschussoptima für das Löslichkeitsminimum von AgBr und für das Stabilitätsmaximum dessen Sole legt nahe, daß diese beiden Größen in einem ursächlichen Zusammenhang stehen. Die Arbeitshypothese, wonach das Stabilitätsmaximum in AgBr-Solen mit dem Löslichkeitsminimum des Bromsilbers zusammenfällt, hat sich bei der Übertragung dieser Erkenntnis auf die Praxis der Photoemulsionsherstellung als äußerst fruchtbar erwiesen.

Wie bereits BASINSKI experimentell nachwies, sind die Stabilitätsmaxima für AgCl und AgJ von demjenigen des AgBr verschieden. Es darf jedoch auch in diesem Fall erwartet werden, daß die AgX-Konzentration ohne nennenswerten Einfluß auf die Lage der Maximas ist.

III. Photographische Emulsionen

C. E. K. MEES¹³ kennzeichnet in der ersten Auflage seines Standardwerkes die Herstellung lichtempfindlicher Emulsionen als "an art belonging to the practice rather than the theory of photography". Diese Charakterisierung ist um so treffender, als die Fortschritte in der Emulsionstechnik wohl bis in die dreißiger Jahre dieses Jahrhunderts vorwiegend auf die Erfahrungen empirischer Arbeitsmethoden abstellten. Auch heute noch verrät der Aufbau vieler Rezepte, wie groß der Einfluß rein praktischer Denkweise in der inzwischen zu hoher Blüte entwickelten photographisch-chemischen Industrie geblieben ist. Abgesehen von einer verhältnismäßig bescheidenen Zahl von Publikationen älteren Datums ist die technologisch orientierte Fachliteratur wenig umfangreich.

A. Konventionelle Herstellungsmethoden

1. Emulsionsprozeß

Die Bereitung der photographischen Emulsion verläuft in vier Stufen:

1. die «Fällung» (Bildung von AgX),
2. die physikalische Reifung (gewöhnlich «erste Reifung» genannt),
3. das Waschen,
4. die Nachreifung (auch als chemische Reifung bezeichnet).

In der ersten Stufe («Fällung») entsteht das Halogensilber in Gegenwart von Gelatine. Sein Verteilungszustand hängt – wie schon angedeutet wurde – in weitem Maße von den Arbeitsbedingungen ab. Die «Fäl-

¹² E. MATIJEVIĆ, *Chimia* 9 (1955) 287–98.

¹³ C. E. K. MEES, *The Theory of the Photographic Process*, The Macmillan Comp., New York 1942, S. 3.

lung» ist beendet, wenn alles AgNO_3 zugesetzt und damit die Neubildung von AgX abgeschlossen ist.

Die zweite Stufe, die physikalische Reifung, schließt sich bei sehr kurzer Mischdauer unmittelbar der ersten an. Bei längerer Mischdauer laufen Fällungs- und Reifvorgänge nebeneinander ab. In Gegenwart überschüssiger Halogenide wachsen dank der Wärmeeinwirkung (die Reifung findet bei Temperaturen zwischen 30°C und 80°C statt) die anfänglich kleinen Körner. Dabei nimmt die Lichtempfindlichkeit der Emulsion zu. Das Teilchenwachstum ist auch mit einer Verschiebung der Korngrößenverteilung verbunden, deren enger Zusammenhang mit den photographischen Eigenschaften feststeht¹⁴.

Die dritte Stufe dient dazu, die Emulsion von allen wasserlöslichen Salzen (Nitraten und überschüssiges KBr) zu befreien, während in der vierten Stufe (Nachreifung) – wiederum durch eine entsprechend dosierte Wärmeeinwirkung – das Bromsilber mit der Gelatine bzw. deren Begleitsubstanzen chemische Spurenreaktionen eingeht, welche zur Entstehung der Empfindlichkeitszentren an der Kornoberfläche führen (Ag , Ag_2S).

Die nachstehenden Ausführungen befassen sich nur mit der Fällung und der physikalischen Reifung; denn diese Vorgänge sind gemeinsam verantwortlich für die in der Emulsion herrschenden Korngrößenverhältnisse.

2. Beeinflussung der Eigenschaften

Für die Beeinflussung während der Herstellung sind vier Faktoren ausschlaggebend:

1. Art und Menge der für die AgX -Bildung verwendeten – chemisch eindeutig definierbaren – Ausgangsstoffe wie Salze, eventuell Basen (z. B. NH_3) und Säuren.
2. Art und Menge der Gelatine.
3. Verfahrenstechnik (Festlegung der zeitlichen Mischfolge und Reifung, Temperatur).
4. Art und Menge von Fremdstoffen, welche gewichtsmäßig nur unwesentlich am Aufbau des AgX -Kornes beteiligt sind, jedoch dessen Eigenschaften spezifisch ändern. Als Beispiele hierfür seien genannt: optische Sensibilisatoren (Farbstoffe), chemisch Sensibilisatoren (Schwefelsensibilisatoren, Edelmetallsalze) und Stabilisatoren (meist organische Verbindungen, deren Aufgabe darin besteht, die photographischen Eigenschaften der Emulsion auch während einer längeren Lagerdauer konstant zu halten).

Die Rezeptgestaltung kennt keine starren Regeln, die eine sichere Voraussage des Ergebnisses auf Grund rein theoretischer oder praktischer Überlegungen gestatten. Dagegen sind dem Emulsionär seit den ersten Anfängen

¹⁴ W. MELDINGER, in A. HAY, *Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie*, Bd. 5, J. Springer, Wien 1932, S. 37.

der Trockenplattenherstellung eine Anzahl von «Faustregeln» richtungsweisend, denen zufolge

langsame Mischung, kleine Gelatinekonzentration, großer Halogenidüberschuß und hohe Temperatur die Entstehung grobkörniger, hochempfindlicher Emulsionen mit geringem Kontrast, dagegen

rasche Mischung, hohe Gelatinekonzentration, kleiner Halogenidüberschuß und niedere (jedoch über dem Gelatineschmelzpunkt liegende) Temperatur die Bildung feinkörniger, wenig empfindlicher und kontrastreich arbeitender Emulsionen begünstigen.

Lange Zeit brachte die Wahl der Gelatine sehr viel Unsicherheit mit sich, da zunächst keine ausreichenden Prüfverfahren zur Charakterisierung dieses technisch wichtigen Schutzkolloides bekannt waren. Diese Unsicherheit war Ursache mancher Fehlresultate. Erst die von A. STEIGMANN¹⁵ eingeführten Gelatinetestmethoden gaben Anstoß zu einer Klassierung der Gelatinen auf Grund ihres Gehaltes an Reif- und Hemmkörpern, die sich in der Folgezeit als äußerst nützlich erwies. Im Jahre 1948 gab der Verfasser ein Verfahren zur Kennzeichnung photographischer Gelatine bekannt, welches, auf den Arbeiten STEIGMANN'S aufbauend, die Charakterisierung der Gelatine auf breiterer Basis weiterführte¹⁶.

3. Halogenidüberschuß

Photographische Emulsionen, welche für eine Entwicklung nach vorausgegangener Belichtung bestimmt sind, werden ohne Ausnahme in Gegenwart eines meist erheblichen Halogenidüberschusses «gefällt»¹⁷. Freie Silberionen würden die lichtempfindliche Schicht rettungslos verschleiern.

Wie schon an anderer Stelle erwähnt, beschleunigen die in der Praxis gebräuchlichen Überschüsse das Kornwachstum während der ersten Reifung, was richtigerweise auf ihre AgX -lösende Wirkung zurückgeführt wurde. Es ist bekannt, daß die Konzentration einer gesättigten Lösung unabhängig ist von der Menge des Bodenkörpers. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Löslichkeit des Silberhalogenides in einer photographischen Emulsion unabhängig vom AgX -Gehalt. Leider finden sich in der Fachliteratur sehr häufig Angaben über vorhandene Überschüsse, die sich auf die AgX -Menge in der Emulsion beziehen. Es ist für den Verlauf des Reifprozesses unwesentlich, ob der Halogenidüberschuß in einer Emulsion a oder b Mol % ausmacht, ausschlaggebend für die Reifgeschwindigkeit ist die Konzentration der in der Emulsion anwesenden, gelösten Komponenten, wobei auch Art und Konzentration der

¹⁵ A. STEIGMANN, *Sci. Ind. phot.* [2] 6 (1935) 1–3.

¹⁶ H. AMMANN-BRASS, *Kolloid-Z.* 110 (1948) 105, 161.

¹⁷ a) R. JAHR, in A. HAY, *Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie*, Bd. 4, S. 218. – b) C. E. K. MEES, *The Theory of the Photographic Process*, 1954, S. 6. – c) M. ABRIBAT, *Chimie physique des couches sensibles photographiques*, Presses universitaires de France, Paris 1954, S. 49.

vorhandenen Kationen und der Gehalt an Nitraten von Einfluß sein können. Daß die Reifung einer AgBr-Emulsion – zum mindesten innerhalb gewisser Grenzen – wohl von der Br⁻-Überschußkonzentration, aber nicht vom

AgBr-Gehalt abhängt, veranschaulichen die Abb. 3 bis 6, deren *Stabilitätsmaximum* (Trübungsminimum) trotz Änderung der AgBr-Konzentration im Verhältnis 1:100 unverändert bei 1 Milliäquivalent Br⁻-Überschuß liegt, wogegen nach der alten Bezeichnungweise der Bromidüberschuß in den drei angeführten Beispielen 75 Mol% bzw. 7,5 Mol% bzw. 0,75 Mol% beträgt!

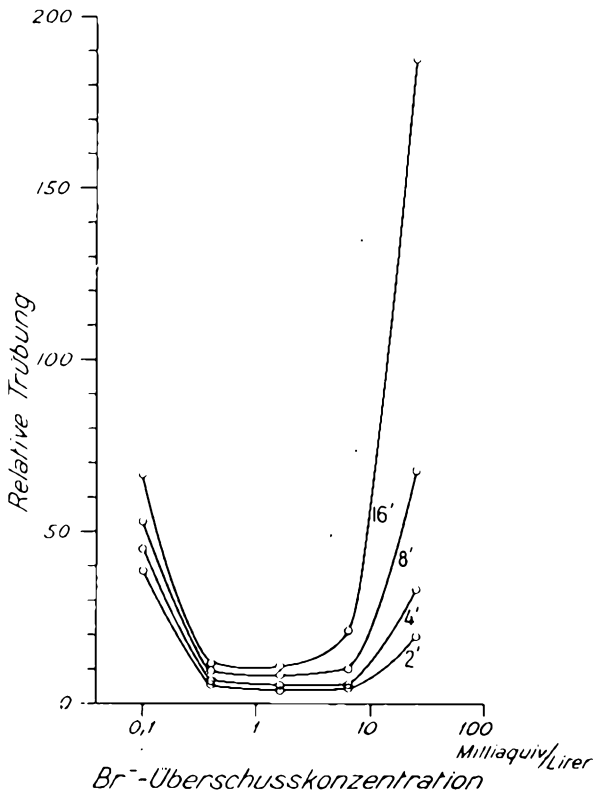


Abb.3. [AgBr] 2,5 Milliäquiv./Liter, ohne Gelatine, Reifung 2 bis 16 Minuten bei Zimmertemperatur

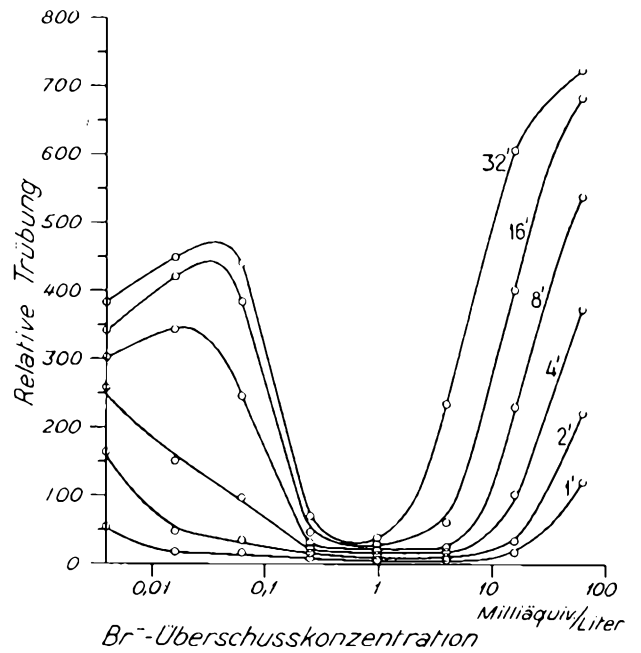


Abb.5. [AgBr] 13,3 Milliäquiv./Liter, Gelatine EK 60-4370, Konz. 0,5%, Reifung 1 bis 32 Minuten bei 77°C.

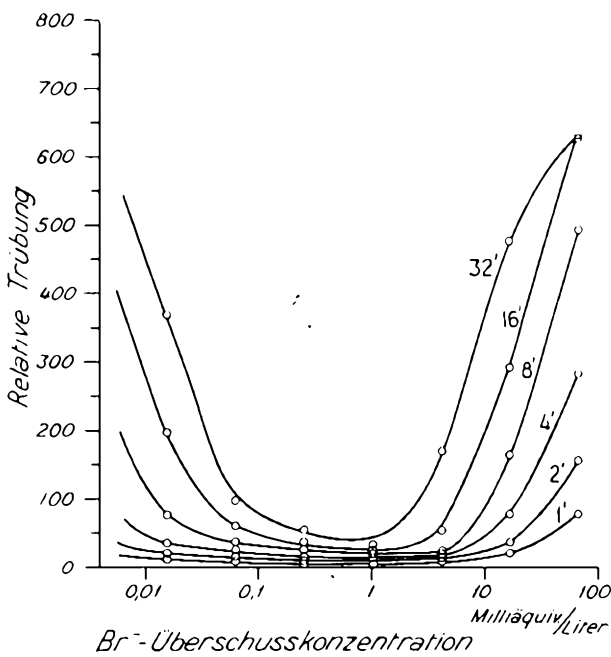


Abb.4. [AgBr] 1,33 Milliäquiv./Liter, Gelatine EK 60-4370, Konz. 0,13%, Reifung 1 bis 32 Minuten bei 77°C

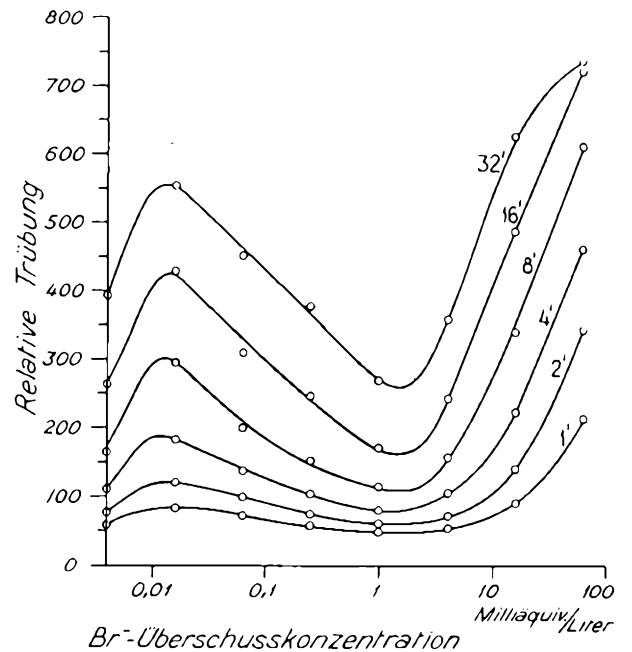


Abb.6. [AgBr] 133 Milliäquiv./Liter, Gelatine EK 60-4370, Konz. 1,0%, Reifung 1 bis 32 Minuten bei 77°C

Abb. 3 bis 6. Einfluß des Bromidüberschusses auf die Trübungszunahme während der Reifung

Aus diesen Überlegungen geht eindeutig hervor, daß für die «Steuerung» des Fällungs- und Reifprozesses in photographischen Emulsionen die *Halogenidüberschußkonzentration* genauestens beachtet werden muß.

4. Diskussion der gebräuchlichen Emulsionsverfahren

Für Vergleiche zwischen verschiedenartigen Emulsionsrezepten hat sich die graphische Darstellung bewährt¹⁸. Sie gestattet die während der Herstellung von Silberhalogenidgelatineemulsionen eintretenden Konzentrationsverschiebungen rasch zu überblicken. Unabhängig vom Verfasser hat auch H. SOCHER das gleiche Prinzip aufgegriffen und zur Anwendung empfohlen¹⁹.

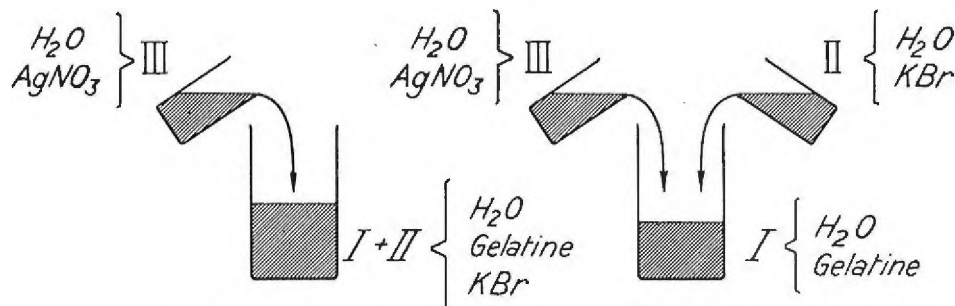


Abb. 7 und 8. Schematische Darstellung des Fällungsprozesses

Abb. 7. Einfacher Einlauf

Abb. 8. Doppelauf

Die Mehrzahl der in der photographischen Industrie ausgeführten Emulsionsverfahren* läßt das Halogensilber durch «Einlauf» einer wässrigen AgNO_3 -Lösung in eine warme, Wasser, Gelatine und Alkali- bzw. Ammoniumhalogenid enthaltende Lösung entstehen (Abb. 7). In der Regel dient zum Ansatz nur ein Bruchteil der insgesamt verwendeten Gelatinemenge, der Rest wird erst nach beendeter Silbernitratzugabe eingerührt.

Bei diesem Fällungsprinzip erfolgt die Bildung des AgX in einer sich ständig ändernden Umgebung^{19a}. Die extrem hohe Anfangskonzentration der Überschlußkomponente nimmt mit fortschreitender Fällung bis zu einem bestimmten Endwert ab. Je länger die Mischdauer, desto stärker macht sich der Einfluß des Halogenidüberschusses geltend und desto rascher erfolgt das Kornwachstum.

Der sogenannte *Doppelauf* (*double jet*) ist zwar durchaus nicht neu²⁰, hat sich jedoch erst verhältnismäßig spät in der Emulsionstechnik durchsetzen können.

* Von den viel komplizierteren Fällungsmethoden in manchen Photopapieremulsionen soll hier nicht die Rede sein.

¹⁸ H. AMMANN-BRASS, in J. W. MITCHELL, *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, Butterworth Scientific Publications Ltd., London 1951, S. 79.

¹⁹ H. SOCHER, *Einheitsformeln für Emulsionsrezepte als Hilfsmittel der Forschung*, Vortrag im Kolloquium des Photographischen Institutes der ETH, Zürich, Mai 1953 (nicht veröffentlicht).

^{19a} E. Klein, *Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa Leverkusen-München*, Bd. 1, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955, S. 30.

²⁰ a) A. STEIGMANN, *IX^e Congrès International de Photographie*, Paris 1935, S. 375. – b) P. GLAFKIDES, *Chimie Photographique*, Publications Paul Montel, Paris 1949, S. 213.

Dieses Prinzip bedient sich des *gleichzeitigen* Zulaufes von AgNO_3 und Alkalihalogenid in die im Mischgefäß enthaltene warme Gelatinelösung (Abb. 8). Auch hier ist während des Mischprozesses nur ein Teil der Gelatine zugegen.

Der «Doppelauf» hat den Vorteil, daß die Konzentration der Überschlußkomponente bis zur beendeten Fällung konstant gehalten werden kann. Halogensilber entsteht also, von Änderungen der Gelatine- und der Nitratkonzentration abgesehen, unter recht ähnlichen Voraussetzungen. Der Doppelauf wird heute mit Erfolg zur Herstellung höchstkonzentrierter Emulsionen, wie sie für kernphysikalische Untersuchungen benötigt

werden, herangezogen²¹. M. ABRIBAT²² weist auf die Fortschritte in der photographischen Emulsionstechnik hin, die dank Anwendung dieser Fällungsmethode erzielt worden sind.

B. Neue Wege in der photographischen Emulsionstechnik

1. Getrennte Fällung und Reifung

Die konventionellen Verfahren, welche die Herstellung mittel- bis hochempfindlicher photographischer Emulsionen zum Ziel haben, setzen in der Regel für die Bildung des Halogensilbers die Gegenwart von wenig Gelatine und zudem einen verhältnismäßig großen Halogenidüberschuß voraus, der die unmittelbar nach der AgX -Entstehung einsetzende physikalische Reifung beschleunigt. Diese verläuft im allgemeinen so rasch, daß die beiden Vorgänge sich zeitlich nicht auseinanderhalten lassen. Für die systematische Untersuchung der physikalischen Reifung sind daher *Entstehungs-* und *Wachstumsphase* durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen möglichst scharf voneinander zu trennen.

Nachstehend wird gezeigt, daß diese Aufgabe ohne Schwierigkeit durchführbar ist, wenn das Halogensilber unter den Bedingungen der *Minimallöslichkeit*, also der maximalen Stabilität, entsteht. Bildung und Reifung solcher Emulsionen erfolgen dann unter wesentlich einfacheren Voraussetzungen, als es bei Anwendung der konventionellen Arbeitsmethoden der Fall ist.

²¹ Siehe ¹⁰.

²² M. ABRIBAT, *Chimie physique des couches sensibles photographiques*, S. 61.

1.1. Fällung

Für die Fällungen war folgende Überlegung begleitend: Schutzkolloidfremde AgBr-Sole weisen bei etwa 1 Milliäquiv./Liter Br⁻-Überschuß ein Stabilitätsmaximum auf. Außerdem hängt der optimale Überschuß nur in geringem Maße von der Bromsilberkonzentration ab. «Maximale Stabilität» ist nun aber gleichbedeutend mit «minimalem Kornwachstum». Wenn die Neigung zur Bildung stabiler AgBr-Sole bereits ohne Schutzkolloid ein Maximum erreicht, muß erwartet werden, daß die Stabilität in Gegenwart von Gelatine, namentlich bei mittleren und hohen AgBr-Konzentrationen, noch beträchtlich verbessert wird. Von dieser Annahme ausgehend, wurden Bromsilbergelatineemulsionen mit einem *Endüberschuß von 1 bis 2 Milliäquiv. KBr/Liter* hergestellt. Als Schutzkolloid dienten gereinigte (völlig aktivschwefelfreie) Gelatine von Eastman-Kodak. Ihre Trübungscharakteristika wurden vor der Anwendung

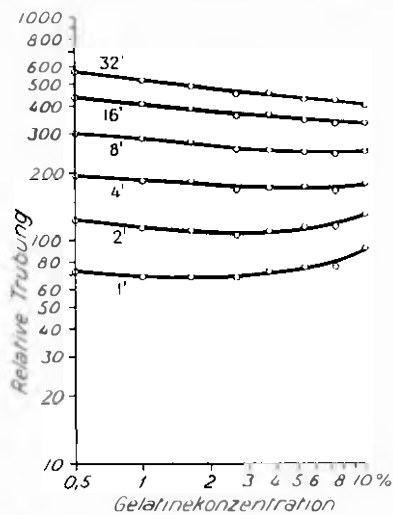


Abb. 9. Trübungsdiagramm der Gelatine Eastman-Kodak Nr. 60-6629 (gereinigte Schweinshautgelatine). Ordinate: Relative Trübung (Log.) Abszisse: Gelatinekonzentration (Log.)

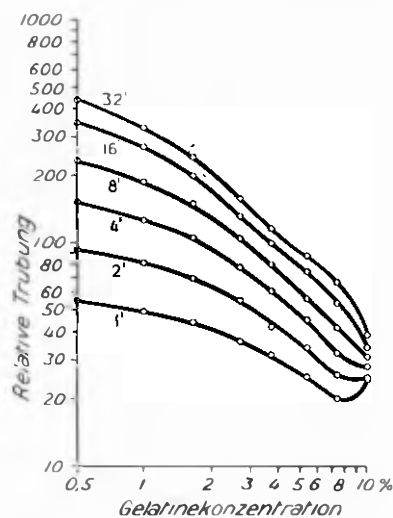


Abb. 10. Trübungsdiagramm der Gelatine Eastman-Kodak Nr. 60-4370 (gereinigte Kalbshautgelatine). Ordinate: Relative Trübung (Log.) Abszisse: Gelatinekonzentration (Log.)

wie üblich aufgenommen²³. Abb. 9 veranschaulicht den Typus einer ungehemmten Schweinshautgelatine (isoelektrischer Punkt 8,95). Abb. 10 kennzeichnet eine extrem gehemmte Kalbshautgelatine (isoelektrischer Punkt 4,70). Im zweiten Fall ist die Wirkung der reifungsverzögernden Hemmsubstanzen in der Gelatine am steilen Abfall der Kurven (in Richtung zunehmender Konzentrationen) zu erkennen. Die beiden Trübungsdiagramme geben über die *Schutzkolloideigenschaften* der Gelatine in AgX-Emulsionen erschöpfend Auskunft.

Eine einfache *Emulsionsvorschrift*, welche als Ausgangspunkt für die später beschriebenen Reifversuche diene, sei nachstehend angeführt:

| Grundemulsion A | Basizrezept für 1 Liter Emulsion | |
|---|--|-------|
| I. H ₂ O, dest. Gelatine EK 60-6629 1,00 n-KBr | 702 cm ³ 40 g 134,8 cm ³ | 40 °C |
| II. 1,00 n-AgNO ₃ | 133,3 cm ³ | 20 °C |

«Fällung». Das (kalte) AgNO₃ fließt durch einen Analysentrichter in 6 Sekunden in die im Wasserbad auf 40°C vorgewärmte Teillösung I. Ein automatisches Rührwerk gewährleistet die intensive Durchmischung der miteinander reagierenden Komponenten.

Die Erwärmung im Wasserbad (Temp. 40°C) wird bis 5 Minuten nach Mischbeginn fortgesetzt. Die auf diese Weise gefällten Emulsionen sind für die Reifversuche bereit.

Zusammensetzung der Grundemulsion A. Nach beendeter Fällung liegen folgende, rechnerisch ermittelte Endkonzentrationen vor:

- [AgBr] 133,3 Milliäquiv./Liter (entsprechend 25 g AgBr)
- [KBr (Überschuß)] 1,5 Milliäquiv./Liter
- [KNO₃] 133,3 Milliäquiv./Liter
- [Gelatine Nr. 60-6629] 4% G/V

Die Wahl einer gereinigten, aktivschwefelfreien Gelatine (vgl. oben) trägt zur weiteren Vereinfachung der beachteten Reifversuche bei.

Die Konzentration der freien Br⁻-Ionen wurde durch potentiometrische Messung am Schluß der Fällung kontrolliert. Es konnte an Stelle des theoretischen Überschusses von 1,5 Milliäquiv. nur ein solcher von 1 Milliäquiv./Liter nachgewiesen werden. Die gefundene Differenz wird damit erklärt, daß das feindisperse AgBr an seiner Oberfläche Bromionen adsorbiert, welche den Teilchen die stabilisierende (negative) Aufladung verleihen.

Die Br⁻-Konzentration ist nach beendeter Fällung nicht oder nur wenig höher, als sie gewöhnlich bei der Nachreifung gewaschener Emulsionen vorliegt.

²³ Siehe 16.

Die nach der gegebenen Vorschrift hergestellten Emulsionen sind durchsichtig. Dreihundertfach verdünnte Proben ergaben eine relative Trübung von 30 gegenüber 700 und mehr in (physikalisch) ausgereiften Emulsionen.

1.2. Physikalische Reifung

Das Kornwachstum in der Grundemulsion A ist unter den gewählten Fällungsbedingungen so gering, daß das System für eine kurze Zeitdauer von z. B. 5 bis 10 Minuten als praktisch *nichtreifend* bezeichnet werden darf. Es ist daher möglich, die Vorgänge der Fällung und Reifung mit der wünschenswerten Schärfe voneinander zu trennen.

Nach der vorgeschriebenen Fertigstellung der Grundemulsion A lassen sich die Reifbedingungen beliebig einstellen, z. B. eine Temperatur von 60°C und eine Br⁻-Überschußkonzentration von 1 Milliäquiv. (unverändert) oder 60 Milliäquiv./Liter.

Der Verlauf der physikalischen Reifung läßt sich mit Hilfe nephelometrischer, licht- bzw. elektronenmikroskopischer und sensitometrischer Methoden qualitativ und quantitativ verfolgen. Ganz besonders wertvoll erweist sich die nephelometrische Messung, vor allem zur Untersuchung ungereifter und wenig gereifter Systeme, bei denen die Anwendung der Lichtmikroskopie völlig versagt.

2. Ausführung und Ergebnis von Reifversuchen

2.1. Einfluß der Bromionenkonzentration auf die physikalische Reifung der Grundemulsion A

Die Grundemulsion A wurde in drei gleiche Teile geteilt (A 1, A 2, A 3) und hierauf unter verschiedenen Bedingungen weiterverarbeitet:

- A1 wurde durch Erwärmung im Wasserbad von 40°C auf 60°C gebracht und dann nach Zusatz von 64 cm³ 0,001 n-KBr/Liter (d.h. bei unveränderter Überschußkonzentration von 1 Milliäquiv./Liter) bei 60°C gereift.
- A2 wurde wie A1 von 40°C auf 60°C erwärmt und hierauf nach Zusatz von 64 cm³ 1,0 n-KBr/Liter (entsprechend 60 Milliäquiv. Br⁻-Gesamtüberschuß im Liter) bei 60°C digeriert.
- A3 wurde (ohne Erhöhung der Temperatur) auf dieselbe Überschußkonzentration von 60 Milliäquiv./Liter wie A2 gebracht, und bei 40°C statt 60°C gereift.

2.1.1. Nephelometrische Prüfung

Die Abb. 11 und 12 geben über die Trübungszunahme während der Reifung und damit über das Kornwachstum Auskunft.

In Abb. 11 zeigt die untere Kurve den Trübungsverlauf während der Reifung bei 60°C mit dem ursprünglichen Br⁻-Überschuß von 1 Milliäquiv./Liter (Emulsion A1), die obere Kurve dagegen für den Überschuß

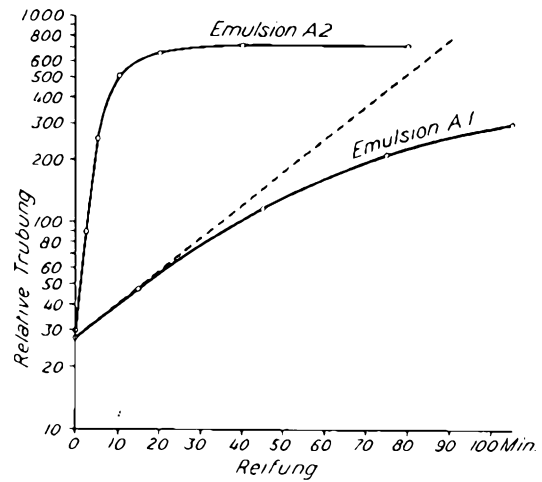


Abb. 11. Trübungsänderung während der Reifung der Grundemulsion A bei 60°C
Emulsion A1: [Br⁻] 1 Milliäquiv./Liter
Emulsion A2: [Br⁻] 60 Milliäquiv./Liter

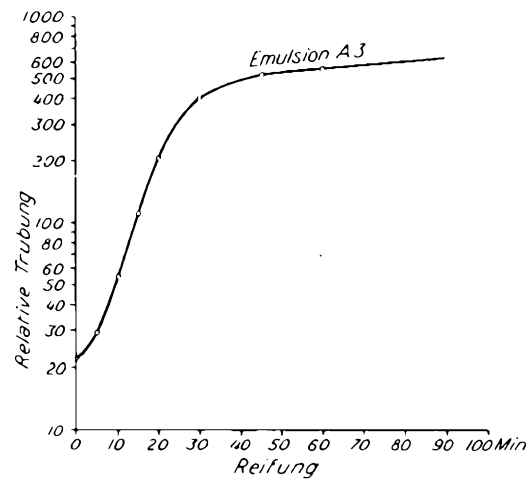


Abb. 12. Trübungsänderung während der Reifung der Grundemulsion A bei 40°C. Emulsion A3: [Br⁻] 60 Milliäquiv./Liter

60 Milliäquiv./Liter bei sonst gleichen Bedingungen (Emulsion A2). Die strichlinierte Gerade stellt die Tangente an das Anfangsstück der unteren Kurve dar. Sie erleichtert die Beurteilung der Reifungsbeschleunigung und -verzögerung. Der Einfluß des Bromionengehaltes in der Emulsion auf die Reifgeschwindigkeit kommt in der graphischen Darstellung gut zum Ausdruck. Wählen wir als Vergleichsbasis für die Trübungsänderung die Zunahme der Trübung vom Wert 100 auf 200, so zeigt das Diagramm Abb. 11, daß die bei 60°C und hohem Bromidüberschuß (A2) hierfür benötigte Zeit nur 1,75 Minuten, im Falle der Reifkontrolle mit 1 Milliäquivalent Überschuß (A1) jedoch 44,5 Minuten beträgt. Aus diesen beiden Zahlen läßt sich das Verhältnis der Reifgeschwindigkeiten zu rund 25 : 1 errechnen.

Bei der hohen Reifgeschwindigkeit der Emulsion A2 hielt es schwer, einzelne Phasen des Kornwachstums bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung zu erfassen (vgl. Abb. 14, S. 186). Aus diesem Grunde schien es

angebracht, bei unverändertem KBr-Überschuß von 60 Milliäquiv./Liter die Reifgeschwindigkeit zu verringern, was durch Herabsetzen der Reiftemperatur von 60°C auf 40°C erreicht wurde (A3). Vergleichen wir jetzt die Reifung der Emulsionen A2 und A3, so ergibt sich nach analoger Betrachtung wie oben ein Verhältnis der Reifgeschwindigkeiten von 3,3:1 bei 60°C bzw. 40°C für übereinstimmenden Br⁻-Gehalt.

Der Nephelometric kommt eine um so größere Bedeutung für die Untersuchung der Reifung zu, als zwischen Trübung und mittlerer Korngröße eine enge Beziehung besteht²⁴. Um Fehlbeurteilungen des Reifungsverlaufes durch falsche Deutung der gemessenen Trübungswerte zu vermeiden, muß darauf hingewiesen werden, daß Trübungsänderungen zwar Verschiebungen in den Korngrößenverhältnissen qualitativ eindeutig nachweisen, jedoch keinerlei Schlüsse über die Korngrößenverteilung zulassen. Das ist ohne weiteres verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß der gleiche Trübungswert sowohl bei Vorliegen von monodispersen als auch von polydispersen Systemen erhalten werden kann. Quantitative Aussagen über die Korngrößenverhältnisse lassen sich nur dann machen, wenn das disperse System nacheinander mit Licht verschiedener Wellenlänge gemessen wird²⁵.

2.1.2. Elektronenmikroskopische Prüfung

Vor der Erfindung des Elektronenmikroskopes stand für die dokumentarische Darstellung des Reifprozesses ausschließlich das Lichtmikroskop zur Verfügung, dessen Auflösungsvermögen jedoch nicht gestattet, Körner von weniger als 0,5 μ Durchmesser auf ihre Gestaltsänderung zu untersuchen. Da die Korngrößen feindisperser, photographischer Emulsionen Teilchen von weniger als 0,03 μ enthalten können und zudem die Reifvorgänge gerade in hochdispersen Systemen äußerst problematisch sind, kommt der Elektronenmikroskopie besondere Bedeutung zu.

Sämtliche hier zur Abbildung gelangenden Aufnahmen wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich (Leitung: PD Dr. K. MÜHLETHALER) mit einem Philips-Gerät (100 kV) erhalten.

Herstellung der Präparate: Die zur Untersuchung bestimmten Emulsionsproben enthalten im Zeitpunkt der Entnahme noch alle überschüssigen und durch doppelte Umsetzung entstandenen löslichen Salze. Um diese zu entfernen, wird die Emulsion vorerst in gleichmäßiger Dicke auf Glas verteilt (5 cm³ auf eine Fläche von 9 × 12 cm) und nach dem Erstarren in bewegter Schale gewaschen. Dazu dient Leitungswasser, welchem zur Einstellung einer Bromionenkonzentration von 1 Milliäquiv./Liter die entsprechende Menge KBr zugesetzt

wird. Das Waschen vollzieht sich in dreimal erneuerter Waschflüssigkeit während insgesamt 15 Minuten.

Für die Präparation der Objektträger wird die (vorher meist getrocknete) Emulsion in dem zur Verdünnung erforderlichen Volumen destillierten Wassers geschmolzen und dann ein Tropfen der Suspension auf das mit einer hauchdünnen Formvarhaut überzogenen Drahtnetzchen aufgesetzt. Nach Verdunsten des Wassers ist das Präparat aufnahmebereit.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Emulsion A1: Reifung bei 60°C und bei einer Br⁻-Überschußkonzentration 1 Milliäquiv./Liter (Abb. 13)

Der mittlere Korndurchmesser bei Reifungsbeginn (0') kann zu 0,02 bis 0,03 μ abgeschätzt werden. Es sind auf dem Bild einige Kornanhäufungen zu erkennen. Ihr Entstehen ist offenbar mit der raschen Fällung (6 Sekunden) in Verbindung zu bringen, während welcher vorübergehend starke lokale Konzentrationsunterschiede auftreten, die neben den weitaus häufigeren kleinen auch zur Bildung einzelner größerer Teilchen Anlaß geben. Abb. 13 veranschaulicht die langsame Reifung der Grundemulsion A in Gegenwart des Überschusses von 1 Milliäquiv. KBr/Liter bei 60°C. Wie schon die nephelometrische Messung ergab, bleibt die Kornwachstumsgeschwindigkeit der Emulsion A1, infolge der geringen Löslichkeit des Bromsilbers unter den gegebenen Voraussetzungen, weit hinter derjenigen der Emulsion A2 zurück. Erinnern wir uns daran, daß die vorliegende Br⁻-Konzentration sich derjenigen in gewaschenen Emulsionen nähert, wie sie in der Technik zur Nachreifung üblich ist, so zeigen unsere Aufnahmen, daß bei genügender Ausdehnung der Digestion die AgBr-Körner selbst im Gebiet der Minimallöslichkeit beträchtlich wachsen. Das gilt vor allem für extrem feinkörnige Emulsionen, wie sie nach beendeter Fällung vorliegen. Diese Feststellungen werden durch Untersuchungen an gewaschenen Mikrat-Emulsionen von H. FRIESER und E. KLEIN²⁶ bestätigt.

Die neun Reifestufen in Abb. 13 zeigen, daß hier im Vergleich mit anderen Versuchsreihen (siehe Abb. 14) der Kristallecharakter des Bromsilbers weniger hervortritt. Eine große Zahl von Körnern sieht bei flüchtiger Betrachtung kleinen Tropfen ähnlich. Ihr maximaler Durchmesser übersteigt selbst bei 8stündiger Reifung nicht den Wert 0,7 bis 0,8 μ .

Emulsion A2: Reifung bei 60°C und bei einer Br⁻-Überschußkonzentration 60 Milliäquiv./Liter (Abb. 14)

Die Wirkung des Bromidüberschusses bei der Reifung der Grundemulsion A kommt in der entsprechenden Bildserie mit überraschender Deutlichkeit zur Darstel-

²⁴ a) H. AMMANN-BRASS, *Z. Naturforsch.* 6a (1951) 374. - b) F. EVVA, *Z. wiss. Photogr.* 47 (1952) 44.

²⁵ a) B. TYZAK, *Kolloid-Z.* 74 (1936) 16. - b) F. EVVA, *Z. wiss. Photogr.* 47 (1952) 43.

²⁶ H. FRIESER und E. KLEIN, *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 655.

lung. In der Zeit von nur 15 Minuten bilden sich Kristalle, deren Größe mit den Körnern der Emulsion A1 nach 8 Stunden Digestion vergleichbar sind. Während des Reifprozesses von Emulsion A2 entstehen die typischen Drei- und Sechseckformen oktaedrischer Kristalle von Bromsilbersiedemulsionen, die von manchen lichtmikroskopischen Aufnahmen her bekannt sind. Der Maximaldurchmesser der Kristalle nach 2stündiger Reifdauer liegt etwa bei 1,5 μ .

Emulsion A3: Reifung bei 40°C und bei einer Br⁻-Überschußkonzentration 60 Milliäquiv./Liter (Abb. 15)

Der Vorgang der Teilchenvergrößerung in Emulsion A2 verläuft so schnell, daß die beiden ersten Wachstumsphasen in Abb. 14 keinerlei Schlüsse über den Reifungsmechanismus zulassen. Aus diesem Grunde wurde die Reifung bei unverändertem Überschuß, jedoch tieferer Temperatur wiederholt und außerdem die Zahl der Probeentnahmen erhöht (Emulsion A3). Dank dieser Maßnahme ließ sich die Bildzahl für denselben Reifvorgang vervielfachen. Die Abb. 15 zeigt den dadurch zustande gekommenen «Zeitdehnereffekt». Die Vermehrung der Bildzahl gestattet nun den Mechanismus des Kornwachstums in den ersten Phasen zu verfolgen. Es fällt bei Betrachten der ersten fünf Aufnahmen der neuen Versuchsserie auf, daß offenbar die kleinen Teilchen der extrem feinkörnigen Emulsion koagulieren und damit sprunghaft unverhältnismäßig große Anhäufungen von Teilchen entstehen, die sich vermutlich rasch zu orientieren und zu deutlich erkennbaren Kristallen zu vereinigen vermögen. Das Wachstum, das mit den Löslichkeitsunterschieden verschieden großer Teilchen in Verbindung gebracht wird (OSTWALD-Reifung) und zum Verschwinden der kleineren und Wachsen der größeren Teilchen über die Lösung führt, kann hier nicht zur Erklärung herangezogen werden. Es ist wohl leicht verständlich, daß der Koagulationsvorgang die Ursache der Verarmung an mittleren Korngrößen sein kann, wie sie bei einer Reifzeit von 10 bis 15 Minuten zweifellos vorliegt und auch schon früher bei Chlorsilberemulsionen nachgewiesen wurde²⁷. Wie aber soll das Fehlen mittlerer Korngrößen mit der Wirkungsweise der OSTWALD-Reifung zusammenhängen?

Daß neben den Drei- und Sechseckformen der Kristalle auch gut ausgebildete Stäbchen vorkommen können, tritt besonders schön auf der letzten Stufe (150 Minuten) der Abbildung in Erscheinung.

2.1.3. Sensitometrische Prüfung

Die Lichtempfindlichkeit der Grundemulsion A nimmt während der physikalischen Reifung in allen Fällen bei völliger Schleierfreiheit auf etwa den 4000fachen Aus-

²⁷ Siehe ²¹.

gangswert* zu. Wie die vorausgegangenen Abschnitte zeigen, verläuft indessen die Reifung bei der kleinen Br⁻-Überschußkonzentration (Emulsion A1) sehr träge, während bei dem verhältnismäßig hohen KBr-Gehalt (A2 und A3) das Kornwachstum sehr rasch vor sich geht. Die bezüglich des Kontrastes gut graduierte Emulsion weist eine fast ausschließliche Blauempfindlichkeit auf. An dieser Stelle soll nicht näher auf die sensitometrischen Prüfergebnisse eingetreten werden.

2.2. Einfluß der Bromionenkonzentration auf die physikalische Reifung der Grundemulsion B

Für die Herstellung der Grundemulsion B dienen sowohl in qualitativer als quantitativer Hinsicht genau die gleichen Ausgangsstoffe, wie sie für die Grundemulsion A Verwendung fanden.

Der Unterschied liegt nur in der *Mischtechnik*, wie aus nachfolgender *Vorschrift* hervorgeht:

| Grundemulsion B | | Basisrezept für 1 Liter Emulsion | |
|-----------------|--|--|-------|
| I. | H ₂ O, dest. Gelatine EK 60-6629 1,00 n-KBr | 702 cm ³ 40 g 1,5 cm ³ | 40 °C |
| II. | 1,00 n-KBr | 133,3 cm ³ | 20 °C |
| III. | 1,00 n-AgNO ₃ | 133,3 cm ³ | 20 °C |

«Fällung». Die kalten Lösungen von KBr (II) und AgNO₃ (III) fließen gleichzeitig und mit gleicher Geschwindigkeit aus zwei nebeneinander angeordneten, genau kalibrierten Büretten in die im Wasserbad auf 40°C vorgewärmte Teillösung I. Die Einlaufdauer für die Komponenten II und III beträgt je 30 Minuten (intensive Durchmischung am Rührwerk). Nach beendeter Fällung wird die Erwärmung im Wasserbad (Temperatur 40°C) noch 5 Minuten fortgesetzt. Die auf diese Weise vorbereiteten Emulsionen sind (nach insgesamt 35 Minuten) für die Reifversuche bereit.

Der Fällung der Grundemulsion B liegt also das Prinzip des *Doppelpfeiles* zugrunde, wie es oben erläutert wurde. Trotz chemisch unveränderter Zusammensetzung weist sie bei den gleichen Reifversuchen ein völlig anderes Verhalten auf.

2.2.1. Nephelometrische Prüfung

Abb. 16 stellt die Trübungsänderung der (ungewaschenen) Grundemulsion B während der Reifung bei 60°C dar, und zwar Emulsion B1 in Gegenwart von 1 Milliäquiv./Liter, Emulsion B2 von 60 Milliäquiv./Liter Bromidüberschuß.

* Für die sensitometrische Prüfung wurde die auf Glas gegossene Emulsion nach dem Erstarren, wie auf Seite 182 beschrieben, in der Schale gewaschen und hierauf getrocknet.

Die Trübungswerte für die Emulsion B1 liegen in erster Annäherung auf einer Geraden, deren schwache Neigung zur Abszisse die Trägheit des Kornwachstums beweist.

Emulsion B2, welche unter den gleichen Bedingungen wie A2 gereift wurde, bleibt hinsichtlich der gemessenen Trübungsänderungen weit hinter A1 (siehe Abb. 11) zurück. Die Kurve für B2 zeigt während der ersten 30 Minuten Reifung einen eigenartigen Verlauf. Die Trübung steigt zunächst verhältnismäßig rasch an, verläuft dann fast horizontal, um dann nach neuem Anstieg in den geradlinigen Teil der Kurve überzugehen.

Der unregelmäßige Gang der Trübung hängt offenbar mit einer Erscheinung zusammen, welche erstmals an Emulsionen vom Typus der Grundemulsion B beobachtet wurde. Nach rund 60 Minuten Reifung kann in der Emulsion das Auftreten von perlmutterglänzenden Teilchen festgestellt werden. Der Effekt verstärkt sich mit fortgesetzter Digestion.

2.2.2. Lichtmikroskopische Prüfung

Unter dem Mikroskop erscheinen die Flitter als wohl ausgebildete Kristalle, deren Durchmesser nach $4\frac{1}{2}$ Stunden bis auf etwa 20μ anwächst. Bei Einstellen des Rührers sedimentieren die Kristalle infolge ihres Eigengewichtes. Die elektronenmikroskopische Untersuchung des Teilehenwachstums steht in diesem Falle noch aus. Es muß angenommen werden, daß die nach beendeter Fällung sehr transparent erscheinende Emulsion nur eine verschwindend kleine Zahl von Keimen aufweist, die während der Reifung bei hohem Bromidüberschuß als einzige Kristallisationszentren wirken.

2.3. Einfluß der Bromionenkonzentration auf die physikalische Reifung der Grundemulsion C

Wird die Herstellung der Grundemulsion B derart abgeändert, daß an Stelle der wenig gehemmten Kodak-Gelatine EK 60-6629 die stark gehemmte Gelatine EK 60-4370 verwendet und im übrigen Zusammensetzung und Technik der Grundemulsion B unverändert beibehalten wird, bilden sich bei der nachfolgenden Reifung bei 77°C . und 60 Milliäquiv./Liter KBr-Überschuß Bromsilberkristalle von ungewöhnlicher Größe und Vollkommenheit. Abb. 17 zeigt die lichtmikroskopische Auf-

nahme einer solchen Emulsion für 120 Minuten Reifung bei 77°C . Neben regelmäßigen drei- und sechseckigen Kristalltafeln sind auch Stäbchen und Nadeln klar erkennbar. Die abgebildeten Kristallnadeln weisen Längen bis zu 150μ auf.

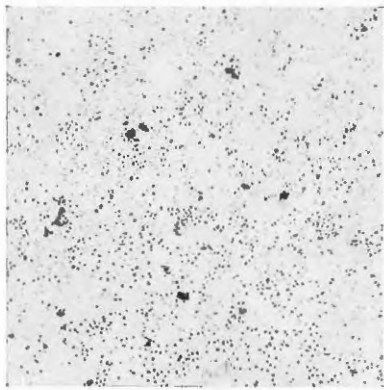
C. Schlussbemerkungen

In den vorigen Abschnitten wurde auf Grund des kolloidehemischen Verhaltens reiner Silberbromidsolole ein Verfahren der Emulsionsherstellung abgeleitet, welches sich grundsätzlich von den konventionellen Methoden unterscheidet. Während bisher die Fällung in Gegenwart sehr verschiedener (meist beträchtlicher) Bromidüberschüsse vorgeschrieben wurde, fordert die neue Technik für die Vornahme des Mischprozesses die Einhaltung solcher Konzentrationen, welche in schutzkolloidfreien Systemen die maximale Stabilität des dispergierten Halogensilbers gewährleisten. Nach beendeter Fällung wird die Reifung mit erhöhtem Halogenidüberschuß oder auch in Gegenwart von Rhodaniden bzw. anderen AgX-lösenden Verbindungen durchgeführt.

Es wurden Beispiele einfacher Bromsilberemulsionen beschrieben. Auf ihre photographischen Eigenschaften wurde nur kurz hingewiesen. An Stelle reiner AgBr-Emulsionen lassen sich nach dem gleichen Prinzip auch Bromjodsilberemulsionen von mittlerer bis hoher Empfindlichkeit herstellen.

Die Vorteile dieser Verfahrenstechnik kommen vor allem dann zur Geltung, wenn die Konzentration des Schutzkolloides klein oder dessen Schutzwirkung gering ist. Es liegt nahe, die neue Methode auch auf Emulsionen mit synthetischen Bindemitteln, wie z. B. Polyvinylalkohol, anzuwenden.

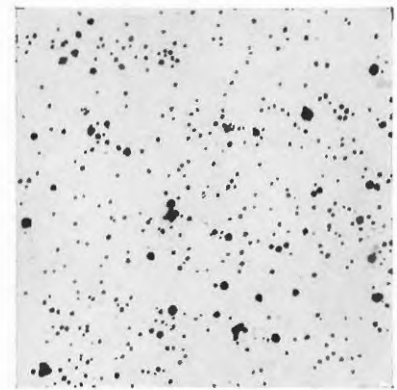
Dem «Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung» sei für die Ermöglichung der vorliegenden Untersuchungen der beste Dank ausgesprochen. Ebenso danke ich Herrn PD Dr. K. MÜLLETHALER für die gewährte Gastfreundschaft im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der ETH, Zürich, und seine wertvollen Ratschläge, Herrn dipl. sc. nat. H. R. MÜLLER für die Fertigstellung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen, der *Eastman Kodak Company* in Rochester für die Überlassung der gereinigten Gelatinen, und vor allem meiner Assistentin, Fräulein MAYA MOSER, in deren Händen die Durchführung der experimentellen Arbeiten lag.



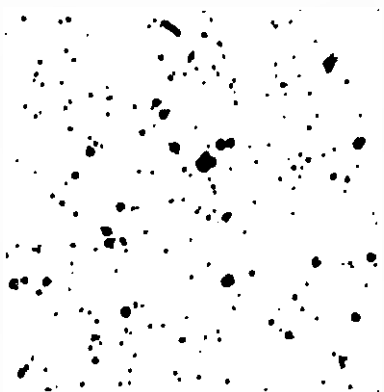
0 Min.



30 Min.



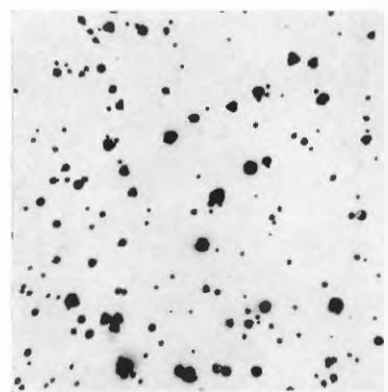
60 Min.



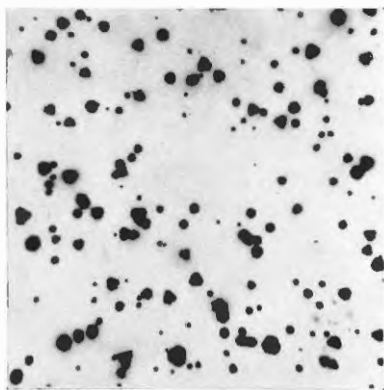
90 Min.



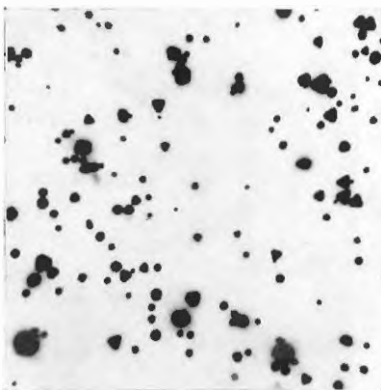
120 Min.



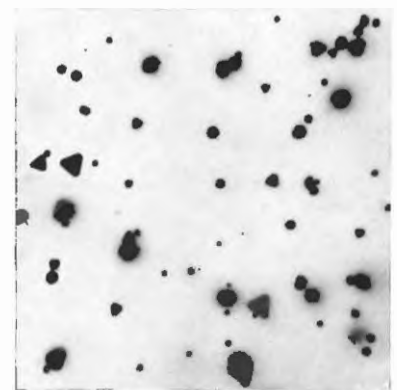
180 Min.



240 Min.



360 Min.

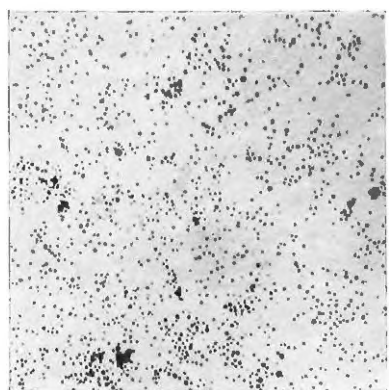


480 Min.

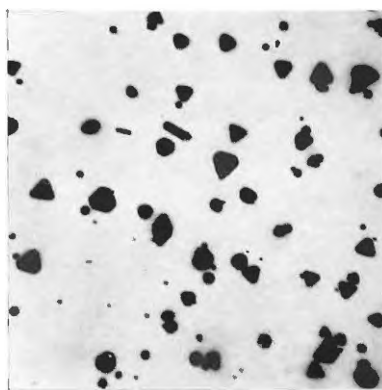
1 μ

Abb. 13. Reifung der Grundemulsion A bei 60°C und der Br⁻-Überschußkonzentration 1 Milliäquiv./Liter (Emulsion A1)

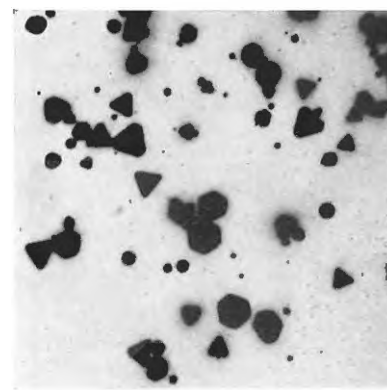
Zur Arbeit H. AMMANN-BRASS, *Untersuchung der physikalischen Reifung von Bromsilbergelatineemulsionen in einfachen Systemen*



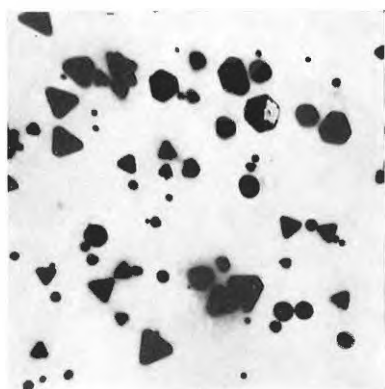
0 Min.



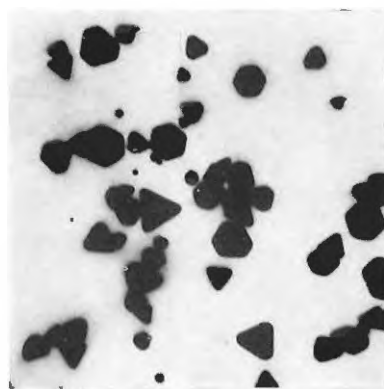
15 Min.



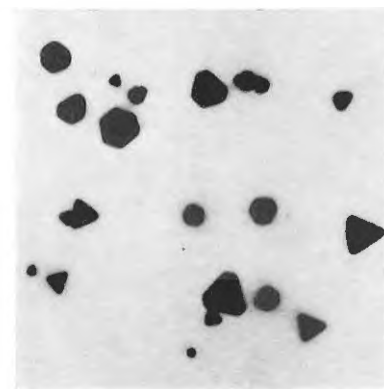
30 Min.



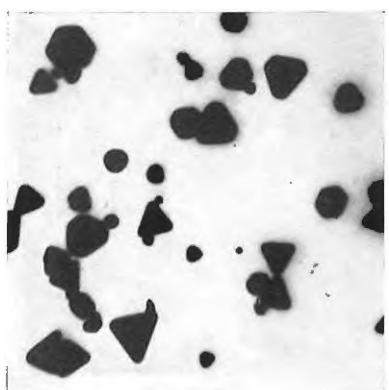
45 Min.



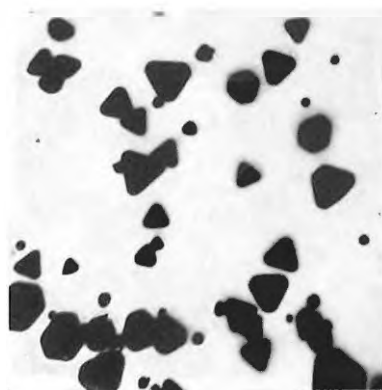
60 Min.



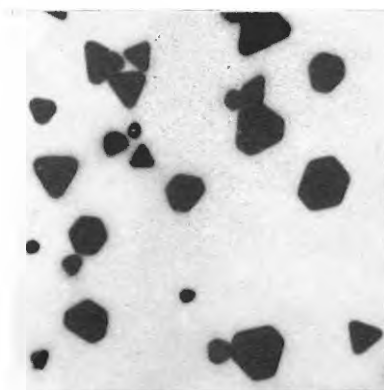
75 Min.



90 Min.



105 Min.



120 Min.

 1μ

Abb. 14. Reifung der Grundemulsion A bei 60°C und der Br⁻-Überschußkonzentration 60 Milläquiv./Liter (Emulsion A2)

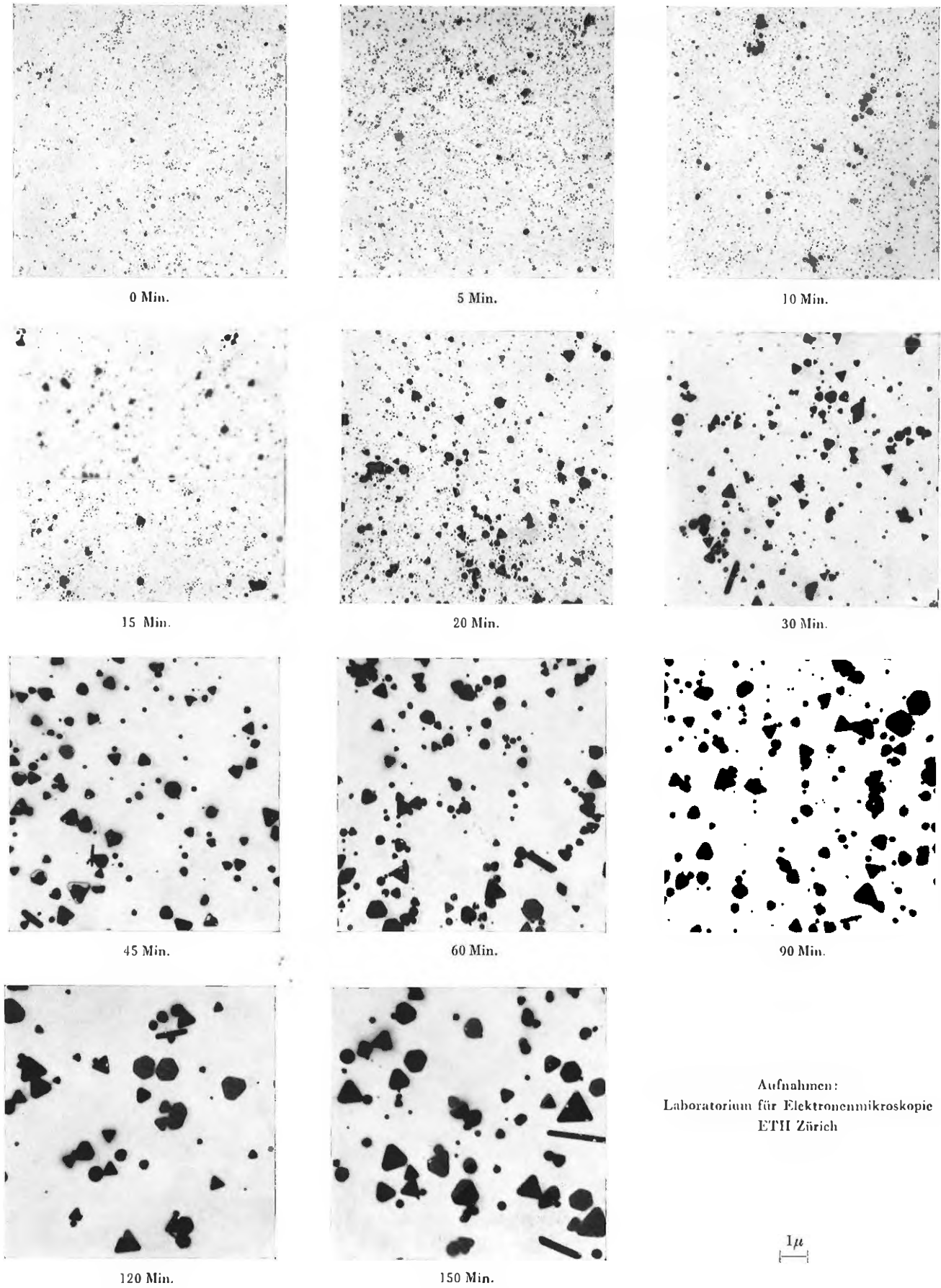


Abb. 15. Reifung der Grundemulsion A bei 40°C und der Br⁻-Überschußkonzentration 60 Milliäquiv./Liter (Emulsion A3)

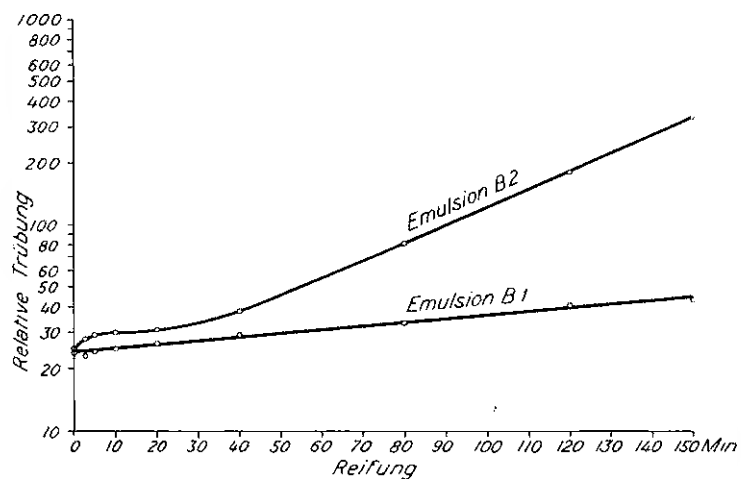


Abb. 16. Trübungsänderung während der Reifung der Grundemulsion B bei 60°C.
 Emulsion B1: $[\text{Br}^-]$ 1 Milliäquiv./Liter, Emulsion B2: $[\text{Br}^-]$ 60 Milliäquiv./Liter

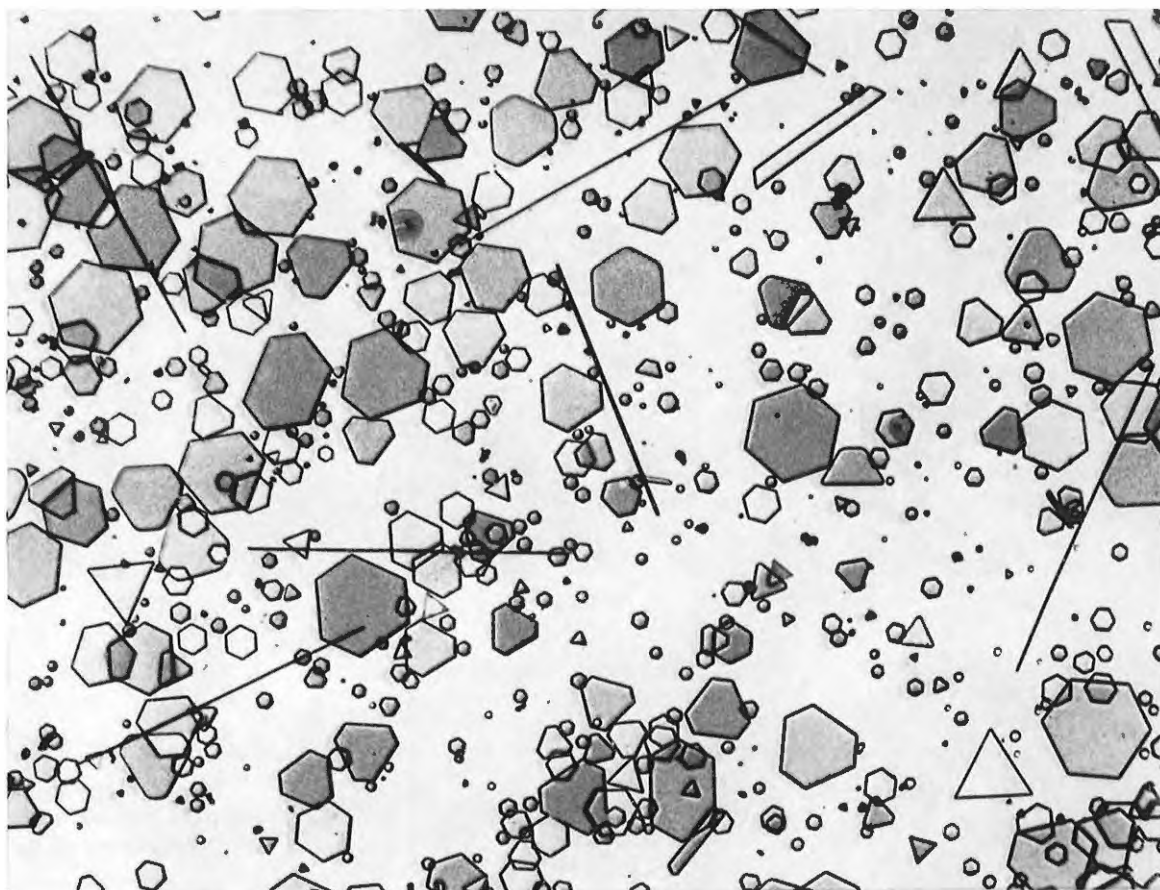


Abb. 17. Lichtmikroskopische Aufnahme der gereiften Grundemulsion C.
 Gelatine EK 60-4370, Konz. 4%, $[\text{Br}^-]$ -Überschuß 60 Milliäquiv./Liter, Reifung 120 Minuten bei 77°C.
 Aufnahme: Laboratorium für photographisch-chemische Industrie, Fribourg

100 μ

La corrosion dans l'industrie chimique

Par PIERRE BACHMANN, privat-docent à l'Université de Genève

L. Givaudan & Cie S.A., Vernier-Genève

1. Introduction

La corrosion est la détérioration d'un métal produite par un processus chimique ou électrochimique. Cette brève définition caractérise un véritable fléau dont les milieux industriels ont encore trop tendance à sous-estimer le danger. Toutes les industries sont touchées par la corrosion puisque celle-ci se manifeste partout où il y a des métaux, mais c'est dans l'industrie chimique que le problème est le plus aigu parce que les métaux dont sont faits les appareils de réaction sont en contact presque ininterrompu avec les produits les plus agressifs.

Il est difficile de donner une valeur aux pertes causées par la corrosion, mais les chiffres avancés par les spécialistes de la question, bien qu'approximatifs, montrent que les dégâts sont sérieux. H. H. UHLIG¹ estime de 5,5 à 6 milliards de dollars le coût annuel de la corrosion pour les Etats-Unis seulement ; à l'échelle mondiale c'est près du tiers de la production totale du fer et de l'acier qui doit être consacré au remplacement de constructions endommagées ou même détruites par la corrosion.

Les frais directs occasionnés par la corrosion, sont ceux qui résultent du coût supplémentaire des matériaux utilisés à la place de l'acier qui serait employé en l'absence de corrosion, ainsi que du coût des moyens de protection (peinture, traitements spéciaux) et de la main d'œuvre qui y est consacrée. Il y a également des dépenses indirectes, telles que les pertes de produit par ruptures d'appareils corrodés et le temps perdu pendant le remplacement ou la réparation du matériel abîmé.

Jusqu'aujourd'hui la corrosion était considérée comme un problème d'entretien, mais la tendance actuelle est d'en tenir compte dans les bureaux d'étude lors du calcul des appareils, d'une façon analogue à d'autres facteurs, comme la pression et la température. L'ingénieur prévoit pour les parois des appareils métalliques destinés à l'industrie chimique une épaisseur largement supérieure à celle qu'exigeraient théoriquement les efforts mécaniques exercés sur l'appareillage, cette marge de sécurité étant destinée à compenser l'effet destructeur de la corrosion.

Il est évident que pour être à même de lutter d'une façon efficace contre la corrosion, le premier objectif est de savoir comment et dans quelles conditions elle agit. C'est pourquoi dans un grand pays industriel comme l'Amérique, il n'est pas rare de rencontrer des ingénieurs spécialistes de la corrosion qui, tout en étant issus d'autres spécialités telles que génie chimique, métallurgie, électrochimie ou chimie, ont acquis leur formation par l'expérience seulement. L'Université américaine

de Pittsburgh envisage la création d'un cycle d'études de quatre ans pour les ingénieurs de la corrosion. En attendant, les grandes sociétés industrielles se sont mises à former elles-mêmes leurs spécialistes en organisant des cours, des conférences et des travaux pratiques. En Europe il est probable qu'une semblable évolution se manifesterait sous peu.

2. Les différents mécanismes de la corrosion

Pour que la corrosion d'un métal puisse prendre naissance il faut qu'une ou plusieurs réactions chimiques (ou électrochimiques) aient lieu entre le métal et l'agent corrosif. Ces réactions entraînent la formation d'un corps nouveau dans le système que l'on désigne sous le nom de *produit de corrosion*. Ce produit de corrosion peut jouer un rôle très important et modifier par sa présence le développement de l'attaque ; ce point sera étudié plus loin. Le phénomène de la corrosion se déroule, suivant les conditions, de plusieurs façons différentes qu'il est possible de grouper dans les trois catégories suivantes : corrosion chimique proprement dite, corrosion électrochimique, corrosion due à des causes mécaniques.

La corrosion chimique

La réaction de la plupart des métaux avec l'oxygène, ou avec l'oxygène et l'eau conjointement, s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, ce qui revient à dire que la réaction se fait naturellement dans le sens métal → oxyde. Pourquoi les métaux ne se transforment-ils pas complètement en oxydes au contact de l'air ? La raison est que si l'oxyde (qui est le produit de corrosion) se forme en effet, sa présence même constitue à la surface du métal une pellicule protectrice qui diminue, et qui peut même arrêter la corrosion si cette pellicule est suffisamment imperméable. Les oxydes des métaux légers (Na₂O, K₂O, CaO, MgO) forment des pellicules poreuses qui ne protègent pas le métal sous-jacent des effets de la corrosion. Un morceau de sodium exposé à l'air se transforme intégralement en oxyde et en carbonate ; le magnésium ne réagit pas à froid avec l'air, mais à chaud il doit être protégé par un gaz inerte. Les oxydes des métaux lourds et de l'aluminium forment par contre des pellicules imperméables parce qu'ils occupent un volume moléculaire plus grand que les métaux eux-mêmes. Il est possible de savoir si la pellicule est protectrice ou non à l'aide du rapport :

$$\frac{M \cdot d}{m \cdot D}$$

M = poids moléculaire de l'oxyde formé
 D = densité de l'oxyde formé
 m = poids atomique du métal multiplié par le nombre d'atomes de métal entrant dans la formule de l'oxyde
 d = densité du métal

¹ H. H. UHLIG, *Chem. Eng. News* 1949, n° 27.

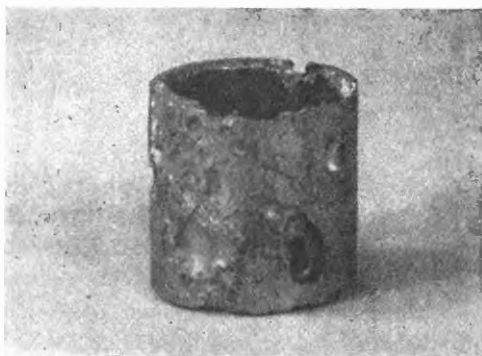


Fig. 1. Corrosion chimique. Anneau RASCHIG en aluminium attaqué par l'alcool éthylique

Si le rapport est < 1 , la pellicule n'est pas protectrice, s'il est > 1 , la pellicule est imperméable².

Il arrive que le produit de corrosion soit soluble dans le milieu corrosif, ne fût-ce que faiblement, l'attaque du métal se poursuit alors sans interruption jusqu'à sa destruction complète. L'acier est par exemple attaqué, à chaud et sous pression, par l'oxyde de carbone. Le produit de corrosion qui prend naissance est le fer-carbonyle, corps volatil qui bout à 102° et qui est éliminé au fur et à mesure de sa formation. Un autre exemple est l'attaque de l'aluminium par les alcools. Les alcoolates d'aluminium sont solubles dans un excès d'alcool correspondant. Cette réaction peut être très violente et percer une plaque d'aluminium de plusieurs millimètres d'épaisseur en deux à trois minutes (fig. 1).

La corrosion électrochimique

a) *La corrosion électrochimique dans un milieu neutre ou alcalin.* Quand un métal est plongé dans un électrolyte, il manifeste une tendance à envoyer des cations dans la solution et à se charger ainsi d'électricité négative. Le potentiel auquel le métal est porté dépend entre autres de la nature du métal et de la concentration des ions existant dans la solution. Le potentiel d'un métal plongeant dans une solution de ses ions dont l'activité = 1 est appelé potentiel normal, il est exprimé par rapport au potentiel de l'électrode normale d'hydrogène, pris comme zéro. Lorsque deux métaux différents, ayant par conséquent des potentiels différents, sont plongés dans un électrolyte et reliés par un conducteur, il se

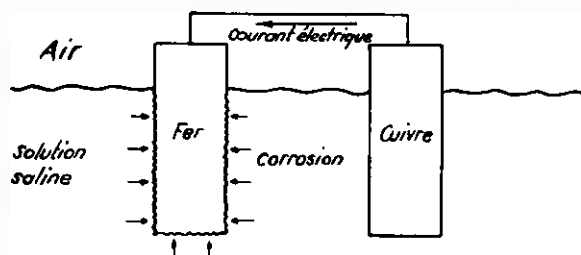
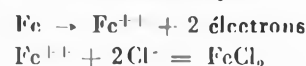


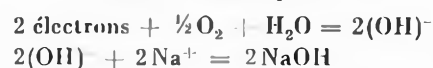
Fig. 2. Corrosion électrochimique en milieu neutre

produit un courant électrique qui tend à équilibrer les potentiels, et la surface de chaque métal est le siège de réactions chimiques (fig. 2). Ces réactions sont d'autant plus actives que la différence de potentiel est plus grande. Voici à titre d'exemple les réactions se produisant avec un couple fer-cuivre plongé dans une solution de chlorure de sodium. Il se produit en réalité une série de phénomènes plus complexes, variant d'ailleurs d'un métal à l'autre, qui ont été étudiés par FEITKNECHT³; mais les réactions très schématiques indiquées ici permettent de se rendre compte du rôle joué par l'oxygène. Le tableau I montre que le fer, dont le potentiel normal est négatif, a une tendance beaucoup plus forte à se dissoudre que le cuivre, il constitue donc l'anode.

Réactions anodiques



Réactions cathodiques



Réaction globale



Le chlorure ferreux formé à l'anode réagit avec l'hydroxyde de sodium formé à la cathode et la rouille, qui résulte finalement de cette combinaison n'a pas d'action protectrice puisqu'elle a pris naissance loin des électrodes.

Les appareils utilisés dans l'industrie chimique sont souvent construits avec des métaux différents. Une tuyauterie en acier inoxydable est par exemple équipée avec des vannes en bronze parce que les vannes en acier inoxydable ont tendance au grippage. Il convient d'isoler soigneusement les métaux les uns des autres pour supprimer le risque d'une corrosion électrochimique. Voici deux observations personnelles de ce genre de corrosion. Un appareil en cuivre était utilisé pour concentrer de l'acide phosphorique; un serpentín de cuivre, à l'intérieur de l'appareil, alimenté par de la vapeur, constituait le dispositif de chauffage. Usé, ce serpentín fut remplacé par un tube en acier inoxydable qui fut percé après deux jours d'utilisation. Seul, ce métal résiste bien à l'action de l'acide phosphorique mais le couple cuivre-acier inoxydable engendre un courant qui attaque l'acier. Un réfrigérant en aluminium, fixé par des attaches en fer, était immergé dans de l'eau courante. L'aluminium fut rapidement percé à l'endroit où il était en contact avec le fer, l'eau ayant servi d'électrolyte (fig. 3, 4).

Il suffit parfois de différences minimales dans la composition des métaux en contact pour que la corrosion électrochimique se produise. Les soudures réunissant deux morceaux d'un même métal sont le lieu de pré-

² N. B. PILLING et R. E. BEDWORTH, *J. Inst. Metals* 29 (1923) 534.

³ W. FEITKNECHT, *Chimia* 6 (1952) 3.



Fig. 3. Corrosion électrochimique. Tube d'aluminium percé à l'endroit où il était en contact avec une bride en fer. Agent corrosif : eau

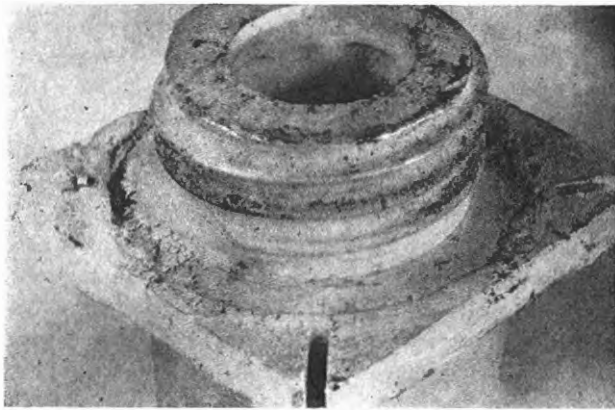


Fig. 4. Corrosion électrochimique. Pièce en anticorrosif (Al-Si-Mg) qui était fixée à une couronne en acier inoxydable 18/8. L'attaque, très visible au bas du filet, s'est produite au contact des deux métaux. Agent corrosif : acide nitrique

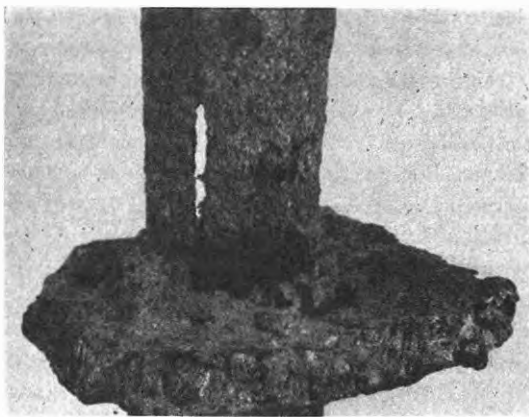


Fig. 5. Corrosion électrochimique. Tube de fer soudé sur une tôle. La corrosion s'est portée sur la soudure. Agent corrosif : chlorure de butyle tertiaire

dilatation de la corrosion parce que les hachettes de soudure n'ont pas exactement la même composition chimique que l'alliage à souder et aussi parce que les soudures sont le siège de tensions dont il sera parlé plus loin (voir page 192; fig. 5, 6).

La corrosion se présente souvent sous forme de petites piqûres produites par la rupture, en certains endroits,

de la pellicule protectrice recouvrant le métal. En présence d'un électrolyte un courant prend naissance entre la surface protégée et le métal mis à nu qui sont à des potentiels différents (fig. 7). La densité de courant est élevée en raison de la disproportion entre la grande surface recouverte d'une couche protectrice et les petites régions non protégées.

Une corrosion électrochimique peut également avoir lieu sur un métal partiellement immergé dans un électrolyte. C'est fréquemment le cas dans les installations portuaires où des constructions en fer ou en acier plongent dans l'eau de mer. A la surface de l'eau il y a de l'oxygène qui joue un rôle important dans les réactions cathodiques (voir réaction écrite plus haut). Il se crée

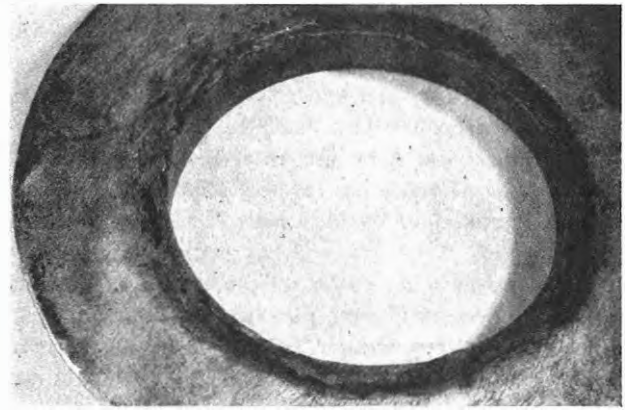


Fig. 6. Corrosion électrochimique. Collet en cuivre soudé sur un tube de cuivre. L'attaque s'est produite à la soudure qui est en laiton; le zinc seul s'est dissous et il subsiste du cuivre poreux

une région cathodique à la surface de l'eau et une région anodique là où il y a moins d'air dissous, c'est-à-dire en profondeur (fig. 8).

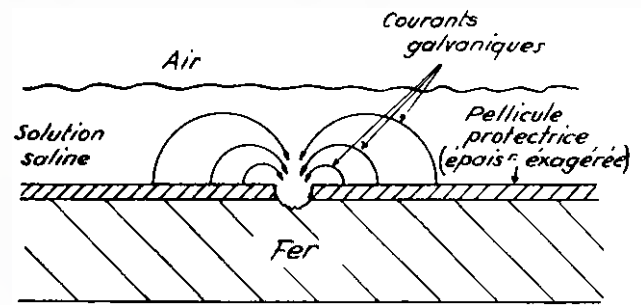


Fig. 7. Corrosion par piqûre

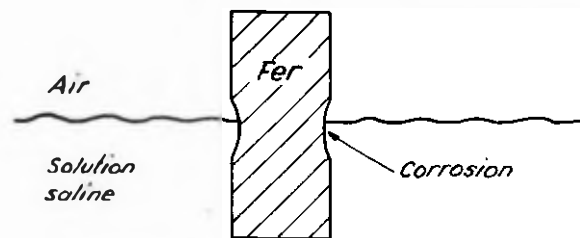


Fig. 8. Corrosion du fer partiellement immergé dans l'eau de mer

La corrosion électrochimique peut être due à des courants vagabonds provenant d'installations électriques mal isolées ; elle est très difficile à éviter car il est malaisé de déterminer d'où proviennent les pertes de courant, celles-ci étant la plupart du temps faibles. Voici un exemple. Une conduite souterraine d'eau potable, en cuivre, se trouvait à proximité d'une ligne de tramway. Des courants vagabonds émis par cette ligne produisirent l'électrolyse des sels contenus dans l'eau, électrolyse qui finit par percer la conduite en plusieurs endroits.

b) *La corrosion électrochimique dans un milieu acide.* Dans l'industrie chimique l'emploi de réactifs acides est très fréquent, ce qui soumet l'appareillage à une corrosion souvent plus violente qu'avec l'utilisation de produits neutres ou alcalins. Il est possible de diviser les métaux en deux catégories selon que leur potentiel est positif ou négatif par rapport à celui de l'hydrogène. Ceux qui ont un potentiel négatif ont la propriété d'être dissous par les acides dont ils déplacent les ions hydrogènes. L'autre catégorie est celle des métaux qui ne peuvent être attaqués par les acides qu'en présence de corps oxydants dont l'avidité pour l'hydrogène supplée à leur inertie.

Quand un morceau de fer est plongé dans de l'acide nitrique concentré il n'est pas attaqué, contrairement à ce qui vient d'être indiqué. Ce phénomène a été étudié depuis longtemps^{4, 5, 6, 7} et il est actuellement admis que l'acide nitrique concentré, qui est un oxydant énergétique, réagit avec le fer et le recouvre d'une fine pellicule compacte d'oxyde lui conférant sa passivité^{8, 9}. Un phénomène semblable se produit avec l'acide nitrique et l'aluminium. Cependant pour des raisons encore mal connues la passivité du fer et de l'aluminium n'est que temporaire et n'existe que si l'acide est concentré, c'est-à-dire oxydant. Par contre, lorsque le fer est allié avec au moins 12% de chrome il devient passif d'une façon stable. Cette découverte faite en 1912 par STRAUSS et MAURER et par BREARLEY, simultanément, constitue l'origine des aciers inoxydables. De nombreux travaux ont été publiés depuis cette date et plusieurs théories ont été émises qui tentent de donner une explication de la passivité de l'acier inoxydable. Les deux théories les plus importantes^{10, 11} sont d'accord pour admettre que le métal est protégé par une pellicule se formant automatiquement, mais elles divergent sur la nature même de cette pellicule. Du point de vue de la corrosion les aciers inoxydables constituent une catégorie de métaux qui résistent bien à l'action des acides oxydants mais

sont attaqués par les agents réducteurs, responsables de la destruction de la couche protectrice.

La corrosion due à des causes mécaniques

Lorsqu'un métal est soumis à l'action de facteurs mécaniques (vibrations, frottements, variations de pression, élongations, compressions, etc.) ou de facteurs thermiques (surchauffe, trempe, etc.), il se produit une modification de sa structure cristalline qui le rend la plupart du temps très vulnérable à la corrosion¹².

La corrosion intercrystalline de l'acier inoxydable 18/8 (18% Cr, 8% Ni) se produit quand cet alliage est chauffé entre 350° et 800°, ce qui est le cas lors du soudage. Sous l'influence de la température le carbone que contient l'acier réagit avec le chrome ; des carbures de chrome se forment au pourtour des cristaux austénitiques. Ces carbures sont facilement solubles dans les acides, dont l'action provoque une corrosion rapide. Pour éviter ce phénomène, des aciers inoxydables à très faible teneur en carbone (0,08% au maximum) ont été créés¹³ ; il est connu d'autre part que des métaux comme le niobium et le titane inhibent la corrosion intercrystalline^{14, 15}. Leur grande affinité pour le carbone fait qu'ils réagissent avec cet élément en donnant des carbures uniformément répartis dans toute la masse métallique et évitent de cette façon la formation de carbures de chrome au pourtour des cristaux. Le titane et le columbium entrent dans la composition des aciers inoxydables, à raison de 1% au maximum. D'autres métaux comme les alliages d'aluminium avec le zinc ou le magnésium ainsi que le laiton peuvent subir, à la suite de tensions, des corrosions intercrystallines et transcrystallines.

La fissuration caustique des chaudières en fer ou en acier est un cas fréquent de corrosion provoqué par des tensions. Les rivets des chaudières sont soumis à une forte traction mécanique qui peut modifier leur structure cristalline. Des tensions existent aussi dans les tôles qui sont pliées et façonnées lors de la construction des chaudières. Lorsqu'il y a des fuites d'eau - elles ont précisément lieu là où sont les rivets - il se produit une évaporation et un dépôt de sels suffisamment alcalins pour provoquer une corrosion aux endroits affaiblis par des tensions.

La corrosion par fatigue. Quand un métal est soumis à des efforts mécaniques répétés, il peut être l'objet d'une corrosion par fatigue dont les effets sont plus grands que ceux qui seraient produits par fatigue seule ou par corrosion seule. Ce genre de corrosion débute généralement par l'apparition de piqûres dans le métal, que les effets mécaniques transforment rapidement en fissures (fig. 9).

⁴ J. KEIR, *Phil. Trans.* 80 (1790) 359.

⁵ C. F. WENTZEL, *Lehre von der Verwandtschaft der Körper*, p. 108, Dresden 1782.

⁶ C. SCHÖNBEIN, *Pogg. Ann.* 37 (1836) 590.

⁷ M. FARADAY, *Experimental Researches in Electricity*, London 1844.

⁸ E. A. CULBRANSEN, *Trans. Electrochem. Soc.* 82 (1942) 380.

⁹ L. TRONSTAD et C. W. BORGMANN, *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934) 349.

¹⁰ R. EVANS, *J. Appl. Chem.* 2 (1952) 576.

¹¹ H. H. UHLIG, *Trans. Electrochem. Soc.* 85 (1944) 307.

¹² L. PIATTI, *Revue Technique Sulzer* 1952, n° 1, 21.

¹³ B. STRAUSS, H. SCHOTTKY et J. HINNÜBER, *Z. anorg. allg. Chem.* 188 (1930) 309.

¹⁴ E. HOUDREMONT et P. SCHAFMEISTER, *Verhütung der Korngrenzenkorrosion beim Stählen mit 18% Cr und 8% Ni*, *Arch. Eisenhüttenw.* 7 (1933/34) 187.

¹⁵ F. M. BECKET et R. FRANKS, *Effects of Columbium in Chromium-Nickel Steels*, en *Trans. Amer. Inst. Mining Metallurg. Eng.* 113 (1934) 143.



Fig. 9. Corrosion par fatigue d'une tige actionnant le tiroir d'une pompe à vide. Acier ordinaire. La corrosion est visible sur la gauche de la tige où s'exerce le plus grand effort mécanique

La corrosion des métaux par frottement est assez analogue à la corrosion par fatigue ; elle est caractérisée par une coloration du métal et par de profondes piqûres amenant des ruptures qui peuvent être catastrophiques ; ce sont en effet des pièces importantes du point de vue mécanique qui sont endommagées, comme les pistons ou les roulements à billes.

3. La mesure de la corrosion

Il existe un grand nombre de tests destinés à fournir des indications sur l'importance et la nature de la corrosion. Suivant qu'il s'agit d'étudier le mécanisme de la corrosion ou de déterminer la possibilité d'emploi d'un métal dans des conditions données, le test à faire est différent. Du point de vue pratique, la mesure de la corrosion doit pouvoir être réalisée avec rapidité mais sans que l'exactitude soit négligée pour cela. Le problème qui se pose au chimiste industriel est le plus souvent de savoir si un métal donné résiste à l'action corrosive des réactifs qui doivent être mis en contact avec lui. La méthode la plus simple et la plus rapide est la détermination de la perte de poids subie par un échantillon du métal étudié quand il est plongé dans le produit corrosif. Il est pratique d'utiliser comme éprouvettes de petites plaques rectangulaires, percées d'un trou pour les suspendre à des crochets de verre (des crochets de métal pourraient provoquer une corrosion électrochimique qui fausserait les résultats. La corrosion est évaluée en perte de poids : grammes par mètre carré et par heure. Le barème suivant (tableau II) établi par l'expérience permet de se rendre immédiatement compte si un métal est ou n'est pas utilisable dans les conditions réactionnelles considérées.

Tableau I

| Perte de poids (g/m ² h) | Appréciation de la corrosion |
|-------------------------------------|--|
| < 0,1 | Très bonne résistance à la corrosion |
| de 0,1 à 1 | Bonne résistance à la corrosion |
| de 1 à 5 | Moyenne résistance. Le métal ne doit être utilisé que pour un emploi discontinu |
| de 5 à 10 | Mauvaise résistance. Le métal ne doit être utilisé que pour des opérations isolées |
| > 10 | Très forte corrosion. Le métal ne peut pas être employé |

Dans les ouvrages anglo-saxons la corrosion est exprimée en milligrammes par décimètre carré et par jour (milligramm, decimeter, day). L'unité s'écrit en abrégé : mdd.

$$1 \text{ mdd} = 0,00416 \text{ g/m}^2\text{h}$$

La corrosion est aussi souvent exprimée en profondeur de pénétration mesurée en pouces (inches) par année (per year). L'abréviation de cette unité est : ipy.

$$1 \text{ ipy} = 2,89 \cdot \text{densité du métal (gm}^3\text{/h)}$$

L'ipy est une unité très répandue, mais comme elle est obtenue par la détermination d'une petite valeur numérique, résultant d'une mesure effectuée pendant un temps court et peu précise de ce fait.

L'action corrosive d'un réactif chimique n'est pas seulement fonction du réactif lui-même, mais elle est fortement influencée par les conditions opératoires : température, mouvement du liquide corrosif, présence ou absence d'air, voire durée de l'essai, etc. C'est pourquoi il faut s'efforcer de faire le test dans des conditions aussi proches de celles auxquelles le métal sera soumis.

Un fait important à relever est que la corrosion peut être nettement différente d'un endroit à l'autre à l'intérieur d'un appareil de réaction chimique. Les conditions ne sont évidemment pas les mêmes dans un liquide et dans les vapeurs qu'il émet. Il faut donc faire plusieurs tests et s'attendre à des résultats différents suivant la position de l'échantillon. Dans le tableau II sont groupés quelques résultats obtenus au laboratoire par la méthode de la perte de poids, dans des conditions correspondant à celles de l'atelier. Les échantillons utilisés comportaient tous une soudure. Il ne faut pas attacher aux chiffres inscrits dans le tableau une valeur absolue, car ils peuvent varier légèrement d'un essai à l'autre. Ce qui est instructif, c'est la comparaison des attaques pour différents métaux dans les mêmes conditions. Les essais 1, 2 et 3 montrent que le cuivre résiste bien au mélange d'acide butyrique et de trichlorure de phosphore, cela provient du fait que ce mélange n'est pas oxydant¹⁶. Dans les essais 4 et 5 il y a un écart sensible entre les valeurs mesurées dans le liquide et dans la vapeur. Il s'agit de la préparation du bromure d'éthyle ; dans le liquide il se forme intermédiairement de l'acide bromhydrique, très actif, alors qu'il n'y en a pratiquement plus dans les vapeurs. Dans l'essai 6 l'attaque est plus vive dans les vapeurs en raison de la présence d'air, c'est-à-dire d'oxygène, et d'eau qui facilite l'attaque du cuivre. L'essai 8 confirme la résistance du cuivre vis-à-vis de l'acide chlorhydrique froid, qui n'est pas oxydant. Les essais 8 à 19 montrent la résistance remarquable de l'Hastelloy B dans des conditions où le cuivre (essais 9, 13, 17) est attaqué de façon appréciable.

Les essais 20 et 21 permettent de comparer les résistances respectives du plomb et de l'acier dans un mélange de chlorure de thionyle et de diméthylaniline ;

¹⁶ G. H. DAMON et R. C. CROSS, *J. Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 231.

les essais 22 et 23 mettent en relief le peu de résistance du cuivre dans un mélange de chlorure de thionyle et d'acide cinnamique.

Il peut arriver qu'un essai d'attaque indique une augmentation du poids de l'échantillon, ce qui est à première vue paradoxal. Cela provient du fait que le métal s'est recouvert d'une pellicule protectrice formée du produit de corrosion. Il convient dans ce cas de rincer l'échantillon en prenant garde de ne pas arracher la pellicule et de recommencer l'essai qui sera concluant.

La lutte contre la corrosion dans l'industrie chimique ne peut pas être bien menée par les moyens habituellement utilisés qui sont : les revêtements de toutes sortes (peintures, vernis, étamage, galvanisation, chromage, nickelage, émaillage, etc.), la protection cathodique (protection par l'emploi d'un courant électrique auxiliaire), oxydation anodique dans le cas de l'aluminium¹⁷ et les inhibiteurs (produits dont la présence en faible quantité limite la corrosion¹⁸. Ces moyens ne sont en général pas suffisants pour assurer une protection contre des réactifs très agressifs et ils peuvent difficilement être appliqués dans les conditions habituelles des réactions de la chimie industrielle. La lutte s'organise d'une autre façon, par la création d'alliages nouveaux particulièrement résistants, qui sont malheureusement encore onéreux. Les alliages Hastelloys présentent par exemple une remarquable stabilité envers l'acide chlorhydrique concentré chaud, mais un appareil en Hastelloy coûte deux fois plus que le même appareil en cuivre. Le titane est un métal très intéressant du fait de sa résistance et de sa faible densité mais son prix est de 240 fr. le kg pour les tôles, alors que le cuivre coûte environ 5 fr. et l'acier inoxydable 8 fr. le kg.

¹⁷ E. ZUNNÜGG, *Chimia* 1 (1947) 74.

¹⁸ L. PIATTI, *Chimia* 5 (1951) 8.

Voir également l'ouvrage *Korrosion VIII*, Verlag Chemie, Weinheim-Bergstraße 1955, qui contient 20 conférences sur la corrosion tenues au Congrès de la corrosion à Francfort-sur-le-Main en 1954.

Tableau II

| No essai | Milieu corrosif | Métal | Température | Corrosion (g/m ² h) | |
|----------|---|-------|-------------|--------------------------------|------------------|
| | | | | dans le liquide | dans les vapeurs |
| 1 | acide butyrique + PCl ₃ | 18/8 | 80° | 1,422 | 1,027 |
| 2 | acide butyrique + PCl ₃ | Pb | 80° | 9,420 | 6,820 |
| 3 | acide butyrique + PCl ₃ | Cu | 80° | 0,803 | 0,620 |
| 4 | NaBr, H ₂ SO ₄ , C ₂ H ₅ OH, H ₂ O | 18/8 | 80° | 176,0 | 1,320 |
| 5 | NaBr, H ₂ SO ₄ , C ₂ H ₅ OH, H ₂ O | Pb | 80° | | 6,460 |
| 6 | HCOOH, C ₆ H ₆ , H ₂ O | Cu | 80° | 0,720 | 4,600 |
| 7 | HCOOH, C ₆ H ₆ , H ₂ O | 18/8 | 80° | 0 | 0,600 |
| 8 | HCl 35% | Cu | 20° | 0,080 | — |
| 9 | HCl 35% | Cu | 85° | 3,230 | — |
| 10 | HCl 35% | HB | 20° | 0,009 | — |
| 11 | HCl 35% | HB | 85° | 0,079 | — |
| 12 | AlCl ₃ 20% dans H ₂ O | Cu | 20° | 0,068 | — |
| 13 | AlCl ₃ 20% dans H ₂ O | Cu | 85° | 1,660 | — |
| 14 | AlCl ₃ 20% dans H ₂ O | HB | 20° | 0,200 | — |
| 15 | AlCl ₃ 20% dans H ₂ O | HB | 85° | 0,640 | — |
| 16 | HCl, AlCl ₃ , H ₂ O | Cu | 20° | 0,300 | — |
| 17 | HCl, AlCl ₃ , H ₂ O | Cu | 85° | 1,900 | — |
| 18 | HCl, AlCl ₃ , H ₂ O | HB | 20° | 0,040 | — |
| 19 | HCl, AlCl ₃ , H ₂ O | HB | 85° | 0,260 | — |
| 20 | SOCl ₂ , diméthylaniline | 18/8 | 10° | 0 | — |
| 21 | SOCl ₂ , diméthylaniline | Pb | 10° | 13,700 | — |
| 22 | SOCl ₂ , acide cinnamique | 18/8 | 120° | 0,040 | 0,070 |
| 23 | SOCl ₂ , acide cinnamique | Cu | 10° | 5,330 | — |

18/8 = acier inoxydable, 18 % Cr, 8 % Ni

HB = Hastelloy B, 30 % Mo, 60 % Ni, 7 % Fe

Il est permis d'espérer que dans un proche avenir, il y aura sur le marché assez d'alliages spéciaux à des prix abordables pour permettre la réalisation industrielle de n'importe quelle réaction chimique.

Eine automatische Pipette mit Pipettiervorrichtung*

Von H. SCHWEIZER, dipl. Chem.

Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon

Für Düngemittel-, Pflanzen- und Bodenserienanalysen wurde zur Einsparung von Arbeitszeit und zur Erhöhung der Analysengenauigkeit im Laufe der Jahre eine automatische Pipette entwickelt, wie sie in Abb. 1 dargestellt ist. Sie ist einfach im Gebrauch und unterscheidet sich

* Hersteller: Glasapparatefabrik A. Dumas, Zürich; Apparatebau W. Frei, Zürich-Oerlikon. Diesen beiden Firmen möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen für ihre Mithilfe bei der Entwicklung der Pipette mit Pipettiervorrichtung, sowie dem Vorstand der Agrikulturchemischen Abteilung, Herrn Dr. GEERING, für die Zurverfügungstellung von Material und Räumlichkeiten dienstlich und auferdienstlich, ferner den Herren Dr. SCHÜTZ, W. HAHN und O. STAMPELI.

im äußeren Aufbau kaum von der Vollpipette. Da sie keine Glashähnen aufweist wie andere automatische Pipetten, ist sie praktisch keinen Störungen unterworfen. Gleichzeitig ist das Arbeiten mit dieser Pipette sehr bequem, indem die Augen geschont werden und man in sitzender Stellung pipettieren kann. Sie eignet sich auch sehr gut zum Pipettieren von Flüssigkeiten, welche über einem Bodensatz bzw. Niederschlag stehen, ohne daß ein Aufwirbeln der festen Teile auftritt, ferner zum Pipettieren von Getränken, Milch usw., und leistet überall dort vorzügliche Dienste, wo es auf höchste Genauigkeit ankommt.

Die Füllung geschieht durch Ansaugen am seitlichen Ansatzrohr, wobei das Luftloch mit dem Zeigefinger der bedienenden Hand geschlossen wird. Durch Drehung der Pipette um etwa 45° wird der Füllvorgang unterbrochen, indem eine unten geschliffene KPG-Glaswelle (\varnothing 10 mm), welche durch das zugehörige KPG-Rohr geführt wird (fetten ist überflüssig), auf den Überlauf (Marke), bestehend aus einem höchstens 5 mm langen oben geschliffenen Kapillarrohr, gepreßt wird (äußerer \varnothing des Kapillarrohrs 6 bis 8 mm, innerer \varnothing 1,2 bis 2,5 mm).

Die benötigten Messingteile, Wellenhalter mit seitlichen Nocken und Hebensatz, sowie Glocke mit Führungsschlitzen sind mit Piccin mit der Glaswelle bzw. dem Pipettenkörper verbunden. Der Wellenhalter wird durch das Federgehäuse geführt, welches mit dem Pipettenhalter verbunden wird. Dieser Abschluß hat sich für wässrige Lösungen sehr gut bewährt, bei einer 10-, 20- und 100-ml-Pipette. Die Glaswelle könnte man auch durch einen Elektromagneten heben oder durch einen Exzenterhebel oder eine Schraube usw., doch ist vorliegende Ausführung durch Drehung der Pipette einfacher. Bei den ersten Modellen wurde anstelle des KPG-Rohrs und der KPG-Welle ein gewöhnliches Wasserhahnenoberteil verwendet, wobei der unten mit einem Gummiplättchen verschene Hahnschaft durch Drehung der Pipette auf die Kapillare gepreßt wurde. Diese Modelle wiesen einige Nachteile auf, wie Abnutzung des Gummiplättchens und Korrosion des Metalls.

Es ist nicht notwendig, daß die beiden Abschlußflächen (Glaswellen- und Kapillarrohrquerschnitt) genau gleich groß sind. Eventuell überhängende Flüssigkeit wird nach dem Füllungsunterbruch sofort nachgezogen. Ein Pipettenmodell, bei welchem der Glaswellenquerschnitt größer ist als der Überlaufquerschnitt, hat sich sehr gut bewährt. Nach jeder Pipettierung bleiben zwischen den beiden Abschlußflächen immer etwa 0,3 mm³ Flüssigkeit zurück (ungefähr die Hälfte eines Flüssigkeitskügelchens mit dem Durchmesser des inneren Kapillarrohrs), was beweist, daß diese automatische Markeneinstellung fehlerfrei ist und folglich ein genaueres Arbeiten gewährleistet ist als mit der Vollpipette.

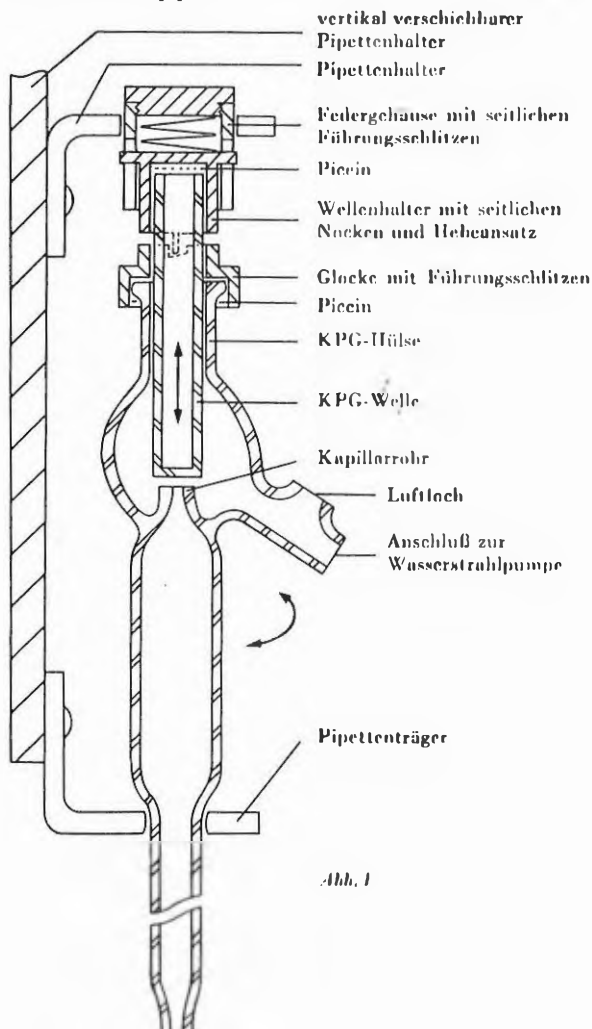


Abb. 1

Die Entleerung der Pipette geschieht bei offenem Luftloch durch Rückwärtsdrehen derselben in die Ausgangslage, wodurch die Glaswelle wieder gehoben wird (um etwa 1 mm). Gegen Ende des Auslaufs wird die Pipettenspitze mit dem etwas schräg gestellten Becherglas in Berührung gebracht und nach beendigem Auslauf sofort wieder entfernt. Die Pipette ist auf Auslauf geeicht. Die Auslaufzeiten können sehr kurz bemessen werden, ohne wesentliche Beeinträchtigung der Genauigkeit. Bei einer 10- und 20-ml-Pipette mit je 7 sec Auslaufzeit betragen die Schwankungen der abgemessenen Mengen weniger als 1⁰/₁₀₀.

Das Vorspülen der Pipette geschieht dadurch, daß man von der neuen Lösung eine größere Menge durchschleust oder durch ein- bis zweimaliges kurzes Eintauchen je einige ml Flüssigkeit durch die Pipette durchsprudeln läßt. Die an den Pipettenwandungen anhaftenden Flüssigkeitsmengen nach erfolgtem Auslauf sind sehr klein und können meistens vernachlässigt werden. Bei der 10-ml-Pipette mit normaler Auslaufzeit bleiben etwa 0,1 ml (1%) und bei der 100-ml-Pipette 0,3 ml (0,3%) zurück.

Die Flaschen, Kolben usw., welche die zu pipettierenden Lösungen enthalten, werden mit den Bechergläsern usw. auf eine in den Tisch eingelassene Drehscheibe gestellt (\varnothing etwa 830 mm), welche leicht in sitzender Arbeitsstellung mit einer Hand bewegt werden kann (siehe Abb. 2). Mit der andern Hand bedient man die Pipette, welche an einem um eine Säule drehbaren Arm montiert ist und an demselben vertikal verschoben werden kann. Pipetten anderer Größen sind an separaten Armen montiert. Die verschiedenen Arme sind voneinander unabhängig um die Säule drehbar. Die Ansaugleitungen sind über einen Mehrweghahnen mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Durch diese Anordnung ist jede Pipette sofort griff- und betriebsbereit. Die Lebensdauer dieser montierten Pipetten ist größer als diejenige der Vollpipetten. Eine solche automatische Pipette war jahrelang in Betrieb, wobei einige zehntausend Pipettierungen vorgenommen wurden, ohne daß sie jemals in Brüche ging.

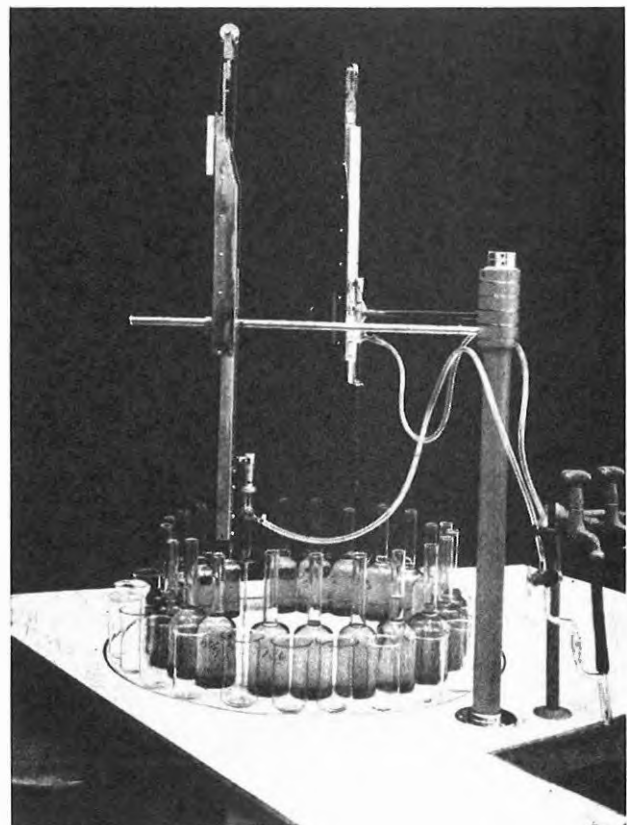


Abb. 2. Pipette mit Pipettier Vorrichtung (Patent angemeldet)

Chronique Chronik Cronaca

Dr. John Eggert, ordentlicher Professor für Photographie an der ETH Zürich, der Verfasser des bekannten Lehrbuches für physikalische Chemie, begibt am 1. August den 65. Geburtstag. Bis zum Ende des letzten Weltkrieges hatte JOHN EGGERT die Leitung des wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der Agfa inne. 1946 wurde er als Nachfolger Professor RÜST'S zum Vorsteher des Photographischen Institutes der ETH gewählt.

Universität Basel. Der Regierungsrat des Kantons Baselstadt ernannte PD Dr. FRANZ GRÜN von Basel zum außerordentlichen Professor für physikalische Chemie an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel.

Universität Genf. Vom Staatsrat des Kantons Genf wurde Dr. CARL LINDER zum ordentlichen Professor für mathematische Statistik und Dr. MARC VUAGNAT zum außerordentlichen Professor für Mineralogie an der Universität Genf ernannt.

Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel (IKS). Die IKS bezog vor kurzem ein neues Laboratoriums- und Verwaltungsgebäude in Bern. Die Kontrollstelle begutachtet alle pharmazeutischen Spezialitäten und die für den Publikumsgebrauch bestimmten Heilapparate. Von 100 neu angemeldeten Arzneimitteln müssen 10 bis 15 zurückgewiesen werden, weil ihre Zusammensetzung wertlos oder schädlich ist oder mit den Angaben des Herstellers nicht übereinstimmt. Neben der Eingangsprüfung der Heilmittel erfolgt auch deren periodische Nachkontrolle. Dank den neuen geräumigen und gut eingerichteten Laboratorien können diese Nachkontrollen nun häufiger als bisher durchgeführt werden. Jährlich sollen rund 1000 Heilmittel auf dem Wege der Stichprobe zusätzlich untersucht werden. In der Schweiz sind über 20000 pharmazeutische Spezialitäten im Handel.

Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie. Am 30. Juni 1956 wurde in Bern auf die Initiative von Dr. M. SANZ (Genf) die *Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie* gegründet. Die Vereinigung bezweckt den Zusammenschluß der in der Schweiz in klinischer, medizinischer und biologischer Chemie tätigen Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten. Bis zur ersten Vollversammlung werden die Geschäfte durch einen provisorischen Vorstand geführt, der sich wie folgt zusammensetzt: Prof. Dr. H. AENI (Bern) Präsident, Dr. BRECHBÜHLER (Genf), Dr. HÄSSIG (Bern), Dr. SANZ (Genf), Dr. WALSER (Basel) und Dr. WUNDERLY (Zürich). An der Gründungsversammlung haben sich rund 60 Mitglieder eingeschrieben.

Berner Chemische Gesellschaft. Anlässlich der Hauptversammlung vom 2. Juli 1956 hielt Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH (Zürich) einen Vortrag über «Komplexbildung in wässriger Lösung». Im geschäftlichen Teil der Sitzung wurde, anstelle des zurücktretenden Prof. Dr. O. HÖGL, Prof. Dr. W. BUSER als Präsident gewählt. Als Sekretär wurde Dr. E. LÜSCHER und als Kassier Dr. P. VON TAVEL im Amte bestätigt.

† *Dr. Jules Bebié*, einer der bedeutendsten Schweizer Pioniere der chemischen Forschung in den Vereinigten Staaten, ist in St. Louis im Alter von 79 Jahren verstorben. Er entstammte einer alten Zürcher Familie und hatte seine Studien an der ETH absolviert. 1905 trat er in die Monsanto Chemical Works in St. Louis ein. 1925 wurde er Vizepräsident und Forschungsdirektor dieses großen amerikanischen Chemiekonzerns. Später widmete er sich der wissenschaftlichen Forschung und Lehrtätigkeit an der Washington University in St. Louis.

Entdeckung des Neutrinos. In den Laboratorien von Los Alamos in New Mexico konnte die Existenz des Neutrinos nachgewiesen werden. Die Existenz dieses Elementarteilchens wurde bereits im Jahre 1934 im Zusammenhang mit der Theorie des Betazerfalls von FERMI und PAULI postuliert, konnte jedoch bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Nach der Identifizierung des Antiprotons in den Laboratorien der Universität von Kalifornien in Berkeley ist dies die zweite Entdeckung auf dem Gebiet der Elementarteilchenphysik innerhalb eines Jahres.

Prof. Dr. Lise Meitner, F.M.R.S., vielfacher Ehrendoktor, Mitglied zahlreicher wissenschaftlicher Akademien, konnte ihr 50jähriges Doktorjubiläum feiern. Die Wiener Universität erneuerte ihr Doktordiplom in einer akademischen Feier.

† *Prof. Dr. phil. F. Kuss*, Dr.-Ing. E. h., Dr. rer. nat. h. c., verstarb am 17. Juni 1956 in Duisburg im Alter von 67 Jahren. Er war langjähriger Vorsitzender des Vorstandes der Duisburger Kupferhütte. E. Kuss war von 1953 bis 1955 erster Vorsitzender der Deutschen Bunsengesellschaft. Er war Mitherausgeber der Zeitschrift *Chemie-Ingenieur-Technik*. Seit 1952 hatte er den Kuratoriumsvorsitz des Gmelin-Instituts inne. 1950 hat er die Alfred-Stock-Gedächtnisstiftung ins Leben gerufen, welche jährlich eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiet der anorganischen Chemie auszeichnet.

† *E. Leitz sen.*, Ehrendoktor und Ehrensenator mehrerer deutscher Hochschulen, Seniorchef der Leitz-Werke in Wetzlar, verstarb am 15. Juni 1956 im Alter von 85 Jahren.

Informations Informationen Notizie

SVMT-Diskussionstag. Der Schweizerische Verband für Materialprüfung in der Technik veranstaltet am 21. September 1956 in Zürich einen Diskussionstag zum Thema der Anwendung radioaktiver Isotopen zum Studium technischer Prozesse. Auskunft beim Sekretariat, Leonhardstraße 27, Zürich.

XV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie. Vom 9. bis 16. September 1956 findet in Lissabon der 15. IUPAC-Kongreß als Kongreß für analytische Chemie statt. Neben fünf Hauptvorträgen sind wissenschaftliche Mitteilungen über folgende Gebiete vorgesehen: 1. Mikrochemische Methoden, 2. Biologische Methoden, 3. Elektrische Methoden, 4. Optische Methoden, 5. Radiochemische Methoden, 6. Organische Komplexe, 7. Statistische Auswertung der Resultate, 8. Methoden der Adsorption und Verteilung, 9. Allgemeines, 10. Normung der Methoden und verschiedene Anwendungen. Generalsekretariat: Instituto Superior Technico, Avenue Rovisco Pais, Lissabon.

Seaboard and Western Airlines. Die Pionierfrachtliniengesellschaft Seaboard and Western Airlines Inc., das einzige flugplanmäßig fliegende Frachttransportunternehmen über dem Nordatlantik, betreibt ab 15. Juli 1956 eigene Büros in Zürich-Kloten und Genf-Cointrin. Die seit 1947 bestehende Zusammenarbeit mit der Firma Hans Im Obersteg & Cie. AG in Basel wurde auf dieses Datum gelöst. Die Seaboard and Western Airlines, die eine führende Rolle in der Entwicklung des Luftfrachtgeschäftes zwischen der Schweiz und den Vereinigten Staaten spielt, bringt seit Jahresbeginn IATA-Tarife zur Anwendung und ist seit Aufnahme des flugplanmäßigen Betriebes IATA-Mitglied.

Carrier Corporation. Die Carrier Corporation in den USA, das größte Weltunternehmen auf dem Gebiet der Klimaanlagen und der Kältetechnik, hat in Zürich eine europäische Zweigstelle unter dem Namen Carrier AG errichtet.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Auszug aus dem Protokoll der 37. Generalversammlung

Samstag, den 23. Juni 1956, 15 Uhr
im Restaurant «Zunftthaus zur Zimmerleuten» in Zürich

Nach der wissenschaftlichen Sommertagung (siehe *Chimia* 10 [1956] 167) wurden unter dem Vorsitz von Präsident Dr. E. ZIEGLER die folgenden Traktanden behandelt:

1. Protokoll der Generalversammlung 1955. Das in Nr. 7/1955 der *Chimia* publizierte Protokoll der Generalversammlung vom 4. Juni 1955 wird stillschweigend genehmigt.

2. Präsidialbericht 1955.

3. Bericht des Präsidenten der Schweizerischen Chemiker-Kammer über das Jahr 1955.

4. Bericht der Geschäftsstelle für 1955.

5. *Chimia* und *Schweizer Chemiker* im Jahre 1955. Diese in Nr. 5/1956 der *Chimia* erschienenen Berichte werden von der Versammlung diskussionslos genehmigt.

Der Vorsitzende dankt für die Arbeit des abtretenden Redaktors, Dr. H. AMMANN, und stellt seinen Nachfolger, Prof. Dr. W. BUSER, vor.

6. Bericht des Kassiers und der Rechnungsrevisoren. Die Rechnung liegt gedruckt vor. Der Antrag der Rechnungsrevisoren auf Genehmigung der Rechnung und Decharge-Erteilung an den Kassier wird von der Versammlung einstimmig zum Beschluß erhoben.

7. Wahlen

a) des Vorstandes. Die bisherigen Mitglieder stellen sich für eine Wiederwahl zur Verfügung und werden *in globo* wiedergewählt:

Dr. H. AMMANN, Fribourg
F. BARFUSS, dipl. Chem., Basel
W. BURRI, dipl. Chem., Luzern
Dr. A. FERRERO, Genf
P. KOLLER, dipl. Chem., St. Gallen
Dr. MAX LÜTHI, Burgdorf
Dr. E. ZIEGLER, Kemptthal

Die Generalversammlung wählt auf Vorschlag des Vorstandes Dr. MAX LÜTHI als neuen Präsidenten, nachdem Dr. E. ZIEGLER eine Wiederwahl abgelehnt hat. Außerdem wird als neues Vorstandsmitglied gewählt: Dr. M. RUTISHAUSER, Attisholz.

b) Wahl von 10 Mitgliedern der Schweizerischen Chemiker-Kammer. Entsprechend dem Stand der Gliederung der Mitglieder sind von der Generalversammlung 6 Hochschulchemiker und 4 Technikumschemiker zu wählen. Je ein weiterer Hochschulchemiker und Technikumschemiker sowie der Präsident der Schweizerischen Chemiker-Kammer werden vom Vorstand aus seiner Mitte ernannt. Zur Wiederwahl stellen sich zur Verfügung und werden gewählt:

Dr. H. AMMANN, Fribourg
Dr. K. FREY, Birmingen
Dr. R. GUNST, Basel
Dr. E. ZIEGLER, Kemptthal
P. BÜHLER, dipl. Chem., Thun
W. EDINGER, dipl. Chem., Aarau
A. SCHWEIZER, dipl. Chem., Muttenz

Prof. Dr. R. SIGNER, Bern, hat eine Wiederwahl abgelehnt, und E. HAFNER, dipl. Chem., Attisholz, ist Ende letzten Jahres verstorben. Als neue Mitglieder werden gewählt:

Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Zürich
Dr. H. GUYER, Schaffhausen
F. SCHMID, dipl. Chem., Bern

c) Wahl der Rechnungsrevisoren. E. STILLI, dipl. Chem., Basel, wird wiedergewählt, und für den zurücktretenden Dr. F. KUTTER, Zürich, wird Dr. H. R. WAHLI, Muri-Bern, gewählt.

8. Budget und Jahresbeitrag. Das Budget wird genehmigt und der Jahresbeitrag wie folgt festgesetzt:

Fr. 25.- für Einzelmitglieder
Fr. 15.- für Studentenmitglieder
Fr. 100.- für Firmenmitglieder

9. Verschiedenes. Dr. A. FERRERO macht Ausführungen über die F. I. C. C. I. A. (Fédération Internationale des Cadres de la Chimie et Industries Annexes), siehe *Chimia* 10 (1956) 167.

Referate über «Biologische Oxydation»

Die an der Generalversammlung vom 23. Juni 1956 gehaltenen Referate über «Biologische Oxydation» werden im Laufe des Herbstes 1956 in der *Chimia* erscheinen.

Aus dem Vorstand des SChV

Auf Grund der an der Generalversammlung vom 23. Juni 1956 erfolgten Wahlen hat sich der Vorstand des SChV an seiner Sitzung vom 21. Juli 1956 für die Amtsperiode 1956/59 wie folgt neu konstituiert:

Präsident: Dr. MAX LÜTHI, Burgdorf
Vizepräsident: Dr. A. FERRERO, Genf
Sekretär: F. BARFUSS, dipl. Chem., Basel
Kassier: W. BURRI, dipl. Chem., Luzern
Beisitzer: PD Dr. H. AMMANN, Fribourg
P. KOLLER, dipl. Chem., St. Gallen
Dr. M. RUTISHAUSER, Attisholz-Riedholz
Dr. E. ZIEGLER, Kemptthal

Zum Präsidenten der *Schweizerischen Chemiker-Kammer* wählte der Vorstand für die neue Amtsperiode Dr. A. FERRERO, Genf, und als Delegierte des Vorstandes in die beiden Ständekommissionen Dr. MAX LÜTHI, Burgdorf, und F. BARFUSS, dipl. Chem., Basel.

Schweizerische Chemiker-Kammer

Am 6. Juli 1956 fand in Zürich zwischen Delegationen des Vorstandes der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie und der Schweizerischen Chemiker-Kammer eine Aussprache über das *Nachwuchsproblem* im Chemikerberuf statt, welche dem gegenseitigen Meinungsaustausch über dieses Problem gewidmet war. Die Kontaktnahme in dieser für die Schweizer Chemiker wichtigen Frage soll fortgesetzt werden.

Neue Mitglieder

Diggelmann Kurt, dipl. Chem., Bois homogène S. A., Saint-Maurice
Goldberger Hans, Ing.-Chem., Meienweg 6, Zofingen
Grütter Andreas, stud. chem., Selbühlweg 5, Bern
Heß Walter, stud. chem., Hofstraße 49, Zürich 7/32
Lüthi Christian, stud. chem., Herrengasse 11, Bern
Dr. A. Wander AG, Monbijoustraße 115, Bern

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

Fünfte Weltkraftkonferenz Wien 1956

Die Initiative zur Gründung der Weltkraftkonferenz wurde im Jahre 1924 von D. N. DUNLOP ergriffen. Er verfolgte damit das Ziel, eine weltumspannende Verbindung zwischen den verschiedenen Zweigen der Energiewirtschaft, zwischen Fachleuten und zwischen Wissenschaftlern, Technikern und Verwaltungen zu schaffen.

Die fünfte Weltkraftkonferenz fand vom 17. bis 23. Juni unter dem derzeitigen Präsidenten, Sir HAROLD HANTLEY (Großbritannien), statt. Aus 53 Nationen waren rund 3000 Personen vertreten. In 287 Einzelberichten wurden Beiträge zu folgenden Teilgebieten vorgelegt: *A* Überblick über die Entwicklung der nationalen Energiewirtschaften von 1950 bis 1954, *B* Statistische Methoden in der Energiewirtschaft, *C* Aufbereitung fester Brennstoffe, *D* Verflüssigung von Brennstoffen, *E* Aufbereitung flüssiger Brennstoffe, *F* Vergasung von Brennstoffen, *G* Aufbereitung gasförmiger Brennstoffe, *H* Wirtschaftliche und technische Probleme der Ferngasversorgung, *G*₁ Wärmekraftanlagen, Gesamtanlage, Planung, *G*₂ Wärmekraftanlagen, Konstruktive und betriebliche Probleme der Dampfkessel, *G*₃ Wärmekraftanlagen, Technische Probleme der maschinellen Ausrüstung, *H*₁ Wasserkraftanlagen, Theorie und Konstruktion, *H*₂ Wasserkraftanlagen, Ausführung und Betrieb, *I*₁ Atomenergie, Grundlagen und Konstruktion der Reaktoren, *I*₂ Atomenergie, Metallkundliche und chemische Probleme, Schutzmaßnahmen, *K* Sonstige Energiequellen und Sonderverfahren zur Nutzbarmachung von Energiequellen, *L* Abwasserreinigung in Energieanlagen, *M* Abgasreinigung in Energieanlagen, *N* Technische Probleme der internationalen energiewirtschaftlichen Zusammenarbeit, *O* Wirtschaftliche Probleme der internationalen energiewirtschaftlichen Zusammenarbeit.

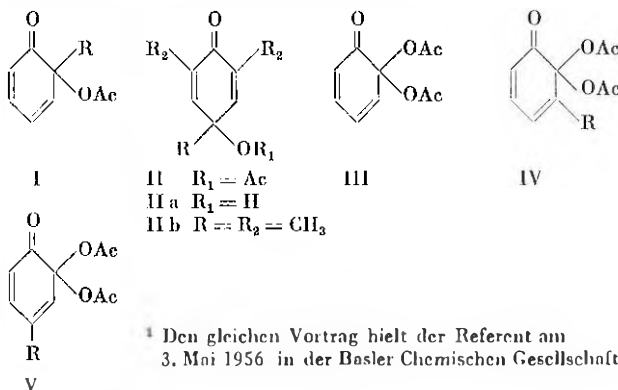
Über die Konferenz wird ein gedruckter Gesamtbericht herausgegeben, der im Umfang von etwa 7000 Seiten anfangs 1957 erscheinen wird. (Die Angaben sind einem Bericht von Dr. H. DERINGER entnommen.)

Chemische Gesellschaft Zürich

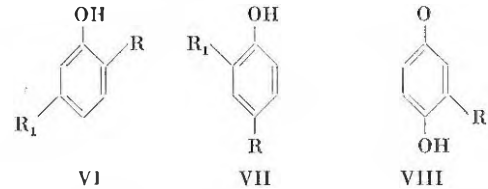
Sitzung vom 2. Mai 1956

F. WESSELY (Wien), Über die Chemie der Chinole¹

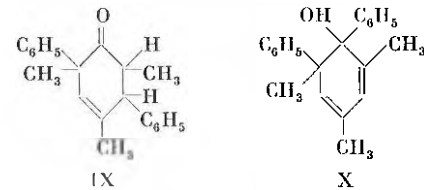
Der Referent hat im Verlauf seiner Untersuchungen über die Oxydation von Phenolen mit Bleitetraacetat verhältnismäßig leicht die Acetate von *o*-Chinolen I und *p*-Chinolen II erhalten. Bei den ersteren können auch die andern C-Atome, bei den letzteren auch die C-Atome 3 und 5 durch Alkyl- oder Arylreste besetzt sein. Aus Phenol sowie den *m*-mono- oder disubstituierten und *p*-substituierten Phenolen entstehen neben II auch Verbindungen der Typen III, IV und V.



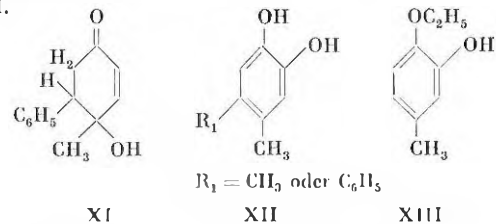
Als α,β -ungesättigte Ketone zeigen diese Verbindungen theoretisch interessante und präparativ verwendbare Additionsreaktionen. Durch Einwirkung von metallorganischen Verbindungen R_1Me erhielt man aus I Phenole der allgemeinen Formel VI, aus II mit GRIGNARD-Verbindungen solche von der Formel VII und schließlich mit lithiumorganischen Verbindungen neben VII auch Phenole vom Typus VIII.



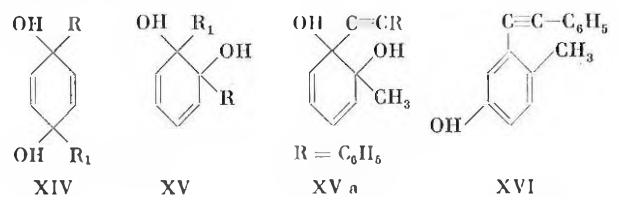
Der Bildungsmechanismus dieser Verbindungen wurde aufgeklärt, ebenso derjenige von zwei isomeren Verbindungen der Formel $C_{21}H_{22}O$, die durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid bzw. Phenyllithium auf II b erhalten werden und die Konstitutionen IX und X besitzen.



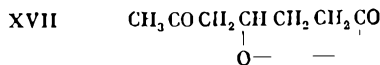
Freie Chinole führen mit metallorganischen Verbindungen auch zu Stoffen der hydroaromatischen Reihe, weil dabei die zur Aromatisierung führende Reaktion unterbleibt. Man erhält so aus II a ($R = CH_3$, $R_2 = H$) mit Phenylmagnesiumbromid die Verbindung XI. Durch Einwirkung von GRIGNARD-Verbindungen auf V ($R = CH_3$) entstehen mit Methyl- oder Phenylmagnesiumbromid Brenzkatechinderivate, mit Äthylmagnesiumbromid hingegen der Äthyläther des Homobrenzkatechins XIII.



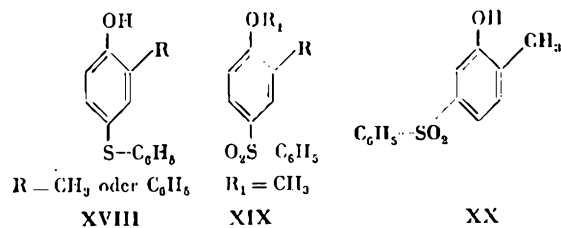
Aus *p*-Chinolacetaten oder *p*-Chinolen erhält man unter bestimmten Bedingungen instabile Cyclohexadienderivate der Formel XIV, die unter Pinakolinumlagerung leicht in die Phenole VII oder VIII übergehen. Hingegen konnten aus den *o*-Chinolacetaten die analogen Diole der Formel XV nicht erhalten werden. Diese sind aber durch Einwirkung der Magnesiumverbindungen von $RC\equiv CH$ ($R = C_6H_5$ oder C_4H_9) auf I ($R = CH_3$) zugänglich. Die Verbindung XV a wird mit Pyridin und Essigsäureanhydrid zu einem Phenol der Konstitution XVI umgelagert.



Die Darstellung der freien Chinole aus den *o*-Chinolacetaten, die einen weiteren Weg zur hydroaromatischen Reihe erschlossen hätte, ist nicht gelungen. Bei den Versuchen zur Abspaltung der Acetylgruppe durch saure oder alkalische Verseifung treten andere Reaktionen ein. So bilden sich bei der Einwirkung von 0,2 *n*-NaOH in der Hitze auf I zwei Verbindungen, eine Monocarbonsäure C₁₄H₁₈O₄, deren Konstitution noch nicht völlig aufgeklärt ist, und eine durch Abbau und Synthese identifizierte Verbindung der Formel XVII.



Die meisten Anlagerungen an die *o*- und *p*-Chinolacetate finden ihre Erklärung durch eine primäre 1,2- bzw. 1,4-Addition an das konjugierte System C=C-C=O. Läßt man hingegen Phenylmercaptan auf I (R = CH₃ oder C₆H₅) einwirken, so entstehen Reaktionsprodukte von der Konstitution XVIII, die durch Synthese der Verbindung XIX bewiesen wurde. 1,4-Addition von C₆H₅SO₂H an I (R = CH₃) führt zum Sulfon XX, dessen Konstitution ebenfalls durch eine Synthese bewiesen werden konnte.

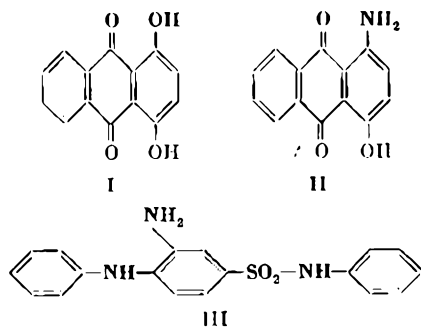


A. BIELER

Farbenchemisches Kolloquium in Basel

Vortrag von S.N. BOYD (Du Pont, Wilmington, USA) am 1. Juni 1956 im Institut für Farbenchemie: *Das Färben von Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen*

Die Untersuchungen befassen sich mit dem Verteilungsgleichgewicht von Dispersionsfarbstoffen beim Färben von Polyglykolterephthalatfasern (Dacron, Terylene). Um die Homogenität der Gleichgewichtssysteme sicherzustellen, werden Farbstoffe von einer gewissen, wenn auch geringen Wasserlöslichkeit ausgewählt, so vor allem



Der Verlauf der Adsorptionsisothermen zeigt, daß es sich bei dem geschilderten Färbeprozess um einen reinen Lösungsmechanismus handelt. Der eingesetzte Farbstoff verteilt sich zwischen Faser und Flotte nach dem NERNST'schen Verteilungsgesetz.

Der Zusatz von Benzoesäure, die als Carrier wirkt, ruft je nach Konstitution des Farbstoffs bestimmte Änderungen im Verteilungsgleichgewicht hervor. Bei den Anthrachinonfarbstoffen (I) und (II) wird die Löslichkeit in Dacron vermindert, da Benzoesäure in der Faser selbst beträchtlich löslich ist.

Beim Nitrofarbstoff (III) wird hingegen die Farbstoffaufnahme deutlich erhöht, wahrscheinlich als Folge einer noch nicht näher bekannten Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Benzoesäure.

Im Vergleich zu Acetatseide stellt Dacron für die Dispersionsfarbstoffe ein günstigeres Lösungsmittel dar. Das färberische Hauptproblem ist nicht etwa ein zu niedriges Verteilungsgleichgewicht, sondern die zu geringe Aufziehgeschwindigkeit der Dispersionsfarbstoffe. Maßgebend für die Aufziehgeschwindigkeit ist außer der Größe des Farbstoffmoleküls (Molekulargewicht) auch dessen Form; ein mehr fadenförmiges Azofarbstoffmolekül zieht besser auf als ein Benzanthronderivat vom selben Molekulargewicht. Wichtig ist ferner ein möglichst wenig hydrophiler Charakter der Farbstoffe, wobei allerdings stark hydrophobe Farbstoffe häufig nicht genügend sublimierfähig sind.

Für die Lichtechtheit von 1,4-disubstituierten Anthrachinonfarbstoffen ist eine möglichst starke Wasserstoffbrücke von den Substituenten zur Carbonylgruppe des Farbstoffes entscheidend wichtig; so weist 1,4-Dioxyanthrachinon (I) eine bedeutend höhere Lichtechtheit auf als 1-Amino-4-Oxy-Anthrachinon (II) oder gar 1-Methylamino-4-oxy-anthrachinon.

G. BACK

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 27. Juni 1956

H. J. EMELÉUS (Cambridge/England), *Some Recent Work on Organometallic Compounds Containing Fluorocarbon Radicals*

Als erster Fluorkohlenstoff ist das Tetrafluormethan, CF₄, von MOISSAN identifiziert worden. In neuerer Zeit sind viele weitere Verbindungen von Kohlenstoff mit Fluor dargestellt worden, welche in ihrer Zusammensetzung den Hauptgruppen der Kohlenwasserstoffe entsprechen. Die Fluorkohlenstoffverbindungen sind in ihren Eigenschaften, so den Schmelz- und Siedepunkten, weitgehend den analogen Kohlenwasserstoffen ähnlich, sind hingegen viel weniger reaktionsfähig als diese.

Kohlenwasserstoffe können in Fluorkohlenstoffe übergeführt werden durch katalytische Fluorierung mit Hilfe von Cu-Ag oder Cu-Au, ferner durch Reaktion mit Kobaltrifluorid und schließlich durch elektrochemische Fluorierung in wasserfreier Flußsäure. Die letztere Methode ist besonders für Verbindungen mit funktionellen Gruppen geeignet und wird unter anderem für die Darstellung von Trifluoressigsäure aus Essigsäure angewandt.

Durch Erhitzen von Fluorkohlenstoffverbindungen mit Jod bilden sich Fluorjodkohlenstoffe, so z. B. aus Silbertrifluoracetat das Trifluorjodmethan, das durch Behandeln mit Quecksilber die Verbindung CF₃HgJ bildet. Aus dieser kann mit Silber- oder Cadmiumamalgam das Hg(CF₃)₂, eine kristalline, wasserlösliche Verbindung, gewonnen werden.

Beim Behandeln von Trifluorjodmethan mit Phosphor, Arsen oder Antimon im Autoklaven entstehen Fluoralkylderivate von den Typen M(CF₃)₃, M(CF₃)₂J und M(CF₃)₂J₂, in denen das Jod durch Umsetzung mit den entsprechenden Silbersalzen durch Chlor, Brom, Fluor oder Cyan ersetzt werden kann. Die Monojodverbindungen reagieren mit Quecksilber unter Bildung von kakodylähnlichen Verbindungen: P₂(CF₃)₄, As₂(CF₃)₄ und Sb₂(CF₃)₄. Aus den jodhaltigen Phosphor- und Arsenverbindungen entstehen durch Hydrolyse oder oxydierende Hydrolyse Verbindungen von stark saurem Charakter: CF₃P(O)₂H₂, CF₃PO(OH)₂, (CF₃)₂PO(OH) und CF₃AsO(OH)₂, (CF₃)₂AsO(OH).

Mit Schwefel bilden sich aus dem Trifluorjodmethan das Disulfid, (CF₃)₂S₂, und in geringeren Mengen die Tri- und Tetrasulfide, von welchen eine Anzahl Derivate hergestellt worden sind. Als weitere Schwefelverbindungen wurden erhalten das Monosulfid (CF₃)₂S, die Quecksilberverbindung Hg(SCF₃)₂, das Thiol CF₃SH und die Chlorverbindung CF₃SCl.

Trifluorjodmethan bildet bei Zimmertemperatur kein stabiles GRIGNARD-Reagens, hingegen kann bei tiefen Temperaturen CF_3MgJ dargestellt werden. Mit diesem lassen sich eine Reihe von normalen Reaktionen ausführen; so erhält man mit Siliciumtetrachlorid die Verbindung $(\text{CF}_3)_2\text{SiCl}_2$. Stabileren Charakter

zeigt die Verbindung $\text{C}_2\text{F}_7\text{MgJ}$. Eine Austauschreaktion vollzieht sich zwischen Lithiummethyl und $\text{C}_2\text{F}_7\text{J}$, wobei mit 80-prozentiger Ausbeute das LiC_2F_7 entsteht, welches als brauchbares Reagens für weitere Synthesen in Betracht kommt.

A. BIELER

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

The Harvey Lectures, Series 50 (1954/55). Herausgegeben von The Harvey Society of New York. IX + 421 Seiten. Academic Press Inc., New York 1956. Gebunden S 8.00. – Der 50. Band der *Harvey Lectures* enthält diejenigen Referate, welche 1954/55 unter den Auspizien der «Harvey Society of New York» über die verschiedensten Gebiete der Biologie gehalten worden sind. Von den insgesamt neun Gastvorlesungen dürften den Chemiker vor allem diejenigen von DU VIGNEAUD über die Struktur der Hypophysenhinterlappenhormone, von ONCLEY über die Lipoproteine des Plasmas, sowie diejenige von SIEMIN über die Biosynthese des Porphyringerüsts interessieren. – Im ersten Vortrag dieser Reihe schildert V. DU VIGNEAUD den Gang seiner glänzenden Untersuchungen, welche zur Konstitutionsermittlung und zur Synthese der beiden Hypophysenhinterlappenhormone Oxytocin und Vasopressin geführt haben, wofür der Autor bekanntlich 1955 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet worden ist. Während sich bei der Isolierung vor allem die Methode der Gegenstromverteilung als äußerst nützlich erwiesen hatte, erlaubte die säulenchromatographische Trennung eine Identifizierung der am Aufbau beteiligten acht Aminosäuren. Die Strukturermittlung ergab, daß es sich bei beiden um zyklische Octapeptide handelt, wobei der Ringschluß durch die Disulfidbrücke des Cystins bewerkstelligt wird. Oxytocin und Vasopressin vom Rind unterscheiden sich lediglich dadurch, daß an die Stelle von Leucin und Isoleucin Phenylalanin und Arginin getreten sind. Von biologischem Interesse ist die Tatsache, daß der Bau des blutdrucksteigernden Prinzips des Hypophysenhinterlappens (Vasopressin) Speziesunterschiede aufweist. Während das aus Drüsen vom Rind isolierte Hormon Arginin-Vasopressin ist, enthält die Hypophyse des Schweins im wesentlichen Lysin-Vasopressin. Die Struktur dieser Octapeptide konnte durch die Totalsynthese dieser Wirkstoffe voll bestätigt werden. – J. L. ONCLEY berichtet über die Lipoproteine im Blutplasma, welche vor allem vom COHNschen Arbeitskreis in Boston untersucht worden sind. Während sich die β -Fraktion durch ein hohes Molekulargewicht von $1,3$ bzw. $2,1 \cdot 10^6$ auszeichnet, fällt bei den wesentlich kleineren Partikeln (Molekulargewicht etwa 200 000) der α -Fraktion die größere Dichte auf. Beide Fraktionen sind indessen von variabler Zusammensetzung und zeigen kontinuierliche Übergänge. Beim β -Lipoprotein beträgt der Protein- bzw. Polypeptidanteil, welcher die physicochemischen Eigenschaften des Moleküls in erster Linie bestimmt, weniger als ein Viertel; der überwiegende Teil besteht aus Cholesterinestern und Phospholipiden. Es scheint, daß dieses Verhalten strukturbedingt ist, indem die Protein Komponente an der Oberfläche, der Lipidanteil dagegen vor allem im Zentrum dieser Partikel angeordnet ist. – Das Referat von D. SIEMIN betrifft die Bildung des Protoporphyringerüsts, wie es im Hämoglobin und den Atmungsfermenten vorkommt. Vor allem mit Hilfe der kernhaltigen Erythrozyten der Ente, welche auch *in vitro* zur Hämoglobinsynthese befähigt sind, sowie der Isotopentechnik (^{15}N und ^{14}C) gelang der Nachweis, daß die blutbildenden Gewebe diese Tetrapyrrolverbindungen aus einfachsten Bausteinen aufzubauen imstande sind. Aus Succinyl-Co A und Glykokoll entsteht im sogenannten Succinat-Glykokoll-Zyklus zunächst α -Amino- β -ketoacidipinsäure, welche nach Decarboxylierung in δ -Aminolevulininsäure übergeht. Auf Grund der Isotopenversuche muß diese Verbindung als der direkte Vorläufer der Monopyrrolverbindung «Porphobilinogen» angesehen werden, wobei diese durch asymmetrische Kondensation von 2 Molekülen δ -Aminolevulininsäure gebildet wird. Die Synthese der Tetrapyrrole über eine Tripyrrolzwischenverbindung bringt schließlich das pathologische Auftreten abnorm gebauter Porphyrine dem Verständnis näher. Sie sind als «Fehlsynthesen» des Organismus zu betrachten und der Gruppe der molekularen Krankheiten zuzuordnen.

H. AEDI

6. Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie am 20./22. April in Mosbach/Baden. Vergleichend Biochemische Fragen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. VII + 176 Seiten. Broschiert DM 24.–. – Das 6. Kolloquium der deutschen Gesellschaft für physiologische Chemie, welches vom 20. bis 22. April 1955

in Mosbach stattfand, war vergleichend biochemischen Fragen gewidmet. Dieses weitgespannte, aber aktuelle Thema wurde in den sechs gehaltenen Referaten von den verschiedensten Seiten beleuchtet. Recht anregend und reizvoll ist die Lektüre der ins Philosophische und Erkenntnistheoretische gehenden Referate von L. ROKA über «Vermutungen über die Entstehung des Lebens», von W. KOSSEL über «Individuation in der unbelobten Welt» sowie von J. B. S. HALDANE über «Die Bedeutung der Makromoleküle für Evolution und Differenzierung». Auf dem Boden eigener, experimenteller Forschung stehen die Referate von M. FLOKIN über «Vergleichende Betrachtung des stationären Zustandes der nichtweißgebundenen Aminosäuren der Tiere», sowie von D. ACKERMANN «Zur vergleichenden Biochemie des Stickstoffs». Besonders im letzterwähnten Referat gelingt es dem Autor am Beispiel der biogenen Amine und der Phosphogene in eindrucklicher Art zu zeigen, über welche vielfältigen Möglichkeiten die Natur zur Leistung gleicher chemischer Aufgaben verfügt. Der Versuch, eine auf den zahlreichen Einzelbeobachtungen fußende Systematik aufzubauen, scheitert nach Ansicht des Autors nicht nur an der Lückenhaftigkeit des Wissens, sondern auch an den unstillbaren Launen der Natur. – Das von H. M. RAUEN stammende Referat über die «Vergleichende Biochemie der C_1 -Körper» umfaßt einerseits die Grundreaktionen, welche der Kohlensäureassimilation der Pflanzen zugrunde liegen, und andererseits diejenigen Umsetzungen, welche beim Tier zum Stoffwechsel der Ein-Kohlenstoff-Fragmente zusammengefaßt werden. Diese phylogenetisch recht «alten» Reaktionen stellen bei der Pflanze, wie auch bei zahlreichen Bakterien den Hauptweg des Stoffwechsels dar; bei Säugern sind es wichtige Seitenwege, welche bei der Synthese von Methylgruppen, Formylradikalen wie auch des Puringerüsts beschriftet werden. Im Mittelpunkt der Transformierungsreaktionen steht das Coenzym F, die 7-Formyl-Tetrahydrofolsäure, während Transmethylierungen über das aktive Methionin, das S-Adenosyl-Methyl-sulfoniumderivat zu gehen scheinen. Insbesondere das letzterwähnte Referat gibt nicht zuletzt wegen seiner sorgfältigen und ausführlichen Darstellung einen guten Überblick über dieses sich für vergleichende Betrachtungen besonders eignende Gebiet. Aus den Diskussionsbemerkungen sowie aus alledem, was nicht in dieser Referatensammlung steht, geht indessen hervor, daß unsere Kenntnisse auf diesem interessanten Gebiet noch sehr lückenhaft sind.

H. AEDI

The Chemical Constitution of Natural Fats, 3., verbesserte Auflage. Von T. P. HILDITCH. XIX + 664 Seiten. Chapman & Hall, Ltd., London 1956. Gebunden; 95 s. – Seit dem Erscheinen des Standardwerkes der Fettanalyse, «Grün-Halden» (1929), und der ersten Auflage des vorliegenden, systematisch nach etwas andern Grundsätzen aufgebauten Werkes (1939) hat die Fettschemie bedeutende Fortschritte gemacht. Diese sind in der dritten Auflage des «Hilditch» bis anfangs 1955 berücksichtigt. – Die Zahl der Fette, deren Konstitution aufgeklärt worden ist, hat sich seit der ersten Auflage mehr als verdoppelt. Die bedeutendsten Fortschritte sind inzwischen in der Kenntnis der Struktur von Glyceriden der festen und flüssigen animalischen wie der vegetabilischen Fette gemacht worden. Die diesbezüglichen Resultate sind übersichtlich zusammengestellt worden, so daß man sich nun ein deutlicheres Bild über den ganzen Fragenkomplex machen kann. – Mit den erweiterten Kenntnissen von den gesättigten und ungesättigten Fettsäuren und den Glyceriden haben sich auch neue Aspekte der Biosynthese von Fetten in den Pflanzen und Tieren ergeben. Diese sind, mit spezieller Berücksichtigung der Fettbildung aus Kohlehydraten, in einem besonders Kapitel behandelt worden. Dasselbe gilt für die Synthese von Glyceriden im Laboratorium, welche wertvolle Anhaltspunkte für die Aufklärung der Konstitution von Fetten liefert. – Den Band beschließt eine Beschreibung der in der Fettanalyse verwendeten Arbeitsmethoden zur Trennung und Identifizierung der Komponenten. Neben die konventionellen sind neuere Methoden getreten, wie z. B. die Trennung mit Hilfe von Hamstoffkomplexen oder durch chromatographische Adsorption, ferner die Bestimmung gewisser Ver-

bindungen durch Spektrophotometrie. Der äußerst reichhaltige Stoff macht den Band zu einem Nachschlagewerk für den Fettehemiker und wird diesem zugleich wertvolle Anregungen vermitteln.

A. BIELER

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik, Band XXII. 438 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Halbleinen DM 31.80. – In zwangloser Folge enthält der neueste Band des Jahrbuches eine Reihe moderner Arbeiten aus den Gebieten chemischer Wasseruntersuchungen, biologischer Forschungen in verschiedenen Gewässern und in Abwasser. – Über Sauerstoffgehalte im Rheinwasser berichtet in einer umfangreichen Arbeit G. EBELING, und zur Ermittlung der relativen Sauerstoffsättigung und des biochemischen Sauerstoffwertes liegen kritische Abhandlungen von H. LÜSSEM und K. VIEHL vor. Zur einfachen Berechnung des Sauerstoffwertes beschreibt R. BURKARD eine Rechenseibe. Mit systematischen Untersuchungen über den Zustand des Bodensees bzw. mit solchen über die Wesermündung beschäftigen sich H. FAST und H. LÜNBURG. R. MÜLLER und O. WIDEMANN vergleichen die verschiedenen kolorimetrischen Verfahren zur Bestimmung des Nitrations in Wasser und stellen fest, daß den Nitrierungsmethoden gegenüber den Oxydationsmethoden eindeutig der Vorzug zu geben ist. Mit analytischer Trennung und physiologischen Effekten von organischen Substanzen in Wasser und Abwasser beschäftigen sich J. HOLUTA und J. TALSZY einerseits und A. SEIBOLD andererseits. Ein interessanter Beitrag zur Physiologie der Eisenbakterien stammt von G. HÖHNEL. B. DIETRICH zeigt Wege zur einwandfreien Ermittlung der Planktonkonzentration in Oberflächengewässern. Über eine neuartige Beurteilung und Plationsverfahren zur Klärung von Abwasser berichten R. KÖPPEN und G. MÜLLER-NEUHAUS. Während L. W. HAASE die Korrosionsprobleme bei Anwendung moderner Entkeimungsverfahren schildert, befassen sich H. KÖNLE mit der Wasseraufbereitung und J. HOLUTA und H. ARMBRUSTER mit der Entsäuerung durch halbgebrante Dolomite. Schließlich sei noch die Untersuchung der Giftigkeit aromatischer organischer Verbindungen auf Fische von W. BUCKSTEG *et al.* erwähnt. Der interessante, recht vielfältige Band des Jahrbuches kann dem Wasserchemiker und Biologen bestens empfohlen werden.

O. GÜBELT

Handbuch der technischen Elektrochemie. Herausgegeben von G. EGGER. 4. Band: *Die Anwendung des elektrischen Ofens in der metallurgischen Industrie.* 3. Teil A: *Elektroöfen in der Industrie der Nichteisenmetalle.* XII + 323 Seiten. Geest & Portig, Leipzig 1956. Gebunden DM 36.–. – In dem vorliegenden Teilband wird die Anwendung des Elektroofens in der Industrie verschiedener Nichteisenmetalle behandelt. Man kann sich allerdings fragen, ob die eingehende Besprechung von Öfen, welche dem Verschmelzen von Erzen oder dem Umschmelzen von Fertigprodukten dienen, noch in ein Handbuch der technischen Elektrochemie gehört. Dieses Vorgehen (das übrigens den amerikanischen Gepflogenheiten entspricht) erscheint jedoch schon dadurch gerechtfertigt, daß das Umschmelzen der Erzeugnisse der großen modernen Metallelektrolysen, z. B. bei Cu und Zn, häufig auf elektrischem Wege erfolgt und mit dem eigentlichen elektrochemischen Prozeß eng verknüpft ist. – Ein erster Abschnitt ist der Anwendung des Elektroofens in der Metallurgie des Cu, Ni, Co und Pb gewidmet, wobei beim Cu namentlich die Verarbeitung der Erze zu Kupferstein sowie das Verschmelzen der Kathoden und der Anodenreste bei der Cu-Raffination eingehend behandelt werden. Die Eigenschaften der Elektroöfen werden dabei klar und übersichtlich mit denjenigen der Flammöfen verglichen. Ein weiteres Kapitel enthält eine gute Übersicht der zahlreichen Verfahren zur elektrothermischen Gewinnung des Zinks, während beim Umschmelzen der Kathoden der Zinkelektrolyse nur die Niederfrequenz-Induktionsöfen der Magdeburger Hütte beschrieben werden (dafür aber sehr gründlich). Die Abschnitte über Zinn und Magnesium sind verhältnismäßig knapp gehalten, da sich hier der Elektroofen bis jetzt nur wenig durchgesetzt hat. Schließlich werden die elektrothermische Erzeugung von Aluminiumlegierungen behandelt und die Möglichkeiten einer nichtelektrolytischen Reindarstellung des Aluminiums diskutiert. Im theoretischen Teil dieses Kapitels hätte man sich vielleicht etwas weniger (mehr oder weniger leicht erkennbare) Schreibfehler gewünscht. – Das Buch enthält eine Fülle von Angaben über Bau und Wirkungsweise von Elektroöfen und zum Teil auch sehr genaue Daten über die in der Praxis tatsächlich festgestellten Betriebskosten und Wärmebilanzen. Dem Metallurgen und dem planenden Ingenieur wird es sicher sehr wertvolle Dienste leisten.

N. IBL

Beiträge zur Technologie der Hochpolymeren. Gummi und Kunststoffe. Von W. SPÄTH. 280 Seiten. Verlag Gantner, Stuttgart 1956. Gebunden DM 27.50. – Das vorliegende, 280 Seiten umfassende,

handliche Werk behandelt die für Gummi und Kunststoffe wichtigen Prüfmethode. Im 1. Teil werden Vergleiche zwischen innerer und äußerer Reibung und allgemeine Modellbetrachtungen an Hochpolymeren behandelt. Im 2. Teil wird die Durchführung und Auswertung von mechanischen Belastungsversuchen beschrieben. Der 3. Teil ist der praktischen Anwendung gewidmet, wobei die Kennzeichnung der einzelnen Grundeigenschaften des Materials kritisch behandelt wird. Auf die Prüfapparate und die praktische Durchführung der Prüfung wird nicht näher eingegangen. Das Buch ist flüssig und klar geschrieben und wird besonders allen Fachgenossen wertvoll sein, die sich mit der Prüfung von Kunststoffen beschäftigen. Es setzt bereits eine ausreichende Kenntnis der allgemeinen Kunststoffeigenschaften voraus und ist daher zur Einführung in das Gebiet nicht geeignet. Der Fachmann wird aber manches Interessante und Neue aus der Darstellung entnehmen können.

H. HOPFF

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. 68.–73., verbesserte und vermehrte Auflage. Begründet von F. W. KÜSTER, fortgeführt von A. THIEL, neu bearbeitet von K. FISCHBECK. XV + 302 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1956. Gebunden DM 16.80. – Das handliche Tabellenwerk ist für jeden, der mit chemischen Arbeiten in Berührung kommt, ein so vertrauter Begriff, daß sich eine nähere Beschreibung erübrigt. Das ständige Bemühen von Herausgeber und Verlag, neuen Wünschen des Praktikers nach Möglichkeit Rechnung zu tragen, ist sehr verdienstvoll. Es sei hier für kommende Auflagen der Wunsch angebracht, bei den maßanalytischen Äquivalentgewichten auch die komplexometrischen Metalltitrationen aufzunehmen. – Die vorliegende Auflage präsentiert sich in der gewohnten Form, mit einem soliden, gefälligen Einband und dem zeitsparenden Griffregister, das man besonders auch bei der fünfstelligen Logarithmentafel zu schätzen weiß. Die laufenden Anpassungen des Zahlenmaterials an neu festgesetzte Atomgewichte lassen es ratsam erscheinen, veraltete Exemplare gelegentlich einmal durch ein neues zu ersetzen.

W. BUSER

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Unfallverhütung in USA. Rationalisierungs-Kuratorium der Deutschen Wirtschaft (RKW), RKW-Auslandsdienst, Heft 40. Bearbeitet von A. HOFFMANN. 63 Seiten. Verlag Hanser, München 1956. Broschiert DM 7.40.

Les engrais 1953–1956. Production, consommation, prix et commerce dans les pays européens. Herausgegeben von der OECE (Organisation Européenne de Coopération Economique), Paris 1956. 97 Seiten. Broschiert fr. 400.–.

Synthetic Methods of Organic Chemistry, Vol. 10. Von W. THEILHEIMER. XVI + 746 Seiten. Verlag Karger, Basel 1956. Gebunden Fr. 107.–.

Tables des constantes et données numériques. Constantes sélectionnées n° 6: *Pouvoir rotatoire naturel, I, Stéroïdes.* Von J.-P. MATHIEU und A. PETIT. 16 + 507 Seiten. Masson & Cie, Paris 1956. Broschiert fr. 12000.–, gebunden fr. 12900.–.

Traité de Pharmacie chimique. 4. Auflage. Von P. LEBEAU *et al.* 5 Bände. XXV + 838 + 4140 Seiten. Verlag Masson & Cie, Paris 1956. Gebunden fr. 37000.–, broschiert fr. 32000.–.

75 Jahre Cellulosefabrik Attisholz AG. Herausgegeben von der Cellulosefabrik Attisholz, 1956. 138 Seiten. o. P.

Medicinal Chemistry, Vol. II. A Series of Reviews Prepared under the Auspices of the Division of Medicinal Chemistry of the American Chemical Society. Herausgegeben von F. F. BLICKE und C. M. SUTER. VII + 311 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 10.00.

Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse und anorganische Präparate. Von E. H. RIESENFELD. 17. Auflage, neu bearbeitet von H. REMY. XIX + 462 Seiten. Rascher-Verlag, Zürich 1956. Gebunden Fr. 25.80.

Grundriß der technischen organischen Chemie. Von A. RIECHE. XII + 405 Seiten. Verlag Hirzel, Leipzig 1956. Gebunden DM 18.60.

Vom Unbelebten zum Lebendigen. Eine Ringvorlesung an der Universität Münster in Westfalen. Von H. BECHER, H. DOLCH, H. DORMS, W. KLEMM, A. KRATZER, F. LOTZE, F. MAUZ, F. MICHEL, B. RENSCH, H. SEIFERT, S. STRUGGER und O. VON VERSCHUER. IV + 273 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1956. Gebunden DM 38.–, broschiert DM 35.–.

Die Hydrometallurgie des Urans. Von G. A. FESTER. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge, Neue Folge Nr. 53. VII + 64 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1956. Broschiert DM 9.40.

Chemie der Zucker und Polysaccharide. 2. Auflage. Von F. MICHIEL und ALMUTH KLEMER. XIX + 512 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. Gebunden DM 36.-

Trace Elements in Human and Animal Nutrition. Von E. J. UNDERWOOD. XI + 430 Seiten. Academic Press, Inc., New York 1956. Gebunden o.P.

The Historical Background of Chemistry. Von H. M. LECHESTER. VIII + 260 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 6.00.

Valency and Molecular Structure. Von E. CARTMELL und G. W. A. FOWLES. XI + 256 Seiten. Butterworths Scientific Publications. London 1956. Gebunden 32 s. 6 d.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

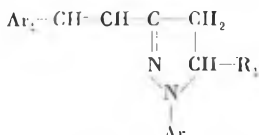
Textilveredlung

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

310796 (P 51). Präparat zur Herstellung von Imprägnierungen auf Textilien aus Cellulose, enthaltend Lösungen von Methylolverbindungen von Monoureinen und ein potentiell saures Härtungsmittel.

Ciba AG, Basel:

313360 (52). Erzeugung von fluoreszierenden Farbeffekten durch Färben von organischen Materialien mit Pyrazolinderivaten der allgemeinen Formel



worin Ar und Ar₁ aromatische Reste und R₁ ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

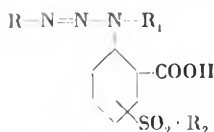
312579 (52). Verfahren zum Schützen von celluloschaltigem Fasermaterial gegen den Angriff von Mikroorganismen. Man imprägniert das Fasermaterial mit einer wässrigen Lösung eines härthbaren Aminoplastes, die ein 8-Oxychinolin enthält, behandelt mit einem wasserlöslichen Schwermetallsalz und führt das Aminoplast in den wasserlöslichen Zustand über.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

312643 (P 52). Leicht wasserlösliche fluoreszierende Verbindungen. Durch Umsetzung von in Wasser schwer löslichen fluoreszierenden Aminen, die in einer Aminogruppe wenigstens ein mit dem Stickstoffatom verbundenes Wasserstoffatom besitzen, mit Sulfonen.

313361 (P 51). Präparat zur Herstellung von Eisfarben im Zeugdruck, enthaltend Diazoaminoverbindungen aus diazotierten Aminen und Stabilisatoren der aliphatischen Reihe, die sekundäre Amine sind und löslichmachende Gruppen aufweisen, in Form ihrer neutralen Salze mit fixen Alkalien und Salze von Eisfarbenkomponenten mit fixen Alkalien.

310797 (P 51). Präparat zur Herstellung von Eisfarben im Zeugdruck, enthaltend Diazoaminoverbindungen der allgemeinen Formel



worin R Aryl, R₁ Wasserstoff oder Alkyl und R₂ den Rest einer Aminoalkylsulfonsäure bedeuten, in Form ihrer neutralen Salze mit fixen Alkalien und Salze von Eisfarbenkomponenten mit fixen Alkalien.

Southern Dyestuff Corporation, Charlotte (USA):

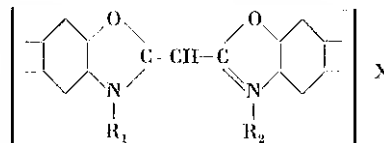
311770 (52). Konzentrierte wässrige Lösung eines reduzierten Schwefelfarbstoffes, enthaltend 3 bis 15% eines hydrotropen Mittels und 7 bis 15% des Farbstoffes.

Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main-Fechenheim:

312145 (P 51). Präparat zur Erzeugung wasserunlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser durch Aufdrucken von Kupplungskomponenten und stabilisierten Diazoverbindungen, enthaltend ein halogenfettensaures Salz und wenigstens die äquimolekulare Menge eines halogenfreien fettsauren Salzes.

Ilford Limited, Ilford:

312144 (P 51). Produkt für die Behandlung von Textilien, enthaltend ein Ausrüstungsmittel und eine Verbindung mit der Atomkonfiguration



worin R₁ und R₂ Alkylgruppen darstellen und X der Rest einer starken Säure ist.

General Aniline & Film Corporation, New York:

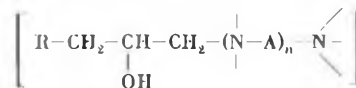
312143 (P 51 und 52). Verfahren zur Aufbereitung wasserunlöslicher, verküppbarer chinoider Farbstoffe. Ein Gemisch in Form einer teigigen, knetbaren Masse, welches auf 1 Gewichtsteil rohen Farbstoffs 0,5 bis 5 Gewichtsteile einer starken Säure von einer Konzentration von 68 bis 100% enthält, wird unter Scherung vermahlen und das erhaltene Mahlprodukt mit Wasser verdünnt.

Böhme Fettchemie GmbH, Düsseldorf:

312712 (P 51). Imprägnierungsmittel für Bügelwäsche, bestehend aus einem Gemisch aus einem hydrophilen Polymerisationsprodukt einer organischen Verbindung, die im Molekül die Gruppe CH₂=C= enthält, und wenigstens einem Stoff, der einen höhermolekularen lipophilen Rest enthält.

Sandoz AG, Basel:

313159 (51). Herstellung beständiger Farbe- oder Abziehbäder mit das Auf- oder Wiederaufziehen der Farbstoffe verzögernder Wirkung. Man setzt den Bädern eine Verbindung zu, welche ein positives Ion von der Formel



bilden kann, worin R einen mindestens 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Rest, der außer Kohlenstoff nur noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält und durch ein Sauerstoffatom mit dem restlichen Ionteil verbunden ist, A Alkylreste und n eine ganze Zahl bedeuten.

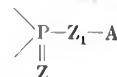
N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem:

313160 (P 52). Verfahren zum Bleichen von Textilwaren aus Polyamiden. Man behandelt die Ware zuerst mit einer Hypochloritlösung und darauf bei Temperaturen über 80°C mit einem Reduktionsmittel.

Schädlingsbekämpfung

Ciba AG, Basel:

311106 (52). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend als Wirkstoff eine Verbindung mit der Atomgruppierung



worin Z und Z₁ Sauerstoff oder Schwefel bedeuten und A einen zwei Sauerstoff- oder Schwefelbrücken aufweisenden, verzweigten oder einen Ring enthaltenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet, wobei je ein Heteroatom in den beiden Abzweigungen oder beide Heteroatome im Ring enthalten sind.

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

311720 (53). Spritzmittel, enthaltend organische Verbindungen mit einem an Quecksilber gebundenen aromatischen Kohlenwasserstoffrest und in wässriger Lösung Mizellkolloide bildende Substanzen als Lösungsvermittler.

A. HALTER

Über die technische Herstellung und die Anwendung von Natriumglutamat

Von Dr. H. NEUKOM

Agrikulturremisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

1. Einleitung

Die Glutaminsäure gehört zu den Aminosäuren, die für den Aufbau und Stoffwechsel von Pflanzen und Tieren wichtig sind. Obwohl sie nicht zu den essentiellen Aminosäuren gehört, wird sie heute doch als einzige Aminosäure in Tausenden von Tonnen aus Naturprodukten hergestellt. Diese große praktische Bedeutung verdankt sie der spezifischen Eigenschaft ihres Mononatriumsalzes (allgemein als Natriumglutamat bezeichnet), den Geschmack bestimmter Speisen zu intensivieren. Die Glutaminsäure wird für diese Zwecke daher immer in Form ihres Na-Salzes verwendet und als solches in den Handel gebracht. Die freie Glutaminsäure spielt nur pharmazeutisch eine gewisse Rolle; die Produktion der freien Säure aber ist, verglichen mit derjenigen des Natriumsalzes, sehr klein. Das Natriumglutamat ist zudem wohl der wichtigste Bestandteil von Eiweißhydrolysaten, die als Würzen benützt werden; in diesem Fall wird die Glutaminsäure allerdings aus dem Aminosäuregemisch nicht abgetrennt.

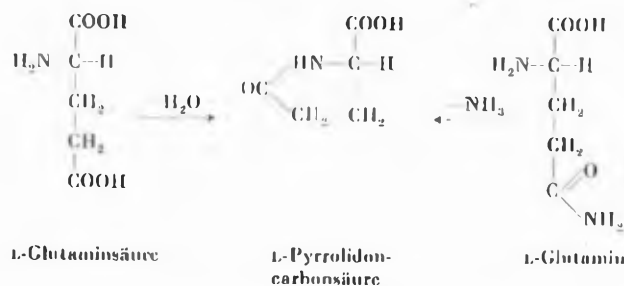
Auf die biochemische und physiologische Bedeutung der Glutaminsäure für den pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel kann hier nicht eingegangen werden. Die äußerst umfangreiche Literatur über Glutaminsäure ist kürzlich zusammengestellt worden^{1,2,3,4}. Die folgenden Ausführungen sollen eine Zusammenstellung der heute verwendeten Rohstoffe und Verfahren zur Herstellung von Natriumglutamat gehen. Die Verwendung und wirtschaftliche Bedeutung des Natriumglutamates soll ebenfalls kurz besprochen werden.

2. Chemische Eigenschaften der Glutaminsäure

Die Glutaminsäure, α -Aminoglutarinsäure, ist eine Aminodicarbonsäure; ihre wässrigen Lösungen sind schwach sauer; ihr isoelektrischer Punkt (IEP) liegt bei pH 3,2. Sehr wichtig ist, daß die Wasserlöslichkeit beim IEP ein scharfes Minimum aufweist und sehr gering ist (etwa 0,8%). Mit Alkalimetallen bildet die Glutaminsäure in wässriger Lösung nur Monosalze; die Disalze

sind völlig in Monosalze und freie Base hydrolysiert. Das wichtigste Salz ist das bereits erwähnte Natriumglutamat, das sehr leicht löslich ist und mit 1 Mol H_2O kristallisiert. Als Ampholyt bildet die Glutaminsäure auch mit Säuren Salze, von denen das wichtigste das Glutaminsäurehydrochlorid ist, das ebenfalls leicht wasserlöslich ist. Von präparativer Bedeutung ist die Beobachtung, daß das Glutaminsäurehydrochlorid in konzentrierter Salzsäure sehr schlecht löslich ist. Glutaminsäurehydrochlorid löst sich in Wasser zu 38%, beim Sättigen mit HCl sinkt die Löslichkeit auf 1,4%⁵.

Glutaminsäure spaltet leicht intramolekular Wasser ab und geht dabei in das γ -Lactam, die Pyrrolidondicarbonsäure, über⁶. Beim Glutamin (Halbamid der Glutaminsäure) findet der Übergang in diese Säure unter noch mildereren Bedingungen statt.



Schon beim Kochen von Lösungen der L-Glutaminsäure oder beim Erhitzen von trockener Glutaminsäure auf 150 bis 170° wird L-Pyrrolidondicarbonsäure gebildet; wenn man noch höher erhitzt, tritt Racemisierung ein, und es bildet sich D,L-Pyrrolidondicarbonsäure. Pyrrolidondicarbonsäure ist leicht wasserlöslich und ist auch in organischen Lösungsmitteln leichter löslich als Glutaminsäure. Beim Erhitzen von Pyrrolidondicarbonsäure mit Säure oder Lauge wird der Lactamring wieder aufgespalten und Glutaminsäure zurückgebildet.

3. Vorkommen der Glutaminsäure

Die L-Glutaminsäure ist in der Natur sehr verbreitet. Mengenmäßig ist sie einer der bedeutendsten Bestandteile pflanzlicher und tierischer Proteine. Sie wurde zuerst aus dem Hydrolysat von Weizenkleber von RITT-

¹ Proceedings of the Symposium on Flavor and Acceptability of Monosodium Glutamate, Chicago 1948.

² E. KERGL, K. KOENKE und H. HAURY, Glutaminsäure, Stuttgart 1954.

³ V. KLINGMÜLLER, Biochemie, Physiologie und Klinik der Glutaminsäure, Aulendorf (Württemberg) 1955.

⁴ K. SCHILLEN, Die Stärke 3 (1951) 120, 7b.5 (1953) 216, 7b.7 (1955) 237.

⁵ H. STOLTZENBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. 45 (1912) 2248.

⁶ L. HAITINGER, Mh. Chem. 3 (1882) 228; E. ABDERHALDEN und K. KAUTZSCH, Z. physiol. Chem. 66 (1910) 447; F. W. FOREMAN, Biochem. J. 8 (1914) 481.

HAUSEN hergestellt⁷. In den Proteinen kommt neben Glutaminsäure auch Glutamin vor.

Glutamin kommt aber auch in freier Form vor und bildet sich z. B. in Pflanzensamen neben dem Asparagin während der Keimung. Besonders wichtig ist das Vorkommen des Glutamins in Zuckerrüben, aus denen es zuerst von SCHULZE und BOSSHARD⁸ isoliert wurde. SCHULZE hatte schon einige Jahre vorher⁹ eine Säure aus Rübensaft gewonnen, die er als Glutaminsäure erkannte. Er hatte richtig vermutet, daß die Glutaminsäure in der Rübe als Glutamin vorkommt. Als erster isolierte wohl SCHEIBLER¹⁰ aus entzuckerter Melasse eine Aminosäure, deren Bruttoformel derjenigen der Glutaminsäure entsprach.

Eiweißstoffe und pflanzliche Gewebesäfte sind die beiden wichtigsten Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Glutaminsäure. Für die praktische Herstellung kommen aber nur sehr wenige Ausgangsstoffe in Frage, die folgende Bedingungen erfüllen müssen:

1. Der Glutaminsäuregehalt des Rohmaterials muß genügend hoch sein, damit sich eine Verarbeitung auf Glutaminsäure überhaupt lohnt.
2. Das Rohmaterial muß billig und in großen Mengen leicht zugänglich sein, um eine kontinuierliche Fabrikation zu garantieren.

4. Technische Gewinnung von Natriumglutamat aus Proteinen

In größerer Menge verfügbare Eiweißstoffe sind Nebenprodukte bei der industriellen Verarbeitung einer Reihe von Naturprodukten: Weizenkleber wird z. B. bei der Herstellung von Weizenstärke aus Mehl gewonnen; Maiskleber fällt bei der Verarbeitung von Mais auf Maisstärke und Maisöl an; Soyaeiweiß wird bei der Herstellung von Soyaöl durch Extraktion von Soyabohnen erhalten. Von den tierischen Eiweißen kommen nur die Milcheiweiße Casein und Lactalbumin in Frage, die bei der technischen Verarbeitung von Milch anfallen. Alle diese Eiweißstoffe besitzen einen relativ hohen Glutaminsäuregehalt (Tab. 1).

Tab. 1. Glutaminsäuregehalt einiger industriell verfügbarer Proteine, bezogen auf Reinprotein

| | Glutaminsäure |
|-----------------------------|---------------|
| Weizenkleber | 35,5 % |
| Maiskleber (Zein) | 26 % |
| Soyaeiweiß | 18,4 % |
| Casein | 22 % |
| Lactalbumin | 18,0 % |

⁷ H. RITTHAUSEN, *J. prakt. Chem.* 99 (1866) 454, *ib.* 106 (1869) 445, *ib.* 107 (1869) 218.

⁸ E. SCHULZE und E. BOSSHARD, *Landw. Versuchsstat.* 29 (1883) 295.

⁹ E. SCHULZE und A. URICH, *ib.* 20 (1877) 193.

¹⁰ C. SCHEIBLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 2 (1869) 296.

Für die Herstellung von Glutamat spielt der Weizenkleber von den erwähnten Eiweißstoffen, dank seinem hohen Glutaminsäuregehalt, die größte Rolle. Maiskleber ist schon viel ungünstiger und wird z. B. in den USA nur von einer Firma, die den Maiskleber im eigenen Betrieb als Nebenprodukt gewinnt, zur Glutaminsäureherstellung verwendet. In diesem Falle müssen auch die nach der Entfernung von Glutaminsäure aus den Hydrolysaten verbleibenden Mutterlaugen (als Zusätze zu Futtermitteln) möglichst vollständig verwendet werden.

Die übrigen erwähnten Eiweißstoffe werden, mit Ausnahme von Soyaeiweiß in Japan, wohl kaum für die Herstellung von reinem Glutamat verwendet.

Die Gewinnung von Natriumglutamat aus Eiweißstoffen soll am Beispiel des Weizenklebers näher erörtert werden. Weizenkleber kommt, je nach Weizensorte, zu 10 bis 15% in Weizenmehl vor. Weizenkleber des Handels enthält zwischen 70 und 80% Proteine. Der Glutaminsäuregehalt des reinen Weizenklebers (100% Protein) beträgt durchschnittlich 35,5% und ist nicht sortenbedingt. Genaue Analysen von 17 Weizenklebern aus ganz verschiedenen Weizensorten ergaben praktisch die gleichen Glutaminsäuregehalte mit Abweichungen von nur $\pm 1\%$ ¹¹. Die restlichen 85 bis 90% des Weizenmehls bestehen vor allem aus Weizenstärke. In früheren Zeiten wurde der in den Weizenstärkefabriken anfallende Kleber als Nebenprodukt betrachtet. Mit dem Aufkommen des Natriumglutamates ist dann der Kleber immer wichtiger geworden, und der Absatz der in großen Mengen anfallenden Weizenstärke wurde dadurch zum weit größeren Problem. Die Verarbeitung von Mehl zu Kleber und von diesem zum Natriumglutamat ist nur dann interessant, wenn auch die Weizenstärke abgesetzt werden kann. Das Ansteigen der Kleberpreise in den letzten Jahren zeigt eindeutig die große Nachfrage nach diesem Produkt und ist für die intensiviertere Suche nach anderen Rohstoffquellen für die Natriumglutamatherstellung verantwortlich.

Zur Herstellung der Glutaminsäure aus Kleber oder anderen Proteinen muß die Glutaminsäure durch Hydrolyse der Peptidbindungen zuerst freigelegt werden. Von den drei möglichen Hydrolysemethoden (mit Säuren, Alkalien oder Enzymen) kommt praktisch nur die Hydrolyse mit Säuren in Frage. Die alkalische Hydrolyse, obschon sie eher noch rascher verläuft als die saure, wird nicht verwendet, da die Aminosäuren unter diesen Bedingungen racemisiert werden. Die enzymatische Hydrolyse ist zu langsam und unvollständig.

Zur Hydrolyse verwendet man gewöhnlich Salzsäure. Die genauen Hydrolysebedingungen variieren in der Praxis natürlich stark. Vielfach hydrolysiert man durch Kochen am Rückfluß mit 2 bis 20 Teilen 20prozentiger Salzsäure während 16 bis 24 Stunden. Schneller erfolgt die Hydrolyse durch Erhitzen im Autoklaven. Bei einem typischen Verfahren wird der Kleber mit dem doppelten

¹¹ J. W. PENCE, D. K. MECHAM, A. H. ELDER, J. C. LEWIS, N. S. SCHNELL und H. S. OLCOTT, *Cereal Chem.* 27 (1950) 335.

Gewicht an 26prozentiger Salzsäure während 2 1/2 bis 3 Stunden im Autoklaven auf 120° erhitzt¹². Bei höheren Reaktionstemperaturen nimmt die Zersetzung und Rze-misierung der Aminosäuren zu. Besonders empfindlich ist das Tryptophan, das bei der sauren Hydrolyse völlig zerstört wird. Auch Cystein, Serin und Threonin begin-nen sich bei den höheren Temperaturen zu zersetzen.

Eine weitere Nebenreaktion, die zu Aminosäurever-lusten führt, ist die Bildung von schwarzen Humi-nsubstanzen, die durch Reaktion von im Pflanzenmaterial enthaltenen Kohlehydraten (z.B. Stärke) mit Amino-säuren zurückgeführt werden kann. Es ist deshalb dar-auf zu achten, daß die Eiweißstoffe möglichst frei von Kohlehydraten sind, um größere Aminosäureverluste zu vermeiden. Auch ein zu hoher Fettgehalt ist nachteilig, da die sich bei der Hydrolyse bildenden Fettsäuren eine Filtration des Hydrolysates erschweren können. Es hat sich auch gezeigt, daß der Ausschluß von Luft oder die Er-haltung von reduzierenden Bedingungen während der Hy-drolyse die Huminbildung herabsetzt. Darauf mag zum Teil der günstige Einfluß des Stannochlorids¹³ beruhen.

Die dunkelgefärbten Eiweißhydrolysate können di-rekt, ohne Verarbeitung auf Glutamat, verwendet wer-den. Diese Hydrolysate bilden die Grundlage für Würzen, Bouillonpräparate usw. Infolge ihres hohen Glutamin-säuregehaltes haben solche Hydrolysate gute geschmacks-verbessernde Eigenschaften.

Wenn nun reines Natriumglutamat aus diesen Hydro-lysaten hergestellt werden soll, muß die Glutaminsäure von den restlichen Aminosäuren abgetrennt werden. Da-für gibt es eine ganze Reihe verschiedener Verfahren, die in Patentschriften niedergelegt sind. Es sollen im folgenden nur zwei der wichtigsten kurz beschrieben werden, die auch praktisch von Bedeutung sind.

Nach dem einen¹⁴ Prozeß (Abb.1, A) wird das be-schriebene, saure Hydrolysat zuerst filtriert, um die Huminstoffe zu entfernen, und dann konzentriert. Aus der Lösung kristallisiert das in Salzsäure schwer lösliche Glutaminsäure-hydrochlorid, das abgetrennt wird. Das glutaminsäurearme Filtrat, das den größten Teil der restlichen Aminosäuren enthält, wird neutralisiert und als Würze verwendet. Das Glutaminsäure-hydrochlorid wird mit Wasser angerührt und mit NaOH auf pH 3,2 gebracht, wobei Glutaminsäure auskristallisiert. Zur Überführung in das Natriumglutamat wird die abfil-trierte und gewaschene Glutaminsäure in NaOH auf-gelöst, das pH auf 6,8 bis 7,0 gebracht und die Lösung mit Aktivkohle entfärbt. Aus dieser Lösung kristallisiert beim Eindampfen das Natriumglutamat. Diese Kristal-lisation ist etwas heikel, da das Natriumglutamat leicht übersättigte Lösungen bildet, die schwer kristallisieren. Die Kristallform des Natriumglutamates wird durch Spuren von anderen Aminosäuren stark beeinflußt. Auch die Kristallisation der Glutaminsäure erfolgt in der Re-

gel sehr langsam und erstreckt sich oft über mehrere Tage. Der beschriebene Prozeß gibt sehr reines Glutamat in guter Ausbeute, hat aber den Nachteil, daß er sehr hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit der Apparaturen stellt; denn das System Glutaminsäure-Salzsäure ist äußerst korrosiv, und beim obigen Prozeß

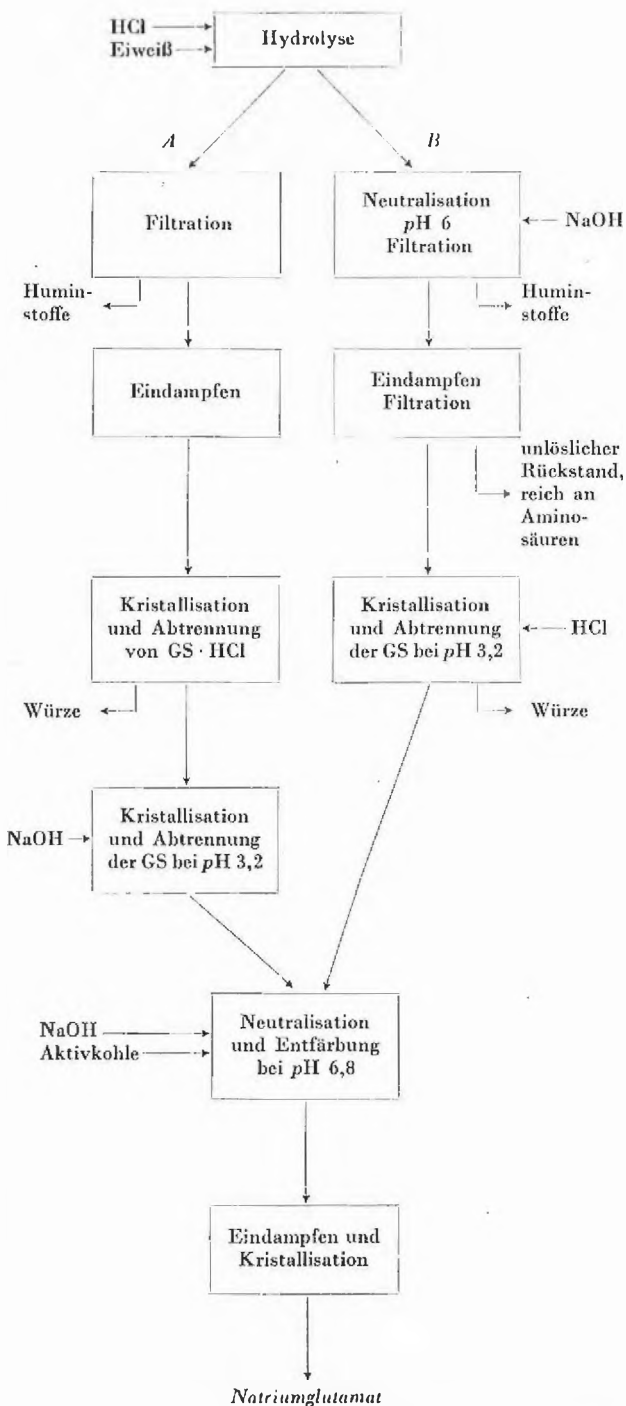


Abb. 1. Vereinfachtes Schema zweier Prozesse (A und B) zur Her-stellung von Natriumglutamat aus Eiweißstoffen

¹² F. A. HOGLAN, US Pat. 2 463 877 (1949).

¹³ E. KOFRANYI, Z. physiol. Chem. 283 (1948) 14.

¹⁴ F. E. HORAN, Trans. Amer. Assoc. Cereal Chem. 12 (1954) 258.

GS = Glutaminsäure
 GS · HCl = Glutaminsäure-hydrochlorid

werden verschiedene Operationen unter stark sauren Bedingungen ausgeführt. Nach HORAN¹⁴ werden nach diesem Prozeß aus 100 kg Weizenkleber 25 kg Natriumglutamat erhalten, wobei zudem etwa 67 kg Würze anfallen. Die abgetrennten Huminstoffe (50 bis 60 % Wassergehalt) betragen etwa einen Sechstel des Klebergewichtes.

Ein anderer wichtiger Prozeß¹², der Korrosionsschäden zu vermindern sucht, arbeitet nach folgendem Schema (Abb. 1, B): Das Hydrolysat wird direkt auf pH 6 eingestellt, und die unlöslichen Huminstoffe werden abfiltriert. Die oft schwierige Filtration der Huminstoffen kann nach dem gleichen Patent durch Zugabe von Tannin, vor oder nach der Hydrolyse, erleichtert werden. Darauf wird konzentriert, wobei ein Teil der Aminosäuren auskristallisiert, der nur wenig Glutaminsäure enthält und hauptsächlich aus Leucin, Isoleucin, Tyrosin und Phenylalanin besteht. Diese Aminosäuren werden abfiltriert. Das Filtrat wird dann auf pH 3,2 eingestellt, wobei die Glutaminsäure auskristallisiert und in üblicher Weise in das Natriumglutamat übergeführt wird. Bei diesem Prozeß wird also nicht unter so stark sauren Bedingungen gearbeitet, so daß die Korrosionsgefahr geringer ist. Zudem besteht die Möglichkeit, die bei pH 6 abgetrennten Aminosäuren aufzuarbeiten und zu verwerten.

5. Technische Gewinnung von Natriumglutamat aus Zuckerrübenschlempe

Im folgenden soll noch eine andere Rohstoffquelle für die Herstellung von Natriumglutamat besprochen werden, die in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen hat, nämlich die Zuckerrübenschlempe, d. h. entzuckerte Melasse. Es wurde schon erwähnt, daß die Zuckerrüben Glutamin (etwa 0,05 bis 0,12%) neben einer Reihe anderer Aminosäuren, wie Asparagin, Leucin, Tyrosin, Alanin usw., enthalten. Als mengenmäßig bedeutendste Stickstoffverbindung kommt noch das Betain hinzu, von dem etwa doppelt soviel vorhanden ist als Glutamin. Diese Stickstoffverbindungen sind unter dem Sammelbegriff «schädlicher Stickstoff» bekannt, da sie die Kristallisation des Zuckers verhindern und dadurch zur Bildung der Melasse führen. Neben diesen löslichen, organischen Nichtzuckerverbindungen finden sich in der Rübe auch noch anorganische Salze, insbesondere Kaliumsalze. Alle diese Stoffe gehen zum größten Teil in die Melasse über.

Eigentliches Ausgangsmaterial für die Glutamatherstellung sind die Schlempen, die bei der Entzuckerung der Melasse zurückbleiben. Die Entzuckerung geschieht meist mit Erdalkalihydroxyden (Ca, Ba und Sr), die den Rohrzucker als unlösliche Saccharate ausfällen. Die bei der Filtration anfallenden Schlemmen enthalten vor allem die stickstoffhaltigen Verbindungen und anorganischen Salze in einer Konzentration von etwa 2 bis 3%. Wird für die Entzuckerung Kalk gebraucht (STEF-

FEN-Prozeß), wie es in den USA meist der Fall ist, so wird die anfallende Schlempe als STEFFEN-Filtrat bezeichnet. Diese Schlemmen sind leicht verderblich. Wird das STEFFEN-Filtrat auf Natriumglutamat verarbeitet, so wird es auf etwa 60 bis 70% Trockensubstanz eingedampft; in dieser Form ist es unbeschränkt haltbar. Diese konzentrierte Schlempe, die etwa 8 bis 10% Glutaminsäure enthält, bildet das eigentliche Ausgangsmaterial für die Glutamatherstellung. Auch Melasse-schlemmen, die bei der Spiritusfabrikation anfallen, werden verwendet.

Das Glutamin ist in der Schlempe nicht mehr als solches vorhanden, sondern als L-Pyrrolidincarbonsäure, wie zuerst STANECK¹⁵ gefunden hat. Glutamin spaltet unter Ringbildung sehr leicht Ammoniak ab; dies tritt besonders leicht unter alkalischen Bedingungen, wie sie während der Scheidung des Zuckersaftes mit Kalk und bei der Entzuckerung der Melasse vorherrschen, ein.

Der erste Schritt in der Verarbeitung von konzentrierter Schlempe auf Natriumglutamat ist daher die Aufspaltung des Lactamringes unter Bildung von L-Glutaminsäure. Diese Hydrolyse kann mit Lauge oder Säure vollzogen werden. Meistens wird alkalisch hydrolysiert, wobei die Bedingungen so gewählt werden müssen, daß keine Razemisierung eintritt^{1, 16}.

Die Hydrolyse erfolgt z. B. durch Erhitzen mit 50% NaOH. Dann kühlt man die Lösung und stellt mit konzentriertem HCl auf pH 5–6 ein, filtriert von unlöslichen Huminstoffen ab und konzentriert im Vakuum. Beim Abkühlen kristallisiert ein großer Teil der Salze (vor allem KCl und NaCl) aus, der abzentrifugiert wird. Nun wird die Lösung auf pH 3,2 eingestellt, wobei die Glutaminsäure im Verlauf von 3 bis 5 Tagen auskristallisiert. Die Kristalle werden abzentrifugiert, gewaschen und, wie beim Weizenkleber beschrieben, in Natriumglutamat übergeführt. Auch hier entsteht bei der Abtrennung der Glutaminsäure eine schwarze Ablauge, die noch die restlichen Aminosäuren und vor allem das Betain enthält. Diese Ablauge wird als Futtermittelzusatz verkauft, ein unbedeutender Teil wird auf Betain verarbeitet.

Ein weiteres Verfahren, das in einer kürzlich in Betrieb genommenen Anlage der Great Western Sugar Co. in Colorado verwendet wird, geht von der Bariumschlempe aus (Entzuckerung mit Ba(OH)₂)^{17, 18}. In diesen stark alkalischen Filtraten wird die L-Pyrrolidincarbonsäure beim Erhitzen ohne Zusätze hydrolysiert. Es wird darauf mit H₂SO₄ auf pH 3,2 eingestellt, wobei sich die rascher kristallisierenden Salze (vor allem K₂SO₄ und Na₂SO₄) zuerst ausscheiden. Die Kristallisation der Glutaminsäure vollzieht sich dann langsam in 3 bis 5 Tagen aus dem teilweise entmineralisierten Filtrat. Die Glutaminsäure wird abgetrennt und wie üblich auf Na-

¹⁶ V. STANECK, *Z. Zuckerind. Böhmen* 37 (1912) 1, ref. in *Chem. Abh.* 1912 II, 1769.

¹⁷ P. D. V. MANNING und M. J. BLISH, *Proc. Amer. Soc. Sugar Beet Techn.* 1950, 28.

¹⁸ Anon., *Chem. Eng.* 1955, No. 11, 126.

¹⁹ A. N. BENNETT, US Pat. 2535117 (1950).

triumglutamat verarbeitet. Die Mutterlauge wird mit Ammoniak neutralisiert und als Viehfutter verkauft. – Andere neuere Verfahren arbeiten mit Ionenaustauschern, mit denen die Zuckersäfte gereinigt werden, um eine höhere Zuckerausbeute zu erzielen. Dabei wird die Glutaminsäure, zusammen mit anderen Säuren, am Anionenaustauscher adsorbiert und nach anschließender Elution und weiteren Reinigungsprozessen isoliert¹⁹.

Die kommerzielle Herstellung von Natriumglutamat aus konzentriertem STEFFEN-Filtrat wurde in den USA nach mühseligen, jahrelangen Vorarbeiten entwickelt¹. Erst in den dreißiger Jahren wurde die eigentliche Großproduktion aufgenommen, und heute produzieren zwei Firmen (International Minerals & Chemical Corp. und Great Western Sugar Co.) zusammen etwa 4000 bis 5000 t jährlich. Ansätze zur technischen Gewinnung von Glutaminsäure aus Schlempe gehen aber noch viel weiter zurück, und das erste Patent²⁰ datiert aus dem Jahre 1914. Halbtechnische Verfahren zur Herstellung von Glutaminsäure aus Schlempe sind etwa um dieselbe Zeit auch von ANDRLIK²¹ beschrieben worden. Doch hatte man damals noch keine Verwendungszwecke für Glutaminsäure, so daß das Produkt offenbar keinem großen Interesse begegnete.

6. Synthese von Glutaminsäure

Obwohl es eine ganze Reihe von Glutaminsäuresynthesen gibt^{3,4}, wird synthetische Glutaminsäure noch nicht im großen hergestellt. Bei der Synthese wird immer die racemische Form erhalten; die Aufspaltung in die optischen Antipoden bietet technisch noch große Schwierigkeiten und bedeutet eine zusätzliche Verteuerung. Von den beschriebenen Verfahren scheint bis heute das von Acrylsäureestern ausgehende am aussichtsreichsten zu sein²². Dabei wird Acrylsäureester mit CO und H₂ zu β -Formylpropionsäureester umgesetzt, der mit Blausäure in das α -Oxynitril und weiter mit Ammoniak in das α -Aminonitril übergeführt wird. Durch Verseifung des Nitrils entsteht Glutaminsäure. Erfolgversprechend sind auch biochemische Synthesen, die direkt zur L-Glutaminsäure führen, z. B. Abbau von Glucose zu α -Ketoglutarinsäure²³ und fermentative reduktive Aminierung zu L-Glutaminsäure³. Ob eine konkurrenzfähige chemische oder biochemische Synthese von Glutaminsäure aus billigen Rohstoffen möglich ist, wird aber erst die Zukunft lehren.

7. Eigenschaften und Verwendung des Natriumglutamates

Im folgenden sollen noch einige Bemerkungen über die geschmacklichen Eigenschaften des Natriumglutamats^{1,3} gemacht werden, die die Grundlagen für seine

vielseitigen Anwendungen bilden. Diese Fähigkeit, den Geschmack von bestimmten Speisen zu verstärken, wird oft auch als Glutamateffekt bezeichnet. Reines Natriumglutamat ist praktisch geruchlos. Der charakteristische Bouillongeruch rührt nicht vom Glutamat her, sondern, wie erst kürzlich gezeigt wurde, von Spuren von α -Ketobuttersäure, die sich bei der Zersetzung von Threonin während der Hydrolyse bildet²⁴. Das Natriumglutamat dagegen wirkt auf die Geschmacksnerven. Man glaubt, daß der Glutamateffekt auf einer Stimulation der Geschmackszellen beruht, so daß der Geschmack gewisser Speisen verstärkt empfunden wird oder länger anhält. Reines Natriumglutamat ist nicht geschmacklos, sondern hat in halbprozentigen Lösungen einen ausgesprochenen Geschmack, der aus allen vier Geschmacksempfindungen (süß, salzig, sauer und bitter) zusammengesetzt ist¹. Der Laie würde den Geschmack als salzig-süßlich bezeichnen. Reines Natriumglutamat schmeckt nicht fleischig, wie öfters behauptet wird. Es soll besonders betont werden, daß diese geschmackliche Eigenschaft sehr spezifisch ist und auf L-Natriumglutamat beschränkt ist. Schon der optische Antipode, D-Natriumglutamat, ist ganz unwirksam. Das Racemat ist daher nur halb so aktiv wie die L-Form. – Natriumglutamat kann nicht allen Speisen zugesetzt werden; Früchte, Milchprodukte und stark fettthaltige Speisen werden z. B. im Geschmack eher nachteilig beeinflusst. Der Glutamateffekt ist pH-abhängig²⁵; sein Optimum liegt bei pH 5,5. In sauren Speisen wirkt Natriumglutamat daher nicht. Am wirksamsten ist es bei Fleisch, Eiern, Gemüsen und Fischspeisen.

Der Glutamateffekt ist in Japan entdeckt worden. Ob schon das Natriumglutamat erstmalig von HABERMANN im Jahre 1875 beschrieben wurde²⁶, dauerte es noch rund dreißig Jahre, bis seine wertvollen Geschmackseigenschaften entdeckt wurden. Die erstmalige Beschreibung der Geschmackseigenschaften des Natriumglutamates findet sich in einem Patent von IKEDA²⁷, in dem die elektrolytische Herstellung von Natriumglutamat aus Eiweißhydrolysaten beschrieben wird.

Die weitaus größte Verwendung findet das Natriumglutamat in Suppenpräparaten, die entweder als trockene Suppenpulver oder als konzentrierte flüssige Konserven (besonders in den USA) im Handel sind. Weit aus die meisten dieser Präparate, seien es Gemüse- oder Fleischsuppen, enthalten Natriumglutamat, das wesentlich zu deren Wohlgeschmack beiträgt. Auch in tiefgefrorenen Speisen wird immer mehr Natriumglutamat verwendet. Es wird sogar behauptet, daß Natriumglutamat die Haltbarkeit von Lebensmitteln (z. B. von Fleisch) erhöhe, indem es als Antioxydans wirke. Dieser Effekt ist jedoch nicht bewiesen.

¹⁹ E. B. FITCH, US Pat. 2528 047 (1950).

²⁰ Melasse-Schlempe GmbH, DRP 280 824 (1914).

²¹ K. ANDRLIK, Z. Zuckerind. Böhmen 39 (1915) 387, ref. in Chem. Cbl. 1915 II, 265.

²² W. F. GRESHAM und C. E. SCHWEITZER, US Pat. 2520 312 (1950), 2549 456 (1951); H. NIENBURG, DRP 839 801 (1952).

²³ L. B. LOCKWOOD und F. H. STODOLA, US Pat. 2443 919 (1948).

²⁴ D. M. P. PHILLIPS, Nature 173 (1954) 1092; H. BROCKMANN und B. FRANCK, Angew. Chem. 67 (1955) 303; TH. WIELAND und H. WIEGANT, ib. 67 (1955) 399.

²⁵ I. S. FERGUSON, J. Agr. Food Chem. 2 (1954) 474.

²⁶ J. HABERMANN, Liebigs Ann. Chem. 179 (1875) 248.

²⁷ K. IKEDA, Brit. Pat. 9440 (1909).

Die Dosierung des Natriumglutamates ist natürlich bei jedem Nahrungsmittel verschieden und hängt u. a. auch von der Konsistenz ab; verdickte Speisen benötigen mehr als ganz dünne. Im allgemeinen genügen bei fertigen Speisen 0,2 bis 0,5% Natriumglutamat, um den gewünschten Effekt zu erzielen.

Neben dieser wichtigen Verwendung in der Suppen- und Konservenindustrie wird das Natriumglutamat auch in Gewürzkombinationen (meist in Streudosen) in den Handel gebracht. Auch das reine Natriumglutamat wird derart als Geschmacksverbesserer direkt im Detailhandel verkauft, etwa wie Salz und Pfeffer.

Trotz den vielpublizierten günstigen Effekten der Glutaminsäure auf die geistige Leistungs- und Aufnahmefähigkeit hat die medizinische Verwendung der Glutaminsäure bei weitem nicht diejenige Ausmaße angenommen wie die Verwendung des Natriumglutamates in Lebensmitteln. Die äußerst umfangreiche Literatur über die physiologischen und therapeutischen Eigenschaften der Glutaminsäure ist kürzlich ausführlich besprochen und zusammengestellt worden^{2,3}. Freie Glutaminsäure und Glutamin finden sich vor allem im Gehirn, für dessen Stoffwechsel sie von besonderer Bedeutung sind. Hohe Glutaminsäuredosen sollen vor allem Leistungssteigerungen und erhöhte Lernfähigkeit von rückständigen Kindern bewirken. Auch bei allgemeiner Antriebsschwäche, sowohl im Pubertätsalter als auch beim Erwachsenen infolge geistiger Ermüdung, wurden mit Glutaminsäure Erfolge erzielt. Geringe Mengen von Kalium- und Ammoniumglutamat werden auch in Diätsalzen verwendet, die zur Würzung von koehsalzarmen Speisen bei Ödemgefahr gebraucht werden. Das Ammoniumsalz hat den Nachteil, daß es leicht Ammoniak abgibt.

8. Wirtschaftliche Bedeutung

Glutaminsäurehaltige Eiweißhydrolysate (vor allem Sojasauce) spielen schon seit langem eine wichtige Rolle zur Belebung der eintönigen Reisdiät orientalischer Völker. Das Natriumglutamat fand daher leichten Absatz in diesen Ländern. Die beiden wichtigsten Glutamatproduzenten sind Japan und die USA, wobei die japanische Produktion die amerikanische übertrifft. Die Herstellung in Japan erfolgt heute vorwiegend aus Weizen- und Maiskleber und Melasse⁴. Außerdem werden bei der Herstellung von Sojasauce große Mengen gewonnen, indem aus den Eiweißhydrolysaten ein Teil der Glutaminsäure entfernt wird, das Filtrat wird dann zu Sojasauce aufgearbeitet. Die gesamte japanische Produktion wird auf ungefähr 10000 t pro Jahr geschätzt, wovon der größte Teil exportiert wird. Der zweitwichtigste Fabrikant ist die USA, wo heute fünf Firmen zusammen etwa 8000 t produzieren. Auch in Europa ist in den letzten Jahren eine Reihe Glutamatfabriken in Betrieb genommen worden. Das noch vor ein paar Jahren schwer erhältliche Natriumglutamat scheint daher heute in genügenden Mengen vorhanden zu sein, was auch an dem starken Absinken des Preises bemerkbar war.

9. Zusammenfassung

Die wichtigsten Rohstoffe und Verfahren zur technischen Herstellung von Natriumglutamat werden besprochen. Die besonderen geschmacksverbessernden Eigenschaften des Natriumglutamates, welche für dessen vielseitige Verwendung in Lebensmitteln verantwortlich sind, werden diskutiert.

Grundbedingungen der Rostverhütung

Von Dr. A. V. BLOM, Locarno-Monti

Unter den Metallen nimmt heutzutage das Eisen einen dominierenden Platz ein, denn auf jeden Erdbewohner entfallen jährlich rund 100 kg, während kein anderes Metall eine Rate von 2 kg erreicht. Unser Zeitalter kann man daher mit mehr Recht «Eisenzeit» nennen als das erste Jahrtausend vor unserer Zeitrechnung.

Rückblick

Ein historischer Rückblick wird die gegenwärtige Situation ins klare Licht setzen und die Bedeutung des Rostschutzproblems erkennen lassen. Die Ägypter kannten bereits vor mehr als 5000 Jahren Eisen aus Meteorbruchstücken, nannten es «vom Himmel gefallene Kostbarkeit» und benützten es für Schmuck-

zwecke. Erst im zweiten Jahrtausend v. Chr. gelang die Herstellung von Eisen durch Verhütten von Erzen mit Holzkohle. Die älteste Nachricht darüber verdanken wir wohl HOMER. Er berichtet von einem sagenhaften Volk am Flusse Alybe in Kleinasien (vermutlich der heutige Kizil Irmak), das die fundamentale Erfindung, der wir die heutige Technik verdanken, gemacht habe. Ob das die Hethiter gewesen sind, konnte die Forschung noch nicht einwandfrei nachweisen.

Phönizier und Etrusker haben schmiedbares Eisen anderen Völkern zugeführt. Nördlich der Alpen ist es erstmals in der Hallstattkultur (1000 bis 800 v. Chr.) nachgewiesen. Die Herstellungsmethode selber blieb aber lange Zeit hindurch ein sorgfältig gehütetes Geheimnis der Erfinder. Einem Volk, das Eisenerze verhütten

konnte, verlichen eiserne Waffen die militärische Überlegenheit. Es ging also damals nicht anders als heute mit der H-Bombe.

MOSES versprach seinem Volk, er werde es in ein Land führen, «dessen Steine Eisen sind, da du Erz hauest aus den Bergen» (5. Mose 8: 9). Aber erst DAVID gelang es ums Jahr 990 das Eisenmonopol der Philister zu brechen, die kriegstechnische Überlegenheit zu sichern und sein Land zu befreien. Damals brauchte man Eisen nur zur Herstellung von Waffen, Pflugscharen, Nägeln und Werkzeugen aller Art. Diese Situation blieb bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts bestehen.

Mit Anbruch der technischen Epoche verdrängten Maschinen die Werkzeuge als Daseinsgrundlage der Menschheit immer mehr, und der Eisenverbrauch schwoll in rasendem Tempo an. Der Produktionsprozeß wurde durch Umstellung der Erzverhüttung von Holzkohlen auf Steinkohlenkoks schlagartig um das Fünffache beschleunigt. Kohle und Eisen manifestierten sich als Grundlage der industriellen Revolution und unserer gegenwärtigen Zivilisation. Die erste Eisenbrücke, 1779 bei Coalbrookdale errichtet, steht heute noch im Betrieb und zeugt von der zeitlichen Nähe der Umwälzung durch Verwendung von Baustahl. England, wo die Eisenproduktion zuerst einsetzte, wurde die führende Industriemacht im 19. Jahrhundert. Heute beträgt die Weltproduktion an Eisen rund 300 Millionen Tonnen pro Jahr, wovon 90% als Baustahl Verwendung finden. Daraus mag man ermessen, welche wirtschaftliche Bedeutung das Problem der Rostverhütung erlangt hat.

Der Korrosionsvorgang und seine Ursachen

Vier der wichtigsten Gründe für die Existenz des Rostproblems seien hervorgehoben:

1. Während reines Holzkohleneisen unter normalen atmosphärischen Bedingungen wenig Neigung zum Rosten aufweist, ist das mit Koks hergestellte recht korrosionsanfällig. Das hat seine Ursache in Verunreinigungen, die im Hochofen aus dem Koks ins Eisen gelangen und in seiner freien Oberfläche durch Ausbildung von Potentialdifferenzen wirksam werden.
2. Solange man nur Waffen, Werkzeuge und andere Gegenstände aus Eisen herstellte, die trocken aufbewahrt und sauber gehalten wurden, spielte die Rostbildung keine Rolle. Seitdem man aber die Hauptproduktion in Form von Baustahl verbraucht, dessen Festigkeitseigenschaften durch Korrosionen in bedrohlicher Weise herabgedrückt werden können, änderte sich die Situation grundlegend.
3. Eine weitere Ursache für das stärkere Auftreten von Korrosionen liegt in der Verseuchung der Luft durch zunehmende Industrialisierung; die Umweltbedingungen für Metalle haben sich gegenüber früheren Zeiten erheblich verschlechtert.

4. Die enorme Ausdehnung des Anwendungsgebietes von Eisenkonstruktionen hat die wirtschaftliche Bedeutung des Rostschutzes in den Vordergrund gedrängt. Jährlich verbraucht man etwa 270 Millionen Tonnen Baustahl, von denen ein großer Prozentsatz durch Korrosion vernichtet wird. Diese enormen materiellen Verluste lassen sich nur dann eindämmen, wenn man die Ursachen der Korrosion genau kennt und für jeden gegebenen Fall die beste Methode zum Schutz der Konstruktion in fachtechnisch richtiger Art und Weise anwendet.

Die Forschung beschäftigt sich intensiv mit den Rostvorgängen, und wir fassen ganz kurz die wesentlichsten Ergebnisse, soweit sie für die Praxis Bedeutung erlangt haben, zusammen. Da jede Korrosion an der Oberfläche einsetzt, müssen wir uns zunächst mit den dort herrschenden Verhältnissen befassen. An trockener Luft und bei Abwesenheit korrodierend wirkender Fremdstoffen bindet die Eisenoberfläche auftreffende Sauerstoffmoleküle zunächst chemisorptiv. In erster Stufe bildet sich eine unsichtbare monomolekulare Oxydhaut. Die Gitterkonstante wächst hierbei von 2,86 auf 3,30 Å, was eine Auflockerung der Textur anzeigt. Der Sauerstoff vermag weiter ins Metall hinein zu diffundieren, was als zweite Stufe bezeichnet sei. Die Oxydschicht verdichtet sich dabei allmählich zu einer Oxydhaut, deren Struktur sich von innen nach der freien Oberfläche zu kontinuierlich ändert; die Elektronendiffraktographie hat Beweise dafür erbracht. Die Dicke dieser Oxydhaut beträgt, wenn sie sich bei gewöhnlicher Temperatur gebildet hat, 30 bis 50 Mikrom. Bei höherer Temperatur entstehen dickere Oxydschichten, die als Zunder und Walzhaut bekannt sind. Die äußersten Atomlagen der Metalloberfläche befinden sich in einem eigenartigen physikalischen Zustande, vergleichbar demjenigen eines hochkomprimierten Gases. Der Begriff der kristallinen Ordnung verliert dort seinen Sinn, und das metallographisch erfaßbare Gefüge des Metalles existiert nicht mehr.

In Verbindung mit dem oberflächlichen Oxydationsprozeß erzeugen freigemachte Elektronen Raumladungsrandschichten. Deren Auswirkungen auf das elektrische Verhalten der Oberfläche sind im Buche von K. HAUFFE¹ ausführlich behandelt, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen wird. Mit der Bildung der Oxydhaut in zwei Stufen wäre ein stabiler Endzustand erreicht, wenn beim Eisen keine Volumzunahme erfolgte. Der Oxydationsprozeß geht weiter, wobei der Reaktionsablauf von den Umweltbedingungen diktiert wird. Aus der Theorie der Fehlernordnungen in festen Grenzflächen nach WAGNER-SCHOTTKY lassen sich ohne Berücksichtigung morphologischer Gesichtspunkte keine sicheren Schlüsse mehr ziehen.

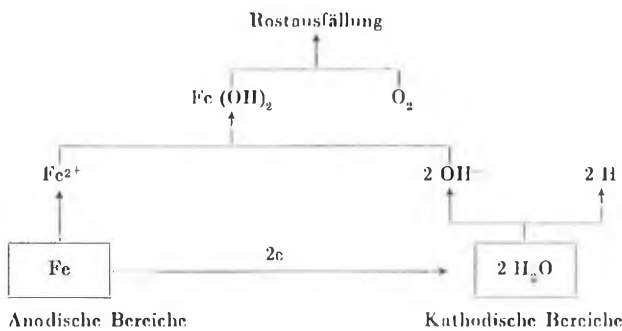
Das Rostproblem wird weiterhin dadurch kompliziert, daß in der Regel nicht nur Sauerstoff, sondern auch

¹ K. HAUFFE, *Reaktionen in festen Körpern*, Verlag Springer, 1955.

Wasser die Eisenoberfläche berührt. Da die Lücken in der Oxydhaut anodisch aufgeladen sind, treten bei Gegenwart von Feuchtigkeit sofort Lokalströme auf, die den Rostvorgang beschleunigen. Spontan entstehen Eisen(II)-Ionen, die schließlich als Rost ausfallen. In Tab. 1 ist das ineinandergreifen der elektrolytischen Vorgänge schematisch dargestellt. In Wirklichkeit gesellt sich zu dieser Grundreaktion eine Reihe weiterer Faktoren, die den Reaktionsablauf komplizieren; zur Ableitung der Grundregeln für einen effektiven Rostschutz unter normalen atmosphärischen Verhältnissen reicht jedoch das abstrahierte Schema hin.

Im Standardwerk von ULICK R. EVANS² findet man wissenschaftliche Grundlagen und praktische Lösungen der Korrosionsprobleme eingehend behandelt. Ferner sei auf eine kürzlich erschienene Arbeit von P. BACHMANN³

Tab. 1. Grundreaktion der elektrolytischen Rostbildung



hingewiesen, in der die Korrosionen speziell diskutiert werden, die in der chemischen Industrie aufzutreten pflegen und großen Schaden verursachen.

Rostformen

Wir haben bereits angedeutet, daß ohne Berücksichtigung morphologischer Gesichtspunkte die an der Eisenoberfläche herrschenden Bildungsbedingungen von Korrosionsprodukten nicht zu verstehen sind. Aus den Erscheinungsformen des Rostes vermag man häufig auf die vorwiegend wirksame Korrosionsursache zu schließen. Die wichtigsten Rostformen sind:

- a) *Flugrost* ist eine gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche mit pulverförmigen Eisenoxyden und -hydroxyden. Er stellt an sich, wenn keine Komplikationen eintreten, keine unmittelbare Gefahr für den Werkstoff dar. Durch Bürsten ist er leicht zu entfernen.
- b) *Rostpusteln* und *-krusten* treten im weiteren Verlauf des Korrosionsprozesses auf, indem Lokalelemente den in Tab. 1 geschilderten Vorgang aufrechterhalten, solange Wassermoleküle mit der Eisenoberfläche in Kontakt stehen. Sobald der Rostvorgang unter

den Pusteln oder Krusten in die Tiefe fortschreitet, besteht die Gefahr einer Herabsetzung der Festigkeitseigenschaften des Werkstoffes. Von der Konstruktionsweise hängt es in diesem Falle ab, ob damit eine Bruchgefahr heraufbeschworen wird.

- c) *Unterrostungen* von Walzhaut oder von Anstrichen bilden ähnliche Gefahrmomente wie unter b) erwähnt worden ist. Ihnen ist in der Praxis sorgfältig Rechnung zu tragen.
- d) *Spaltkorrosionen* treten an fehlerhaft ausgeführten Konstruktionsteilen auf und wirken sich ähnlich aus wie Unterrostungen. Sie können durch richtige Planung vermieden werden.
- e) *Interkristalline Korrosionen* sind eine Folge von ungeeignetem Metallgefüge und lassen sich durch Wärmebehandlung des Werkstoffes ausschalten. Sie sind gefährlich, weil sie nicht an die Oberfläche des Werkstoffes gebunden sind, sondern in die Tiefe vordringen.
- f) *Durchrostungen* von Deckschichten, seien es natürlich gebildete oder künstlich erzeugte, treten dann auf, wenn diese Schichten Poren besitzen oder nach erfolgter Quellung Wasser durchdiffundieren lassen. Sie sind weniger gefährlich als Unterrostungen, weil sie nicht ins Metall vordringen. Häufig kommen sie aber mit Unterrostungen verbunden vor und sind dann entsprechend einzuschätzen.
- g) *Bakterien* lösen manchmal Korrosionen aus, besonders an Rohren, die im Boden verlegt sind. Der Rostprozeß verläuft in diesem Falle anders als bei elektrolytischer Korrosion. Bakterien vermögen übrigens gelegentlich auch schützende Deckschichten auf Eisen auszubilden. Die in Chew Stoke (England) ausgegrabenen Eisengegenstände aus prähistorischer Zeit waren völlig rostfrei. Man vermutet, ein metabolisches Umwandlungsprodukt von *Actinomycetes* habe die schützende Deckschicht gebildet. Da viele Antibiotika von Bodenorganismen erzeugt werden, versucht man neuerdings, sie für Zwecke des Rostschutzes nutzbar zu machen.

Der auf elektrolytischen Vorgängen beruhende Rostprozeß ist in seiner Abhängigkeit von den Umweltbedingungen eingehend erforscht, so daß man Abwehrmaßnahmen auf sichere Erfahrungsergebnisse stützen kann. Hier sei nur nochmals auf die Bedeutung der

Tab. 2. Abrostungsgrad von Eisen als Funktion der Luftfeuchtigkeit

| Standort | Abrostung pro Jahr in 10 ⁻¹ mm |
|--------------------------------------|---|
| Wohnzimmer | 0,1 bis 5 |
| Wüstenklima | 0,3 bis 6 |
| Landschaft in Mitteleuropa | 4 bis 60 |
| Stadtklima | 10 bis 80 |
| Industrieklima | 30 bis 190 |
| Meeresküste | 60 bis 170 |

² ULICK R. EVANS, *Metallie Corrosion, Passivity and Protection*, London 1946.

³ P. BACHMANN, *La corrosion dans l'industrie chimique*, in *Chimia* 10 (1956) 189.

Feuchtigkeit für das Rosten besonders hingewiesen und als Beleg in Tab. 2 die Abrostung von Eisen in verschiedenen Klimaten vorgelegt. Je feuchter das Klima, um so höher der Abrostungsgrad und um so sorgfältiger sind die Schutzmaßnahmen durchzuführen.

Rostbekämpfung

besteht darin, die geschilderten elektrolytischen Vorgänge an der Eisenoberfläche auszuschalten oder wenigstens zu hemmen. Dieses Ziel erreicht man auf verschiedenen Wegen. Von praktischen Erwägungen und kalkulatorischen Überlegungen hängt es jeweils ab, welcher Weg einzuschlagen ist. Wir wollen hier Legierungen, Metallisieren, Emaillierung, Phosphatieren und kathodischen Schutz nur kurz streifen, die anstrichtechnischen Verfahren dagegen etwas eingehender behandeln.

Durch *Legierung* bewirkt man einen Ausgleich zwischen anodischen und kathodischen Bereichen, wodurch der Rostprozeß verlangsamt oder gar völlig ausgeschaltet wird. Gekupferte Stähle haben sich bewährt. Hochlegierte Spezialstähle nehmen manchmal selbst bei höheren Temperaturen kaum mehr Sauerstoff auf. Sie finden dort Verwendung, wo ihre speziellen Materialeigenschaften den hohen Preis rechtfertigen. Der Einfluß von Chrom und Nickel auf das Sauerstoff-Aufnahmevermögen sei durch Vergleich von zwei Stahlsorten in Tab. 3 demonstriert.

Tab. 3. Verhalten legierter Stähle bei Gegenwart von Sauerstoff

| Legierungsbestandteile | Sauerstoffaufnahme pro Tag bei 800°C in g je m ² |
|--|---|
| 0,17 % C, 0,18 % Si, 0,67 % Mn . . | 298 |
| 0,30 % C, 1,46 % Si, 0,58 % Mn, 7,0 % Ni, 17,7 % Cr, 4,23 % W . . | 0,5 |

Das *Metallisieren* schützt vor Rost durch vollständiges Fernhalten des Wassers von der Eisenoberfläche. Die verhältnismäßig hohen Kosten des Verfahrens verhindern seine allgemeine Anwendung in der Praxis.

Die *Emaillierung* mit anorganischen, glasartigen Überzügen hat, wegen ihrer hohen Chemikalienbeständigkeit, besonders für die Innenauskleidung von Apparaturen Interesse.

Das *Phosphatieren* ist eine Weiterentwicklung des Reinigungsverfahrens mit Phosphorsäure. COSLETT und PARKER bildeten das Verfahren aus, indem sie primäre Phosphate von Zink, Mangan oder Eisen der wäßrigen Phosphorsäure zusetzten. Im Phosphatierungsprozeß wird das Lösungsgleichgewicht dieser Zusätze gestört, wodurch sie sich in topochemischer Reaktion als tertiäre Phosphate in Form einer festhaftenden, kristallinen und porösen Deckschicht auf dem Eisen ablagern. Die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft proportional der wirksamen anodischen Bereiche in der Eisenoberfläche und ist daher zu Beginn des Prozesses am größten. Die Schichtdicke liegt zwischen 3 und 15 Mikron. Wegen

ihrer Porosität schützt diese Phosphatschicht nicht vor Korrosion, bildet jedoch eine ausgezeichnete Haftfläche für Anstriche.

Der *kathodische Rostschutz* besteht darin, der Eisenoberfläche ein elektrisches Feld aufzuzwingen, das die Entstehung von Lokalströmen durch Überkompensation der Potentialdifferenzen zwischen anodischen und kathodischen Bereichen unterbindet. Zwei Methoden haben sich in der Praxis bewährt; die eine arbeitet mit Fremdstrom, die andere mit Hilfsanoden aus Zink oder Magnesiumlegierungen. Im Boden verlegte Rohrleitungen, unterirdische Lagertanks und Betriebsanlagen, die mit wäßrigen Elektrolyten in Berührung stehen, schützt man auf diese Weise wirksam vor Rost.

Schutzanstriche

Gegenüber allen den erwähnten Verfahren besitzen Schutzanstriche den großen Vorteil vielseitigster Anwendbarkeit bei verhältnismäßig geringen Kosten. Diese Methode ist aber nur dann wirtschaftlich, sofern man alle Vorbedingungen zur Erzielung maximaler Dauerhaftigkeit des Anstrichsystems gewissenhaft erfüllt. Hierzu gehören sorgfältige Reinigung und Vorbereitung des Eisens, Wahl des richtigen Anstrichmittels für die gegebenen Umweltbedingungen und die zu erwartenden Beanspruchungen sowie korrekte Durchführung der Anstricharbeiten unter günstigen äußeren Verhältnissen.

Ohne gründliche Vorbereitung der Oberfläche darf ein Anstrich, der einige Jahre lang vor Rost schützen soll, nicht aufgetragen werden. Der Grund zu dieser kategorischen Forderung läßt sich unschwer aus dem Reaktionsmechanismus der Korrosion (siehe Tab. 1) ableiten. Jede Spur von Rost, Walzhaut oder Verunreinigungen auf dem Eisen verursacht Potentialdifferenzen, die Lokalelemente mit allen geschilderten Folgeerscheinungen erzeugen, sobald Feuchtigkeit hinzutritt. Eisenteile, die man in Bädern abbeizen und gründlich nachwaschen kann, dürfen erst nach sorgfältigem Trocknen mit einem Anstrich bedeckt werden. Bei größeren Eisenkonstruktionen bildet das Sandstrahlen die sicherste Vorbereitung. Sie liefert eine gleichmäßig aufgeraute Unterlage, auf der Anstriche gut haften. Die Reinigung durch Abflammen empfiehlt sich dort, wo eine Staubbildung vermieden werden muß.

Der Anstrichfilm sollte einen vollkommenen Abschluß gegen jede Spur von Feuchtigkeit gewährleisten, damit keine Lokalströme auftreten. Außerdem sollte er die Elektronenwanderung unterbinden, also elektrisch isolierend wirken. Sind diese Bedingungen erfüllt, so ist keinerlei Korrosion möglich. Hierzu wären völlig unquellbare und porenfreie Überzüge erforderlich, die schwierig zu realisieren sind.

Das *Quellvermögen* der Anstrichfilme, die als makromolekulare Gerüste aufzufassen sind, erweist sich als eine recht verwickelte Funktion mehrerer Variablen, von denen Gestalt und Ordnungsgrad der Strukturelemente,

Anwesenheit funktionaler Gruppen und Vernetzungsgrad erwähnt seien. Unter Gestalt verstehen wir die Verwirklichung verschiedener Baumöglichkeiten der Makromoleküle (fadenförmige Gebilde, verzweigte Ketten, räumlich vernetzte Strukturen). Der Ordnungsgrad ist einerseits von der Gestalt der Makromoleküle, andererseits von den Filmbildungsbedingungen abhängig. Kristalline Ordnungen treten dann auf, wenn starre Verbindungen zwischen den Bauelementen möglich sind und während der Filmbildung günstige Verhältnisse herrschen. Sie tragen kaum dazu bei, die Wasserdiffusion durch den Film zu fördern; ihre Packungsdichte verhindert das. Amorphe Phasen hingegen, die bei asymmetrischer oder unregelmäßig-statistischer Verteilung der Strukturelemente auftreten, bedingen in der Regel ein erhöhtes Quellungsvermögen. Sie sind aber unentbehrlich, weil sie die Festigkeitseigenschaften des Films, sowie Biegsamkeit, Zähigkeit und Schlagfestigkeit, günstig beeinflussen.

Quellungsfördernd wirken polare Gruppen, die Wassermoleküle in Form von Adsorptionshüllen locker zu binden vermögen. Sobald in einem Anstrichfilm ein Temperaturgradient gegen das Metall zu auftritt, beginnen diese Wassermoleküle zu wandern und werden in der Haftfläche wirksam. Unterrostungen sind die Folge davon. Außerdem sind solche Filme als typische Polyelektrolyte aufzufassen, in denen Lokalströme in der Eisenoberfläche Aufladungen erzeugen, durch die makromolekulare Konfigurationen derart verändert werden, daß das Haftvermögen abnimmt. Diese Möglichkeit des Abblätterns von Anstrichen ist bisher noch zu wenig in Betracht gezogen worden. Manchmal gelingt es, die Nachteile polarer Gruppen in bezug auf das Diffusionsvermögen durch sterische Blockierung im makromolekularen Gerüst auszuschalten oder wenigstens stark herabzudrücken. Die unerläßliche Erhaltung des Haftvermögens zwingt meist zu Kompromissen.

Wasser gelangt in Form von Dampf, Kondensstropfen oder als zusammenhängende flüssige Phase mit dem Anstrichfilm in Kontakt. Das Verhalten gegenüber makromolekularen Gerüsten mit einem gewissen Quellvermögen ist in jedem der genannten Fälle anders, weshalb sich keine allgemeingültigen Regeln aufstellen lassen. Zu viele Nebenumstände, wie Temperatur, Benetzungsvermögen, Eigenheiten der äußersten Atomlagen in der Unterlage, spielen dabei eine Rolle. Imbibitionswasser wandert nahezu ungehindert durch den Film, da es mit keinem Strukturelement eine Bindung eingeht. Man darf sich vielleicht vorstellen, es gleite längs den Zwischenräumen locker gepackter Makromoleküle hindurch, ähnlich wie das durch Poren eindringende Wasser. Damit ist seine besondere Gefährlichkeit für den Rostschutz gekennzeichnet. Mizellarwasser, sei es intra- oder inter-mizellarer Natur, dringt über einen Lösungszustand innerhalb amorpher Phasen durch die Filmsubstanz. Der Diffusionsmechanismus, durch die Diffusionskonstante gekennzeichnet und meßbar erfaßt, ist sehr verwickelt.

Temperaturerhöhung beschleunigt, wo die strukturellen Voraussetzungen gegeben sind, intra- und intermolekulare Vernetzungen, wodurch das Quellvermögen herabgesetzt und polare Gruppen blockiert werden. Anstrichtechnisch wird das auf verschiedene Arten ausgeübt. Das Flammgespritzverfahren gestattet, völlig apolare Filmbildner zu verarbeiten, die unquellbare Filme liefern. Durch Erhitzen lackierter Gegenstände in Öfen wandelt man lockere Raumgerüste in unquellbar vernetzte Strukturen um.

Auf synthetischem Wege läßt sich die Wasserdurchlässigkeit eines Filmbildners herabsetzen, ohne gleichzeitig das Haftvermögen erheblich herabzudrücken. Isocyanate reagieren bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Hydroxyl- und Aminogruppen unter additiver Polykondensation. Es entstehen unquellbare Polyurethane. Lacktechnische Verwendung finden Kombinationen von Diisocyanaten mit Polyestern vom Alkydtypus mit freien Hydroxylgruppen. Im Verlaufe der Polyadduktbildung spalten sich keine flüchtigen Stoffe ab, weshalb die Filme porenfrei ausfallen. Sie haften sehr fest auf der Unterlage und besitzen ein bemerkenswert geringes Diffusionsvermögen für Wasser, weil etwa vorhandene polare Gruppen infolge dichter Vernetzung völlig blockiert sind. Da endständige Epoxygruppen eine ähnliche Funktionalität wie die Isocyanatgruppe aufweisen, gestatten die Epoxyharze den Aufbau mannigfaltiger Raumnetze durch Polyaddition. Die Wasserbeständigkeit der Filme verbessert man durch eine Präkondensation des Epoxyharzes mit *m*-Phenylendiamin, wobei etwa die Hälfte der Epoxygruppen für die Vernetzung mit aliphatischen Diaminen freigelassen wird. Ausgehärtete Epoxyharze weisen eine so hervorragende Haftfestigkeit auf, daß man sie als hochwertigen Klebstoff benützt.

Quellbeständige Filme erhält man ferner durch Copolymerisation ungesättigter Polyester mit Styrol bei Gegenwart von Peroxydkatalysatoren und synergetischen Beglern. Derartige Lacküberzüge fallen außergewöhnlich dicht aus, weil kein flüchtiges Lösungsmittel nötig ist. Das Styrol erzeugt die erforderliche Fließbarkeit des Filmbildners und wird im Laufe der Copolymerisation im Filmgerüst verankert. Daher stehen wir hier im Grenzgebiet zwischen Anstrichmaterial und Kunststoffbeschichtung. Die Tendenz in der Entwicklung wasserundurchlässiger Schutzschichten geht zweifellos in der Richtung der Anwendung thermoplastischer, organischer Kunststoffe. Hochmolekulares Polyvinylchlorid fand zuerst Eingang in der Praxis. Polyäthylen setzt sich immer mehr durch. Bald wird ein Polyester der Terephthalsäure folgen. Immer neue Abkömmlinge des Kautschuks und anderer hochmolekularer Kohlenwasserstoffe kommen in den Handel. Wir können hier auf Einzelheiten nicht eingehen, sondern nur die vorherrschende Tendenz andeuten.

Bisher wurde nur die wasserabhaltende Funktion der Schutzfilme in Betracht gezogen. Da sie mit einfachen

Mitteln kaum zu verwirklichen ist, sei noch auf eine andere Möglichkeit hingewiesen. Man kann nämlich die Grundreaktion der Eisenkorrosion zur Ausbildung einer wirksamen Abwehr heranziehen, indem man die Eisen-(II)-Ionen im Entstehungszustand unlöslich fixiert. Das Polyvinylbutyral ist zu dieser Reaktion befähigt. Um der sich bildenden Schutzschicht das erforderliche Haftvermögen zu erteilen, kombiniert man die Lackierung mit der bereits erwähnten Vorbereitung des Eisens mittels Phosphorsäure. Schließlich gibt man als Sicherheitsfaktor noch Zinkchromat hinzu, das durch Erhöhung des Oxydationspotentials an der Eisenoberfläche etwa entstehende korrosionsfördernde Redoxsysteme sofort zerstört. Derartige Kombinationen von Phosphorsäure mit zinkchromathaltigem Polyvinylbutyralack bewährten sich, wenn richtig angewendet, in der Praxis zum Schutz des Eisens vor Rost. Unter chemikalienbeständigen Lackierungen, die ein mäßiges Benetzungsvermögen aufweisen, bilden derartige Reaktionsgrundierungen eine günstige Haftfläche und verhindern Unterrostungen.

Hemmstoffe und Pigmente

Hält ein Anstrich nicht jede Spur von Feuchtigkeit von der Eisenoberfläche ab – und das ist bei billigeren Anstrichsystemen in der Regel der Fall –, so verbessert man seine Schutzwirkung erheblich, indem Hemmstoffe zugesetzt werden, die dem Wasser seine korrosionsauslösende Eigenschaft nehmen. Diese Substanzen haben also die Aufgabe, den elektrolytischen Korrosionsprozeß (siehe Tab. 1) an irgendeiner Stelle zu unterbrechen. Noch sicherer erreicht man die gewollte Wirkung mit Substanzen oder Gemischen, die an mehreren Stellen (anodisch und kathodisch) zu wirken vermögen. Man erteilt dadurch dem Anstrichsystem gewissermaßen selbstheilende Eigenschaften.

Eine *Hemmstoffwirkung* kann auf verschiedene Weise zustande kommen. Folgende hauptsächlichsten Reaktionsmechanismen haben sich praktisch bewährt:

- a) *Adsorption an primäre Korrosionsprodukte.* Hierzu gehört die bereits erwähnte Blockierung von Eisen(II)-Ionen durch Polyvinylbutyral oder in Form komplexer Phosphate. Im zweiten Falle führt die Adsorption kontinuierlich über Chemosorption zu einer chemischen Reaktion.
- b) *Deckschichtbildung.* Ist die Hemmstoffmenge groß genug, um hinreichend Eisen(II)-Ionen in Form eines Gels auszufällen, dann können arteigene Deckschichten auf den anodischen Bereichen die Korrosion zum Stillstand bringen. Arsenate, Molybdate, Phosphate und Chromate sind hierzu befähigt. Aber auch Deckschichtbildner zur Verhinderung der Reduktion des Sauerstoffs in kathodischen Bereichen sind bekannt, wie Nitrite und gewisse Chromate. Sie wirken allerdings nur in neutraler Umgebung.
- c) *Isolierung* durch nichtleitende Filmbildner verhindert die Wanderung von Elektronen und die Bildung

von Wasserstoff bzw. Hydroxylionen. Dieser Effekt läßt sich durch Zusatz passivierend wirkender Hemmstoffe verstärken.

- d) In der *Gasphase* wirkende Hemmstoffe, wie Nitrothiophen und Dicyclohexyl-Ammoniumnitrit, deren Wirkung sich auf die Adsorption positiver Ionen an die Eisenoberfläche stützt, haben bisher in der Anstrichtechnik noch keine Verwendung gefunden; Entwicklungsarbeiten in dieser Richtung sind jedoch im Gang.

Kombiniert man Hemmstoffe verschiedener Kategorien, so erzielt man unter günstigen Umständen über die additive Wirkung hinaus einen ausgesprochenen Potenzierungseffekt. Der Korrosionsprozeß wird dann an verschiedenen empfindlichen Stellen gleichzeitig unterbrochen. Dabei ist allerdings dem pH-Wert durch den Anstrich diffundierenden Wassers besondere Aufmerksamkeit zu schenken. In der Regel muß er zwischen 3 und 8 liegen. Durch Zusatz basischer oder saurer Pigmente stellt man ihn auf den für die Hemmstoffwirkung günstigsten Wert ein. Über die theoretischen Zusammenhänge dieser Vorgänge sei auf eine Arbeit von H. FISCHER⁴ hingewiesen.

Eine wichtige Methode zur Verringerung der Diffusion von Wasser durch den Anstrichfilm besteht in der richtig dosierten Beladung mit Pigment. Für jeden Filmbildner wie für jede Pigmentsorte besteht ein optimales Intervall der Packungsdichte, das innegehalten werden muß. Welche Effekte sich in der Praxis erreichen lassen, sei in Tab. 4 an zwei Beispielen dargetan. Verwendet man Pigmente, die an sich korrosionshemmende Wirkungen ausüben, wie Mennige, Bleicyanamid, basische Chromate, so erhält man besonders wertvolle Rostschutzgrundierungen. Man kann auch spezifische Hemmstoffe zunächst an inerte Pigmente anlagern und sie auf diese Weise in der Grenzfläche gegen das Eisen zur Wirkung kommen lassen (vgl. Engl. Pat. 459149).

Tab. 4. Wasserdiffusion durch dreifache Anstriche bei 95 % relativer Feuchtigkeit (nach EDWARDS und WRAY)

| Bindemittel | Diffusion in g/cm ² pro Jahr | |
|--------------------------|---|-------------|
| | unpigmentiert | pigmentiert |
| Alkydharzlack | 1,100 | 0,266 |
| Phenolharzlack | 0,957 | 0,255 |

Schutz vor aggressiven Chemikalien

Bisher beschäftigten wir uns mit der Verhütung von Rost unter normalen atmosphärischen Verhältnissen. Das Problem wird noch schwieriger, sobald chemisch aggressive Substanzen in der Umwelt der Anstriche auftreten. Mit fortschreitender Industrialisierung werden Luft und Abwässer immer korrosiver. Der Innenschutz von Apparaturen und Rohrleitungen muß ständig wach-

⁴ H. FISCHER, *Inhibition und Inhibitoren*, in *Korrosion VIII*, Verlag Chemie, 1955, S. 46.

senden Ansprüchen genügen. Hauptsächlich folgende Gruppen von Chemikalien sind zu berücksichtigen:

- a) Alkalien, Säuren, Halogene,
- b) organische Lösungsmittel und Treibstoffe.

Die erstgenannte Gruppe verlangt die Abwesenheit verseifbarer oder sonst empfindlicher Gruppen und Brückenbindungen in Filmbildern. Die zweite Gruppe bedingt eine weitgehende Vernetzung im Verlaufe des Filmbildungsprozesses. Damit sind allerdings nur ganz grobe Umrißlinien der Problematik gezeichnet.

Schon bei gewöhnlichen Schutzanstrichen spielt die Filmdicke eine wichtige Rolle, um die Porosität und die Diffusion auf ein erträgliches Maß herabzudrücken. Einen Anstrich zu dünn aufzutragen, um eine größere Ausgiebigkeit zu erzielen, bedeutet eine ganz falsche Sparsamkeit. Bei chemikalienfesten Anstrichen wird in der Regel die Filmdicke noch höher als gewöhnlich gewählt werden müssen. Soll er eine wirtschaftlich gerechtfertigte Lebensdauer erreichen, so muß man mit Dicken zwischen 150 und 250 Mikron rechnen. Von der Art des Filmbildners hängt es weitgehend ab, mit welcher Auftragstechnik die erforderliche Filmdicke zu erreichen ist. Aufspachteln, Flammgespritzen, Wirbelsintern und ähnliche Methoden treten oft an Stelle der üblichen Anstrichverfahren.

Für säure- und alkalifeste Lackierungen bewährten sich besonders Polyäthylen, Polyurethane und halogenierte Polychlorkohlenwasserstoffe als Filmbildner. Thermisch

und chemisch widerstandsfähig sind Polychlortrifluoräthylen, Polytetrafluoräthylen und Organopolysiloxane. Treibstoffe, die außer aliphatischen noch zyklische Kohlenwasserstoffe und oft auch Alkohole enthalten, verlangen Einbrennemaillen, deren Vernetzung hoch genug getrieben worden ist. Chemikalienfeste Überzüge lassen sich folgendermaßen nach steigender Widerstandsfähigkeit klassifizieren:

1. Lacke mit verdunstenden Anteilen, deren Filmbildner durch thermische Einwirkung oder durch katalytisch beschleunigte Polyaddition vernetzen.
2. Lacke ohne flüchtige Löser, die durch katalysierte Copolymerisation vernetzen.
3. Flammgespritzen oder Wirbelsintern pulverförmiger Kunststoffe.
4. Beschichtung mit Folien von Kunststoffen.
5. Einbrennen anorganischer, glasartiger Emailen.

Alle derartigen Maßnahmen zur Verhütung der Korrosion erfordern sorgfältigste Reinigung und Vorbereitung des Eisens und eine den äußeren Umständen angepaßte Auftragstechnik. Eine wohl dokumentierte Zusammenstellung der wichtigsten Erfahrungstatsachen auf diesem Gebiete hat der amerikanische Steel Structures Painting Council veröffentlicht⁵. Fragen, die mit dem Materialschutz durch Anstrich zusammenhängen, sind nur durch verständnisvolle Zusammenarbeit von Chemiker und Ingenieur zu lösen.

⁵ Steel Structures Painting Manual, Pittsburgh 1954.

Vereinfachung der komplexometrischen Titration von Calcium und Magnesium unter Verwendung einer Bürette mit verschiebbarer Skala

Von E. SCHÜTZ und H. SCHWEIZER

Eidgenössische Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon

Für die analytische Bestimmung von Calcium und Magnesium wird mit Vorteil die komplexometrische Methode nach SCHWARZENBACH^{1,2} angewendet: In aliquoten Teilen einer Lösung wird zuerst bei $pH = 12$ das Calcium allein (Indikator: Murexid), darauf die Summe von Calcium und Magnesium (Indikator: Eriochromschwarz T, $pH = 10$) mit dem Dinatriumsalz der Äthylen-diamintetraessigsäure titriert.

Bei der Ausführung von Serienanalysen kann man sich oft die Arbeit erleichtern, wenn die Ablesung an der Bürette gerade das Endresultat gibt. Wir haben uns

mit dieser Absicht für das Laboratorium eine Einrichtung geschaffen, die wir nachfolgend beschreiben.

a) Vorbereitung der Lösung für die Titration

Die Analysenlösungen, in unserem Falle fast ausschließlich gelöste Aschen von Erntematerial, werden von Phosphorsäure und den Sesquioxyden mit der Eisenchlorid-Acetatmethode befreit. Die entstehenden Filtrate sind für die komplexometrische Titration, wie sie oben erwähnt wurde, geeignet, da andere Elemente, wie Mn und Cu, die meist nur in Spuren anwesend sind, nicht stören*.

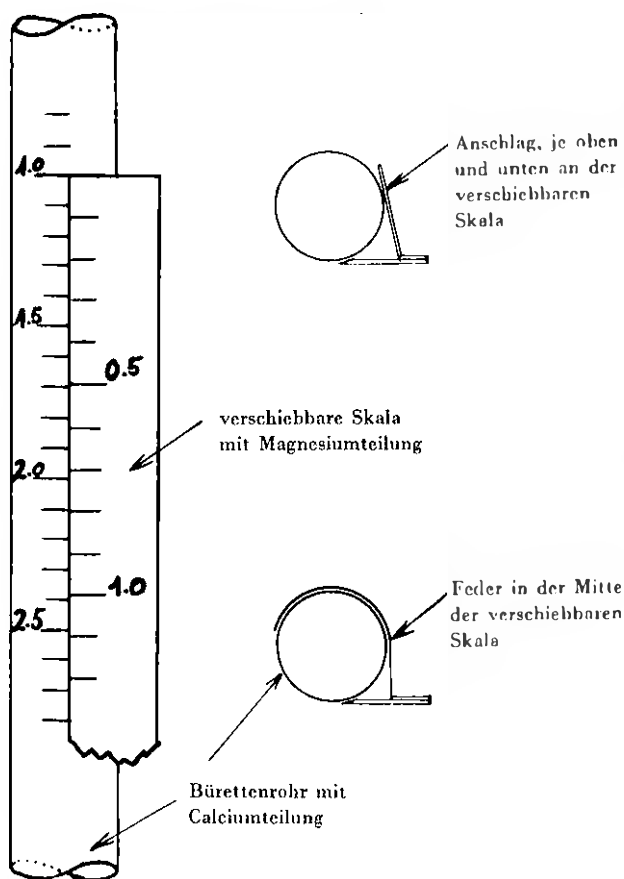
b) Titration

Die bei der Titration verwendete Bürette erhielt eine spezielle Teilung, die so gewählt wurde, daß die Einheiten auf der

* Störendes Cu kann durch KCN-Zusatz maskiert werden.

¹ *Chimia* 2 (1948) 56.

² *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 1314.



Bürette je 10 mg CaO entsprechen, bei Verwendung von 0,05-molarer Komplexlösung. Wenn die zu titrierende Substanzmenge einem Gramm Einwaage gleichkommt, so sind die Büretteneinheiten auch Prozente CaO.

Die Einteilung für das Magnesium ist an einer verschiebbaren Skala eingeztzt. Da 56,08 g CaO äquivalent sind 40,32 g MgO, ist eine CaO-Einheit = $\frac{40,32}{56,08} = 0,71897$ MgO-Einheiten, oder 1 MgO-Einheit = $\frac{1}{0,71897} = 1,39087$ CaO-Einheiten, d. h. die Teilstriche auf der Magnesiumskala haben größeren Abstand als auf der Calciumskala.

Zuerst wird das Ca in einem aliquoten Teil, welcher einem Gramm Analysesubstanz entspricht, titriert. Auf der Bürette können die Prozente CaO abgelesen werden. Dann wird der Nullpunkt der verschiebbaren Skala auf den abgelesenen Skalenteil für CaO eingestellt, die Bürette (automatische Nullpunktseinstellung) wieder aufgefüllt und dann in einem weiteren aliquoten Teil die Summe von Ca + Mg titriert. Die Differenz zwischen der zweiten und ersten Ablesung entspricht dem MgO-Gehalt und kann auf der MgO-Skala direkt in Prozenten abgelesen werden.

Durch diese einfache Einrichtung ist es möglich, Calcium- und Magnesium-Bestimmungen bei Serienanalysen rasch und sicher zu erledigen, da verschiedene Fehlerquellen, wie die Differenzenbildung und die Multiplikation von Zahlen zum großen Teil vermieden werden.

Diese Einrichtung sollte sich auch anwenden lassen bei der Titration anderer Lösungen, in denen zwei Stoffe durch das gleiche Titrationsmittel bestimmt werden. Die Bürettenteilung ist sinngemäß herzustellen.

Chronique Chronik Cronaca

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat den Privatdozenten Dr. MAX BRUNNER von Zürich (spezielle Kapitel der Technischen Chemie), Dr. E. HARDEGGER von Gams (spezielle organische Chemie) und Dr. O. JEGER von Zürich (spezielle organische Chemie) in Würdigung ihrer dem Unterricht an der ETH geleisteten Dienste den Titel eines Professors verliehen.

Basler Chemische Gesellschaft. In der Sitzung vom 12. Juli 1956 wurde der Vorstand der Basler Chemischen Gesellschaft wie folgt neu bestellt: Prof. Dr. H. DÄHN (Organisch-chemische Anstalt, St.-Johanns-Ring 19), Präsident; Dr. O. ISLER (Hoffmann-La Roche & Cie.), Vizepräsident; PD Dr. A. MARXER (Ciba AG), Sekretär-Kassier.

Dokumentation über Atomenergie. Die Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika hat der Schweiz eine von der Amerikanischen Kommission für Atomenergie (AEC) zusammengestellte Sammlung technischer Schriften als Geschenk überreicht. Die Übergabe erfolgte anlässlich einer schlichten Feier durch die amerikanische Botschafterin, FRANCES E. WILLS, an Herrn Prof. Dr. PAUL SCHERRER, Präsident der Schweizerischen Studienkommission für Atomenergie, der sie im Namen des Bundesrates entgegennahm. Die Sammlung wird in der Bibliothek der Eidgenössischen Technischen Hochschule aufbewahrt werden. Sie umfaßt 28 von der AEC veröffentlichte Bände der National Nuclear Energy Series, 9 Bände der Nuclear Science Abstracts, 6525 technische Rapporte und

eine aus 45000 Karten bestehende detaillierte Kartothek über die gesamte von der AEC oder mit ihrer Unterstützung herausgegebene Literatur. Die Sammlung soll laufend nachgeführt werden.

Ölrohrleitung Mittelmeer-Rhein. Unter der Bezeichnung Société Civile d'Etudes du Pipe-Line Méditerranée-Rhin ist mit Sitz in Straßburg eine Studiengesellschaft mit 77 Millionen französischen Franken Kapital geschaffen worden, die sich mit der wissenschaftlichen und technischen Vorarbeit für die Erstellung einer Erdölleitung vom Mittelmeer nach dem Rhein befassen wird. An der Gründung sind die meisten größeren französischen Petroleumgesellschaften, eine Gruppe deutscher Petroleumgesellschaften sowie die kürzlich ins Leben gerufene Société d'Etudes des Industries du Pétrole au Port de Strasbourg beteiligt. Die Leitung der neuen Studiengesellschaft ist der Pêchebroun S. A. d'Exploitations Minières anvertraut worden, die gegebenenfalls eine Erdölraffinerie in Straßburg errichten wird, zu deren Versorgung die Rohölleitung dienen soll.

Prof. Dr. B. VON BORRIES, Direktor des Rheinisch-Westfälischen Instituts für Übermikroskopie, Präsident der International Federation of Electronmicroscopy Societies, Geschäftsführender Vorsitzender der deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, verstarb am 17. Juli 1956 im 51. Lebensjahr. Er hatte sich durch zahlreiche Veröffentlichungen über das Elektronenmikroskop einen Namen gemacht, an dessen Erfindung und Entwicklung er maßgebend beteiligt war.

Informations Informationen Notizie

Schweizerischer Chemiker-Verband

Die Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes wird am 3. November 1956 in Zug stattfinden. Das allgemeine Thema lautet: *Elektronik im Dienste des Chemikers*. Es sind Vorträge und Demonstrationen (Firma Landis & Gyr AG.) vorgesehen.

Basler Chemische Gesellschaft (Präsident: Prof. Dr. H. DAHN, organisch-chemische Anstalt, St.-Johanns-Ring 19). Am 4. Oktober 1956 spricht Prof. Dr. JOHN READ (St. Andrews) über «Alchemy, Alchemists and Alechemical Music». Am 18. Oktober ist ein Vortrag von Prof. Dr. R. HUISGEN (München) vorgesehen. Das Thema ist noch nicht festgelegt.

Russische Zeitschriften. Das *Consultants Bureau* kündigt ein russisch-englisches Physik-Wörterbuch an, das vor allem auch die modernen Fachausdrücke enthält. Ferner wird die komplette englische Übersetzung der russischen Zeitschrift für Atomenergie angekündigt, sowie des Volumens 105 der Verhandlungen der Akademie der Wissenschaften der USSR, das Arbeiten über Festkörper (Lumineszenz, Ferromagnetismus), Tieftemperaturforschung und theoretische Kernphysik enthält. Adresse: New York 11, 227 West 17th Street.

Dritte Internationale Ausstellung für Technik und Industrie. Vom 20. September bis 1. Oktober 1956 findet in Charleroi die 3. Internationale Ausstellung für Technik und Industrie statt. Die acht Ausstellungsgruppen repräsentieren: Bergwerke und

Steinbrüche, Metallurgie, mechanischer- und Metallbau, Elektrizität-Elektronik, Glasindustrie, chemische Industrien, keramische Industrie, Energie-Erzeugung. Eine Sonderabteilung zeigt Chemie und Apparatur.

Europäisches Treffen für chemische Technik 1958. Die 23 technisch-wissenschaftlichen Vereine Europas, die in der *Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen* zusammengeschlossen sind, werden im Rahmen des Europäischen Treffens für chemische Technik anlässlich der Achema 1958 ihren 2. Kongress abhalten, der am 26. Mai 1958 in Brüssel beginnt und am 31. Mai 1958 in Frankfurt am Main fortgesetzt wird. Am Europäischen Treffen 1955 nahmen 12 150 Fachleute aus 52 Ländern für die Gesamtdauer des Kongresses, 52 200 Teilnehmer für kürzere Zeit und 11 300 Studenten aus 37 Ländern teil.

V. Welt-Erdölkongress 1959. Das von E. V. MURPHEE geleitete permanente Komitee für Welt-Erdölkongresse teilt mit, daß der V. Welt-Erdölkongress in der Zeit vom 30. Mai bis 6. Juni 1959 in New York stattfinden wird. Als Generalsekretär für den V. Welt-Erdölkongress wurde C. E. DAVIS bezeichnet, und es wurde bereits ein neunköpfiges Organisationskomitee gewählt, in dem die großen amerikanischen Ölgesellschaften vertreten sind. Auch in der Schweiz soll zur Vorbereitung der Teilnahme wieder ein Nationalkomitee gebildet werden. Interessenten, die eine Arbeit einzureichen wünschen, setzen sich mit dem Sekretariat (c/o EMPA, Leonhardstraße 27, Zürich) in Verbindung.

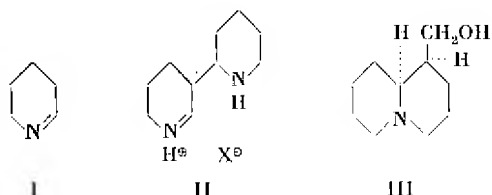
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 31. Mai 1956

CL. SCHÖPF (Darmstadt), *Die Überführung von Δ^1 -Piperidein in rac. Lupinin und rac. α -Isosparteine, sowie in Nebenalkaloide der *Lobelia inflata**

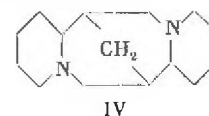
Ausgehend vom sehr reaktionsfähigen Δ^1 -Piperidein (I) ist es gelungen, Lupinin (III) herzustellen. Neben der Synthese von BOEKELHEIDE (1951) ist dies bis jetzt die einzige Methode, die sterisch einheitlich verläuft, d. h. nur zu Lupinin, nicht aber auch zum ebenfalls natürlich vorkommenden Epilupinin führt. Die Kondensation des Piperideins zum Tetrahydroanabasin (II) erfolgt dabei in einem pH-Bereich von 3–11, mit optimaler Ausbeute bei pH 7,88. Die Synthese ist also zellmöglich. Vom Tetrahydroanabasin, in dem das C-Gerüst des



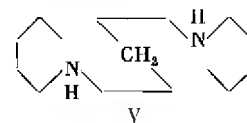
Lupinins bereits vorgebildet ist, gelangt man durch Reaktionsfolgen, die keine Umkehrung an asymmetrischen C-Atomen bewirken, zum gewünschten Endprodukt. Daher läßt sich aus der Stereochemie des Tetrahydroanabasins auf die Konstellation des Lupinins schließen, dem so die Sesselform zugeordnet

werden muß. Vielleicht ist diese Synthese ein Modell für die Biogenese des Lupinins; diese Annahme wird z. B. durch die Tatsache gestützt, daß sich in *Anabasis aphylla* Lupinin und Tetrahydroanabasin nebeneinander finden.

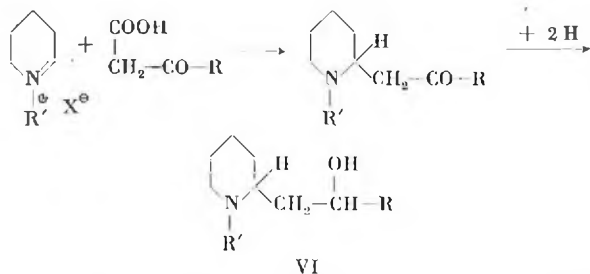
Wiederum ausgehend von Δ^1 -Piperidein ist eine Synthese des α -Isosparteins, eines der drei in der Natur vorkommenden Isomeren des Sparteins (IV), durchgeführt worden. Obwohl



man bei der Kondensation bei pH 5 und 25° arbeitet, schließen die folgenden Stufen infolge der drastischeren Reaktionsbedingungen die Zellmöglichkeit der Synthese aus. Doch läßt sich eine Biogenese über ein aus Cadaverinresten aufgebautes Sperminanaloges (V) durch enzymatische Reaktionen denken, wobei, je nachdem von welcher Seite der Wasserstoff angreift, eines der drei Isomeren entsteht.



Schließlich war es auch möglich, durch Kondensation von Δ^1 -Piperidein mit β -Ketosäuren zu Nebenalkaloiden der *Lobelia inflata* zu gelangen:



Durch Abbaureaktionen hat sich die absolute Konfiguration dieser Verbindungen bestimmen lassen.

Beim Phenyllobelin (VI: $R' = \text{CH}_3$, $R = \text{C}_6\text{H}_5$) finden wir, wie beim Lupinin und Epilupinin, den Fall, daß zwei verschiedene Pflanzen die gleiche Substanz, aber mit verschiedener Konfiguration, aufbauen.

Interessant ist, daß vom Sedridin (VI: $R' = \text{H}$, $R = \text{CH}_3$) in Pflanzen, die sofort frisch aufgearbeitet werden, sich nur der eine optische Antipode findet, während bei Pflanzen, die erst getrocknet wurden, der optische Antipode und das Racemat vorhanden sind.

Die Frage der Biogenese dieser Stoffe im allgemeinen ist wesentlich komplizierter, als früher angenommen wurde. Deshalb können diese Synthesen nur hypothetischen Wert haben; ihr Sinn ist vor allem der, Beiträge zur Anwendungsfähigkeit zellmöglicher Reaktionen zu liefern. O. STAMM

55. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie

Unter dem Hauptthema «Kennzeichnung und katalytische Wirkung von Festkörpern» fand vom 10. bis 13. Mai 1956 in Freiburg im Breisgau die 55. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft statt. In seiner allgemeinen Einführung wies der erste Vorsitzende, Prof. Dr. C. M. SCHWAB (München), auf die ganze Reihe von Kongressen und Tagungen über Festkörper und Katalyse hin, die in diesem Jahre in der Alten und Neuen Welt abgehalten werden. Die wesentlichen Fortschritte, die in den letzten Jahren auf der experimentellen wie auch auf der theoretischen Seite erreicht wurden, haben diese Gebiete wieder vermehrt in den Vordergrund treten lassen. Im folgenden sei kurz der Inhalt der fünf Hauptvorträge gestreift:

E. WICKE (Hamburg) sprach über *Porosität und katalytische Wirkung*. Für Gasreaktionen sind poröse Katalysatoren mit großer innerer Oberfläche von Vorteil, wenn das Konzentrationsgefälle klein ist, d. h. wenn der Stofftransport mit dem chemischen Umsatz Schritt hält. Dafür sind die Art des porösen Gefüges und die Art der Porendiffusion maßgebend. Die Transportvorgänge können die (scheinbare) Aktivierungsenergie herabsetzen und die (scheinbare) Reaktionsordnung und auch die Selektivität des Katalysators ändern, was bei einer Reihe technisch wichtiger Katalysen von Einfluß ist.

Der Vortrag von R. P. EISENBERG (Beacon N. Y.) behandelte *Infrared Spectra of Chemisorbed Molecules*. Infrarotmethoden wurden benutzt zur Untersuchung: a) der Struktur chemisorbierter Moleküle, b) der Natur der adsorbierenden Oberflächen und c) der Struktur instabiler Reaktionszwischenprodukte. Die Struktur wurde am Beispiel der Chemisorption von NH_3 an Krackkatalysatoren und von Äthylen an Nickel untersucht. Palladium und Platin sowie Nickel dienen als Objekte für die Oberflächenuntersuchungen. Im Falle der Oxydation von CO und CO_2 am Nickel-Nickeloxydkatalysator konnte eine instabile Ni-CO₂-Zwischenverbindung festgestellt werden. Die Möglichkeiten und Grenzen der Infrarotmethode wurde anhand dieser Beispiele diskutiert.

W. FEITKNECHT (Bern) trug über die *Kennzeichnung fester Stoffe mit radioaktiven Indikatoren* vor. Die Isotopenaustausch-

reaktion im System Festkörper-Lösung ist ein äußerst empfindliches Mittel zur Charakterisierung schwerlöslicher fester Stoffe. Während bei Verbindungen mit vollständigem Gitter nur eine geringe Reaktion an der Oberfläche eintritt, die zur Bestimmung der Oberflächenentwicklung herangezogen werden kann, zeigen Kristalle mit defektem oder unvollständigem Gitterbau zum Teil beträchtliche und rasch ablaufende Austauschreaktionen. Kleinste Unterschiede im Kristallbau, die sich röntgenographisch kaum bemerkbar machen, können sich im Ausmaß des Isotopenaustausches sehr stark bemerkbar machen. Auf Grund der Austauschreaktion lassen sich Rückschlüsse auf die Feinstruktur fester Stoffe ziehen.

D. D. ELEY (Nottingham) referierte über *Exchange Reactions and the Solid State*. Mit den Methoden der Festkörperphysik wurden in den vergangenen Jahren beträchtliche Fortschritte im Verständnis der Natur chemisorbierter Schichten von Gasen an Metallen und Oxyden erzielt. Bei Metallen liegen kovalente Adsorptionsverbindungen vor. Bei Oxyden sind die Verhältnisse noch nicht klargelegt. Während sich durch solche Untersuchungen der Anfangszustand bei katalytischen Reaktionen definieren läßt, sind zur Festlegung der Reaktionsstufen und der aktivierten Zustände kinetische Daten notwendig. Die Umwandlung von Parawasserstoff diente als Beispiel für die Interpretation der meist vieldeutigen kinetischen Messungen, aus denen ein Bild über die Natur des aktivierten Zustandes gewonnen wurde.

Im Vortrag von R. SOHRMANN (Hannover) kam die *Elektronische Wechselwirkung bei der Chemisorption an elektronisch leitender Oberfläche* zur Sprache. Er gab zunächst einen Überblick über die Methoden zur Untersuchung der elektronischen Wechselwirkung zwischen elektrisch leitenden Katalysator-Oberflächen und adsorbierten Molekülen. Der starke Einfluß adsorbierter Moleküle auf die Leitfähigkeit und die elektronischen Verhältnisse in oberflächennahen Schichten wurde näher diskutiert und die Art und Stärke der Wechselwirkung mit den Eigenschaften der adsorbierten Moleküle und der adsorbierenden Metalle und Halbmetalle in Beziehung gesetzt. In einem zusammenfassenden Überblick wies er auf die Anwendungsmöglichkeiten in der Reaktionskinetik und bei Grenzflächenerscheinungen hin.

Der heutige Stand der Festkörperforschung wurde durch die Hauptvorträge sowie die zum Hauptthema gehaltenen Einzel- und Kurzvorträge und die anschließenden Diskussionen auf breiter Grundlage umrissen. Wie üblich kamen an der Tagung auch die andern Gebiete der physikalischen Chemie zur Sprache. In vier Parallelsitzungen wurden rund 90 Einzel- und Kurzvorträge gehalten, die zusammen mit den Hauptvorträgen im Herbst in der Zeitschrift für Elektrochemie veröffentlicht werden.

An der feierlichen Eröffnungssitzung im Stadttheater, an der auch Prof. Dr. A. STOLL (Basel) in seiner Eigenschaft als Präsident der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie das Wort ergriff, wurde an Dr. M. EIGEN (Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen) der Max-Bodenstein-Preis der Deutschen Bunsengesellschaft verliehen, in Würdigung seiner grundlegenden experimentellen Untersuchungen über die Geschwindigkeit sehr schneller Reaktionen in Lösungen.

An der gut organisierten Tagung, die sich im übrigen in den Räumen der chemischen Institute der Universität abspielte, nahmen etwa 900 Wissenschaftler, vor allem aus Deutschland, aber auch aus zahlreichen andern Staaten, teil. Sehr interessant war es, nebenbei die apparative Ausstattung in den großenteils neu erbauten, modern und zweckmäßig eingerichteten Universitätsinstituten zu sehen. Die Anstrengungen, die das Nachkriegsdeutschland zur Förderung der Wissenschaft unternimmt, sind außerordentlich groß und sollen nach den Ausführungen in der Begrüßungsansprache von Dr. VERT, dem Wirtschaftsminister des Landes Baden-Württemberg, in den nächsten Jahren noch vergrößert werden. B.

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik. Von H. FROMMERZ. XII + 316 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1956. Ganzleinen DM 32.50. – Zweifellos schafft das Durchrechnen von Zahlenbeispielen erst die nötige Sicherheit in der Anwendung der Gesetze der physikalischen Chemie und vertieft auch das Verständnis für die Grundlagen selber. Während nun in englischer Sprache Aufgabensammlungen für verschiedene Stufen bereits vorlagen (z. B. WOLFENDEN, SILLÉN-LANGE-GABRIELSON, GUGGENHEIM), bestand bisher in dieser Hinsicht an deutschsprachigen Werken ein Mangel. Das Buch von FROMMERZ dürfte daher von vornherein ein großes Interesse beanspruchen. – Es bringt aus allen wichtigsten Gebieten der physikalischen Chemie 206 Beispiele, die in ihrem Schwierigkeitsgrad teils früheren, teils auch vorgerückteren Semestern des Studiums angepaßt sind. Der sehr umfangreiche Stoff ist eingeteilt in vierzehn Kapitel, an deren Anfang jeweils die benötigten Formeln zusammengestellt sind, worauf die bis ins Einzelne vorgerechneten Aufgaben folgen. Sicher wird mancher eines der Beispiele als Muster für die Berechnung seiner eigenen Probleme benutzen können, wie es der Verfasser angestrebt hat. Wenn gelegentlich hinsichtlich der Stoffauswahl der modernsten Entwicklung nicht Rechnung getragen erscheint, so schadet dies bei einem solchen Übungsbuch nicht so viel. Dagegen ist zu bedauern, daß der Verfasser auf die Zitierung der Originalliteratur verzichtet hat. Angeregt durch die gestellte Aufgabe, würde der Leser doch oft gerne etwas weiter in den angeschmiten Problembereich vordringen, er würde sich vor allem auch dafür interessieren, wie die der Aufgabe zugrunde gelegten experimentellen Daten gewonnen wurden. Die Türe dazu sollte ihm geöffnet sein. – Der dargebotene Stoff ist im allgemeinen leicht lesbar und klar dargestellt (Ausnahme z. B. auf S. 236 « X_i Mengen [meist in mol/lit], die ... umgesetzt wurden»). – Wenn das Buch auch nicht jeden Wunsch erfüllt, sei es doch dem Studierenden wärmstens empfohlen. Aber auch der Unterrichtende wird es gerne benutzen, wenn er zur Illustrierung eines Gesetzes der physikalischen Chemie ein passendes Zahlenbeispiel sucht.

K. HUBER

Handbuch der analytischen Chemie, 2. Teil: Qualitative Nachweisverfahren. Herausgegeben von W. FRIESENIUS und G. JANDER. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. – Zum qualitativen Teil des Handbuches sind zwei neue Lieferungen erschienen:

Band IVb, Va/b: *Elemente der vierten Nebengruppe und der fünften Gruppe.* XIV + 756 Seiten. Gebunden DM 148.–. – Der Abschnitt über die vierte Nebengruppe, die Elemente Titan, Zirkonium, Hafnium und Thorium umfassend (59 Seiten), ist von G. JANTSCH (Graz) bearbeitet, ebenso der Abschnitt über die fünfte Nebengruppe mit den Elementen Vanadium, Niob, Tantal und Protactinium (74 Seiten). Der Abschnitt über die fünfte Hauptgruppe mit den Elementen Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut (623 Seiten) wurde von S. KÜHNEL HAGEN (Kopenhagen) verfaßt. Bei jedem Element werden zuerst das Vorkommen, die Verwendung, das allgemeine Verhalten sowie die Anschlußmethoden und die Trennungen von Begleitelementen besprochen. Dann folgen Beschreibungen der Nachweismethoden, die bei den Elementen N, P und As, ihrer Bedeutung entsprechend, einen beträchtlichen Umfang erreichen. Neben den makro- und mikro-chemischen Verfahren sind auch die physikalisch-chemischen Methoden, wie Spektralanalyse, Röntgenspektren, Polarographie, Fluoreszenzanalyse, Elektrotüpfelanalyse und radiometrische Verfahren, aufgenommen. Auch Chromatographie und Papierchromatographie wurden berücksichtigt, dagegen fehlt bei den Trennungen die Ionenaustauschliteratur. Der Text wird durch über 100 Abbildungen von Geräten und Kristallfällungen ergänzt. Die Nachweisreaktionen sind nach ihrer Bedeutung und Zuverlässigkeit gewertet. Bei jeder einzelnen Reaktion werden neben einer genauen Arbeitsvorschrift auch die Empfindlichkeiten angegeben und Störungsmöglichkeiten erwähnt.

Band IX: *Vorproben und Trennungen der Kationen und Anionen.* XV + 311 Seiten. Gebunden DM 67.–, broschiert DM 63.–. – In diesem Bande ist in drei Teilen zusammengefaßt, was zur Durchführung qualitativer Analysen seit ihren Anfängen beigetragen wurde. Im ersten Teil (59 Seiten) beschreibt M. E. STRAUMANIS (Rolla, Missouri, USA) «Bedeutung und Ausmaß der Vorprobe». Der Verfasser stellt mit Recht die Glührohr-Lötrohr-Perlenproben usw. in die zweite Linie, da sie neben den modernen Identitätsreaktionen nicht mehr die gleiche Bedeutung haben wie früher. Der zweite Teil (81 Seiten), verfaßt von A. IEVINS (Riga) und STRAUMANIS, handelt vom «Inlösungsbringen von Substanzen einschließlich Anschluß-

verfahren». Neben dem Auflösen und Aufschließen anorganischer Substanzen wird auch die Zerstörung organischer Stoffe beschrieben. Der dritte Teil (171 Seiten) bringt «Qualitative Trennungen der Kationen und Anionen», bearbeitet von K. STEGEMANN (Berlin). Vorne behandelt er die Vorproben, die bereits im 1. Teil ausführlich enthalten sind, eine Doppelspurigkeit, die beim Zusammenstellen des Bandes hätte ausgemerzt werden können. Neben dem klassischen Trennungsgang sind auch die andern Trennungsgänge für Kationen übersichtlich dargestellt mit Einschluß der Trennungen mit organischen Thioverbindungen. Ebenfalls aufgeführt sind Einzelnachweise von Kationen. Den Abschluß bilden die Vorproben und die Trennungsvorgänge der Anionen. Neben der großen Zahl verschiedenartiger Anfingeranleitungen zur qualitativen Analyse fehlte bis jetzt ein Nachschlagewerk, das umfassend und detailliert über die Literatur auf dem Gebiete der Vorproben und Trennungen Auskunft gibt. Durch den Band IX wird dieser Mangel in vorzüglicher Weise behoben.

Die große Arbeit, die mit der kritischen Sichtung der außerordentlich umfangreichen Literatur und ihrer Verarbeitung zu einem einheitlichen Werk geleistet wurde, verdient volle Anerkennung, auch die gediegene Ausstattung durch den Verlag. Beide Bände sind als wertvolle Nachschlagewerke für den analytisch tätigen Chemiker im Unterricht wie in der Praxis unentbehrlich. Bei der ständig wachsenden Zahl von Publikationen sind derartige Sammelwerke eine große Hilfe, und ihre Anschaffung dürfte sich durch den Zeitgewinn, der mit ihrer Benützung verbunden ist, rasch bezahlt machen.

The Third Dimension in Chemistry. Von A. F. WELLS. XI + 143 Seiten + 16 Tafeln. Oxford University Press, Oxford 1956. Gebunden 21 s. – Die allgemeine Kristallchemie kann von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus angesehen werden: geometrisch-morphologisch oder atomphysikalisch, wie sie sehr schön in den klassischen Werken von P. NICOLI, *Grundlagen der Stereochemie*, bzw. von L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, zum Ausdruck kommen. Der Verfasser des vorliegenden Buches hat sich der geometrischen Seite des Problems zugewandt, wie dies aus den Kapitelüberschriften: Polygons and Plane Nets, Polyhedra, Repeating Patterns, The Shape and Symmetry of Crystals, Ions and Ionic Crystals, Finite and Infinite Molecules, hervorgeht. Er weist damit auf eine Arbeitsrichtung hin, welche von PAUL NICOLI und Mitarbeitern schon in den zwanziger Jahren begonnen und weitgehend entwickelt worden war (z. B. *Topologische Strukturanalyse und Stereochemie der Kristallverbindungen* in *Z. Kristallogr.* 65–86 [1927–1933]) und die dann im *Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie* (3. Auflage, 1. Band, Berlin 1941) ihre ausführliche Darstellung fand. – Der Verfasser betont die Wichtigkeit des Schenkennens in drei Dimensionen für die Molekül- und Kristallchemie, erläutert an einigen repräsentativen Beispielen. – Dem anregend geschriebenen kleinen Buche sind sehr gute stereoskopische Abbildungen von Kristallen, Radiolarienskeletten, Polyedern und Polyederhaufwerken als Darstellungen von Kristallstrukturen beigegeben.

W. NOWACKI

Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Band 3: Gewinnung und Verwertung von Methan aus Klärschlamm und Mist. Herausgeber: H. SIEBMANN. 343 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1956. Gebunden DM 50.–. – Der vorliegende, Dr. K. IMHOFF, dem bekannten Abwasserfachmann, zu seinem 80. Geburtstag gewidmete Band befaßt sich mit der Gewinnung von Methan aus Klärschlamm und Mist. Wenn auch die wirtschaftliche Fragestellung bei der Methanerzeugung aus Klärschlamm eine etwas andere ist als die aus Mist, so sind die naturwissenschaftlichen und ein Teil der technischen Voraussetzungen doch die gleichen, so daß es gegeben war, die beiden Fragen gemeinsam zu behandeln. Der vorliegende Band enthält neben Beiträgen über den heutigen Stand der Klärgasverwertung auch die vorläufig abschließenden Ergebnisse der «Arbeitsgemeinschaft Biogas», die im Auftrag des deutschen Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten vom Kuratorium für Technik in der Landwirtschaft vor Jahren ins Leben gerufen worden war. Da für das Verständnis der Gewinnung und Verwertung von Methan sowohl aus Klärschlamm als aus Mist biochemische Kenntnisse vorauszusetzen sind, befaßt sich ein einleitendes Kapitel mit der Biologie von Methanbakterien. Es wird dann über Entwicklung und Stand der Klärgasgewinnung und Klärgasverwertung in Deutschland berichtet, wobei besonders auf die Würzburger Versuchsergebnisse, die sich mit Laubzusatz als Mittel

zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit der Faulgasgewinnung in zwei-
stöckigen Absetzbecken befassen, hinzuweisen ist. Bei der biologischen
Gäsgewinnung aus Stallmist darf dessen Düngwirkung nicht
beeinträchtigt werden. Deshalb waren Untersuchungen über die
Eigenschaften und Wirkungen der bei diesem Vorgang anfallenden
organischen Dünger besonders wichtig. In einem Schlußkapitel sind
die wichtigsten praktischen Folgerungen aus den von verschiedenen
Sachverständigen durchgeführten Untersuchungen zusammengestellt.

H. MÖHLER

Lehrbuch der organischen Chemie. Von I. F. FIESER und MARY
FIESER, 2., verbesserte Auflage. Übersetzt und bearbeitet von H. R.
HENSEL. XX + 1244 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1955. Ge-
bunden DM 56.-. – Es liegt hier die zweite deutsche Auflage des be-
reits berühmten amerikanischen Lehrbuches des Ehepaars I. F. und
MARY FIESER vor. Schon die erste Auflage, der ein Geleitwort von
R. KUHN voranging, hatte einen allgemeinen Beifall erhalten (siehe
u. a. *Angew. Chem.* 1954, 283-4); die rasch nach der ersten erschei-
nende zweite Auflage bestätigt den Erfolg. Dieses Lehrbuch, das
auch für den fertigen Chemiker eine reichhaltige Fundgrube dar-
stellt und ihm wertvolle Anregungen bietet, ist für den Studierenden
eine meisterhaft klare Darstellung der modernen organischen Chemie,
die zwar hier und da von der strengen Systematik der meisten deut-
schen Lehrbücher abweicht, was hier aber durch die Lebhaftigkeit
der Darstellung kompensiert wird. Aus den vielen Vorteilen, die das
vorliegende Werk aufweist, seien folgende besonders hervorgehoben:
die schönen Formeln und die klaren Reaktionsgleichungen mit An-
gabe der Reaktionsbedingungen und der Ausbeuten, wobei oft der
Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Gang der Reaktion be-
tonnt wird; die zahlreichen Tabellen mit physikalisch-chemischen
Konstanten (wie pK-Werte von Aminen, Phenolen und Carbon-
säuren, Reaktionskonstanten, Bindungsabstände, Bindungsenergien,
Resonanzenergien u. a. m.); die breite Berücksichtigung moderner
elektronentheoretischer Interpretationen. Von gewissen Eigenheiten,
die bereits von anderer Seite (*l. c.*) anlässlich der ersten Auflage her-
vorgehoben wurden, abgesehen, bleibt dieses Lehrbuch eine außer-
ordentlich gut gelungene Einführung in die Gedankenwelt moderner
organischer Chemie. Allerdings stoßen die Verfasser (oder der Über-
setzer) auf die allgemein empfundenen Schwierigkeiten der Nomen-
klatur und der Symbolik dieser neuen Gedanken: wenn Professor
HUISGEN (*l. c.*) bemerkt, daß, wenn «Carbenium» verwendet wird,
«Bromonium» inkonsequent ist, so hat er durchaus recht; der Re-
ferent möchte aber deswegen nicht die wohlbegründete «Carbenium-
Carbeniat»-Nomenklatur verlassen und für das C-Sextett die Be-
zeichnung «Carbonium» verwenden, da dieses in Widerspruch mit
der «Onium-Theorie» stehen würde. Auch ist die Symbolik $B \rightarrow A$
für den induktiven Effekt auf den Seiten 175 und 650 nicht glück-
lich. Es wäre überhaupt wünschenswert, wenn hier eine allgemeine
Bereinigung und Vereinheitlichung in Bälde stattfinden würde.
Diese Bemerkungen bedeuten in keiner Weise eine Verschmälerung
des Verdienstes und des Wertes dieses Lehrbuches. Ein weiterer
Vorteil desselben ist die richtig bemessene Berücksichtigung der

Gebiete von industriellem Interesse (Erdöl, Kautschuk, Kunststoffe
und Kunstfasern) und der Biochemie, die in einer Reihe von beson-
deren Kapiteln über Proteine, mikrobiologische Prozesse, Rolle der
Kohlenhydrate bei biologischen Vorgängen, Stoffwechsel der Fette,
der Proteine und der Aminosäuren, über Steroide, Vitamine, natür-
lich vorkommende Chinone und in einem Kapitel über Chemo-
therapie berücksichtigt wird. Die Farbstoffe sind in einem ausführ-
lichen Kapitel, die Alkaloide dagegen etwas kurz behandelt. Zuletzt
sind noch die fast jedem Kapitel beigelegten Fragekasten erwähnt,
wo der Leser den Stand seiner Kenntnisse überprüfen und erweitern
kann. Der Referent hat diese Aufgaben mit seinen Schülern beinahe
vollständig durchgenommen und konstatiert, daß damit schöne
Resultate erzielt werden können. – Die zweite Auflage weist gegen-
über der ersten nur wenige Änderungen auf; einige Fehler sind be-
hoben und die jedem Kapitel beigelegte Bibliographie ist auf den
neuesten Stand gebracht worden. Schließlich sei noch die muster-
hafte Ausstattung des Buches gelobt.

E. GIOVANNINI

Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht. Von P. W.
DANCKWORT und J. EISENBAND. 6., erweiterte Auflage. VIII +
328 Seiten + 15 Tafeln. Akademische Verlagsgesellschaft Geest &
Portig, Leipzig 1956. Gebunden DM 24.-. – Die Lumineszenz-
Analyse im filtrierten ultravioletten Gebiete spielt in der angewand-
ten und analytischen Chemie heute eine sehr wichtige Rolle. Früher
vornehmlich in der qualitativen Analyse verwendet, hat sich die
Fluoreszenz-Analyse bei quantitativen Messungen sehr bewährt und
bereits eine weite Verbreitung gefunden. Die Autoren geben eine
wertvolle Zusammenfassung über die meßtechnischen Grundlagen
und die Anwendungsgebiete der qualitativen und quantitativen
Fluoreszenz-Analyse in der anorganischen und organischen Analyse,
in Pharmazie, Lebensmittelchemie, technischer Chemie und Bio-
chemie. Die quantitativen Messungen sind neu bearbeitet, und ein
ausführliches Literaturverzeichnis ermöglicht dem Analytiker nähere
Angaben und Details in den einschlägigen Publikationen leicht zu
finden. In Anbetracht der wachsenden Bedeutung dieser Analysen-
methode in der angewandten Chemie kann das klar geschriebene
Werk dem analytischen Chemiker bestens empfohlen werden.

O. GÜBELI

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Ultraviolet and Visible Absorption Spectra. Index for 1930-1954. Von
H. M. HENSHENSON. XVIII + 205 Seiten. Academic Press Inc.,
New York 1956. Gebunden \$ 10.00.

Versuche zur physikalischen Chemie. Von G. LANGHAMMER. 383 Seiten.
Verlag Volk und Wissen, Berlin 1956. Gebunden DM 14.60.

Entwicklungsarbeiten im Apparatebau für Laboratorien. Nr. 276 der
Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums
Nordrhein-Westfalen. Herausgegeben von der Firma E. Haage.
36 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1956. Broschiert
DM 10.50.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Exporte chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz zeigen
für die Monate Juni und Juli 1956 folgendes Resultat:

| Warengruppe | Juni 1956 | Juli 1956 | Juni bis Juli 1955 | |
|--|-----------------------------|--------------|-----------------------|---------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Apotheken- und Drogerie- waren | 39 514 | 39 913 | 223 240 | 240 123 |
| b) Chemikalien* | 16 111 | 13 215 | 76 806 | 89 661 |
| c) Farbwaren | 23 951 | 23 773 | 152 361 | 139 065 |
| d) Technische Fette, Öle usw. Total | 3 339 | 2 763 | 15 206 | 16 880 |
| | 82 915 | 79 664 | 467 613 | 485 729 |
| Zum Vergleich 1955 | 83 444 | 77 012 | | |

* ohne Zollpositionen 1084-7

Aus der nachfolgenden Tabelle gehen die Ergebnisse der
schweizerischen Ausfuhren, aufgeteilt auf die wichtigsten
Exportbranchen, im ersten Halbjahr 1956 hervor, wobei zu
Vergleichszwecken die Korrespondenzperiode des Jahres 1955
ebenfalls angeführt wird.

| Exportgruppen | 1. Halbjahr 1956 | 1. Halbjahr 1955 |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|
| | in 1000 Franken | |
| a) Maschinenindustrie | 669 508 | 604 348 |
| b) Uhrenindustrie | 531 932 | 471 005 |
| c) Chemische Industrie | 485 729 | 467 613 |
| d) Textilindustrie | 467 883 | 441 875 |
| e) Übrige Industrien | 747 258 | 663 417 |
| Total | 2 902 310 | 2 648 258 |

In ihrer Sitzung vom 6. Juli hat die Schweizerische Handelskammer zur Frage des Beitritts der Schweiz zum GATT (General Agreement on Tariffs and Trade) Stellung genommen, nachdem vorgängig unter den Sektionen des Schweizerischen Handels- und Industrie-Vereins eine Enquête durchgeführt worden war. In Übereinstimmung mit den Vernehmlassungen dieser Sektionen befürwortet die Schweizerische Handelskammer den Beitritt der Schweiz zum GATT, sofern dieser Schritt unter Beachtung der für unser Land unerlässlichen Voraussetzungen erfolgen kann. Die allgemeine Zielsetzung des GATT besteht in der Förderung des wirtschaftlichen Wohlstandes durch den Abbau der Zölle und anderer den internationalen Handel erschwerender Hemmnisse. Daran ist die Schweiz, wie kaum ein anderes Land, interessiert, hängt doch das Gedeihen der schweizerischen Wirtschaft in entscheidendem Maße von der günstigen Entwicklung der Außenwirtschaft ab. Es ist deshalb kein natürlicher Zustand, wenn die Schweiz dieser weltweiten Organisation nicht angehört.

Die Wirtschaftsverhandlungen mit Österreich haben am 22. Juni zur Unterzeichnung neuer Vereinbarungen geführt. Die Warenlisten sind dem gegenwärtigen Liberalisierungsstand angepaßt worden. Leider ist der Ausfuhr gewisser Produkte durch den österreichischen Protektionismus recht enge Schran-

ken gesetzt, die auch anlässlich der kürzlichen Verhandlungen nicht beseitigt werden konnten.

Mit der *Tschechoslowakei* ist durch Notenwechsel vom 8. Juni 1956 die Gültigkeit der bisherigen Warenlisten um neun Monate unverändert verlängert worden. Sie gelten somit noch bis zum 31. Dezember 1956. Für die folgende Zeit sollen neue Listen vereinbart werden.

Verhandlungen mit *Jugoslawien* führten am 18. Juli 1956 zu neuen Abmachungen über den Zahlungsverkehr und die Rückzahlung gewährter Kredite. Sofern die OECF-Organen zu einer entsprechenden Empfehlung gelangen, soll ein Teil des Zahlungsverkehrs mit Jugoslawien (vermutlich 10%) multilateralisiert werden. Mit anderen Worten, der noch zu fixierende Teil im bilateralen Konto soll für Zahlungen nach anderen OECF-Staaten verwendet werden können und umgekehrt können Überweisungen aus anderen Ländern dem bilateralen Konto gutgeschrieben werden. Mit Bezug auf den Warenverkehr treten keine Änderungen ein.

Am 19. Juli sind die Vereinbarungen über den Warenverkehr mit *Norwegen* für die Zeit vom 1. Juli 1956 bis 30. Juni 1957 unverändert verlängert worden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrochemie

1. Metallgewinnung

Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis:

311307 (52). Kryolith für die elektrolytische Erzeugung von Aluminium, durch Reinigen von natürlichem Kryolith mittels Schmelzflußelektrolyse.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

312300 (P 51). Titan durch Elektrolyse einer Titanverbindung enthaltenden Schmelze in Gegenwart eines geschmolzenen (gleichzeitig als Kathode wirkenden) Metalls, welches das Titan unter Legierungsbildung aufzulösen vermag.

2. Oberflächenbehandlung

Usine Genevoise et Dégrossissage d'Or, Genf:

313778 (53). Lötharer rostfreier Stahl durch anodische Behandlung in Salzsäure, nachfolgende kathodische Behandlung in einem sauren Nickelchloridbad und gegebenenfalls galvanisches Überziehen mit Kupfer oder Silber.

Hard Aluminium Surfaces Ltd., London:

314013 (52). Harte Schichten auf Aluminium und Aluminiumlegierungen durch anodische Oxydation, wobei die an das Elektrolytbad angelegte Spannung kontinuierlich erhöht wird, zwecks Konstanthaltung der Stromdichte, und die Badtemperatur unter 10°C gehalten wird.

Metallurgie

1. Erzverarbeitung und Metallgewinnung

Pechiney Compagnie de Produits Chimiques, Paris:

311871 (P 51). Aluminium durch Reduktion von geschmolzenem Aluminiumoxyd mittels Kohlenstoff, worauf die erhaltene Gas-mischung aus Al, Al₂O und CO über Kohle geleitet wird und das gebildete Aluminiumcarbid (Al₄C₃) in Aluminium und Kohlenstoff zerlegt wird.

Ateliers des Charmilles S. A., Genf:

313612 (53). Reduktion oxydischer Eisenerze durch Kohle und Wasserdampf in einem abgeschlossenen Schachtofen, der durch elektrische Induktionsheizung erwärmt wird.

Titan Company Inc., New York:

313818 (P 51). Abtrennung des Eisens in Form von Ferrichlorid aus Titan und Eisen enthaltenden Materialien mittels Titan-tetrachlorid unter Zurücklassung eines praktisch eisenfreien, wenigstens zum Hauptteil aus Titandioxyd bestehenden Rückstandes.

Osakeyhtiö Vuoksenniska Aktiebolag, Helsingfors:

314387 (53). Chlorierung von Eisenerz zwecks Abtrennung der Nichteisenmetalle in Form flüchtiger Chloride unter Rückführung der chlorhaltigen Abgase nach Kondensation der flüchtigen Metallchloride.

2. Metallische und nichtmetallische Überzüge

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main:

311813 (P 51). Überzüge auf Metallen durch Behandeln mit einer Lösung, die Halogenionen, Eisenionen und Oxalsäure enthält.

312975 (P 51). Verringerung der Schlamm-bildung beim Phosphatieren von Metallen durch Zugabe von löslichen Komplexverbindungen mit dem zu behandelnden Metall bildenden Stoffen zur Phosphatierungs-lösung.

Aktiebolaget Bofors, Bofors:

312217 (P 51). Erhöhung des Korrosionswiderstandes von Metallen, indem man die Metalle einer oberflächlichen Oxydation durch stickstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen (Salpetersäure, Nitrate, nitrose Gase) in Gegenwart von Phosphaten bei erhöhter Temperatur unterwirft.

Société Continentale Parker, Clichy:

312218 (P 52). Phosphatüberzug mittels einer wässrigen Phosphatlösung, die ein Oxydationsmittel, eine α -Aminopolycarbonsäure und einen pH-Wert zwischen 1,9 und 3,5 aufweist.

J. R. Geigy AG, Basel:

313571 (53). Nachverdichten von anodisch oxydiertem Aluminium in einem Nickel- und Kobaltsalze enthaltenden Bad, das mit einem Formaldehydkondensationsprodukt von aromatischen Sulfonsäuren versetzt ist.

Schoeller-Bleckmann Stahlwerke AG, Wien:

314339 (P 51). Auch bei hohen Temperaturen festhaftende siliciumhaltige Schutzschicht auf Eisen oder Stahl, die an der Oberfläche einen Siliciumgehalt von mindestens 6 und höchstens 11% aufweist.

W. TSCHUDI

Neuere Entwicklungen in der Chemie organischer Naturstoffe*

Von PD Dr. CH. TAMM

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel

Mit dem Beginn der modernen Chemie in der Mitte des letzten Jahrhunderts hat eine intensive chemische Erforschung der belebten Natur eingesetzt. Die Analyse von pflanzlichen und tierischen Organismen führte zu einer riesigen Anzahl von chemisch reinen Stoffen. Unter ihnen finden sich Vertreter, die sich durch physiologische Wirkungen auszeichnen und für den pflanzlichen oder tierischen Organismus lebenswichtig sind, wie die Vitamine und Hormone. Dazu sind auch neue pflanzliche und tierische Pigmente, Giftstoffe sowie die sogenannten prosthetischen Gruppen der Enzyme zu zählen. Oft handelt es sich aber auch um Stoffe, deren Funktionen für den betreffenden Organismus noch nicht erkannt worden sind, so gewisse pflanzliche Stoffwechselprodukte, wie die Alkaloide, die glykosidischen Herzgifte, die Saponine, zahlreiche sogenannte Bitterstoffe und die Antibiotika. Die Vertreter dieser Stoffgruppe zeichnen sich meist durch spezifische physiologische Wirkungen auf fremde Organismen aus, so daß sie häufig als Pharmaka Verwendung finden.

Viele grundlegende Erkenntnisse über alle diese Stofffamilien sind erst in den vergangenen zwei Jahrzehnten gewonnen worden.

Um die chemischen Eigenschaften einer Substanz kennenzulernen, müssen wir sie in reiner, einheitlicher Form isolieren. Als Kriterium für die Reinheit dienen meistens ihre physikalischen Eigenschaften, wie Schmelz- und Siedepunkt, Löslichkeit, optisches Drehungsvermögen, Lichtabsorption oder Verteilungskoeffizient. Durch die Entwicklung von verfeinerten neuen Trennungsverfahren, wie Adsorptions- und Verteilungschromatographie (an Papier oder Säulen), Gegenstromverteilung, Elektrophorese, Hochvakuumdestillation usw., gelingt es heute, auch sehr komplizierte Gemische in ihre Komponenten zu zerlegen.

Bei der Reinherstellung eines biologisch wirksamen Stoffes hängt der Erfolg sehr oft von einer geeigneten, biologischen Testierungsmöglichkeit ab. Sie erlaubt es, die Anreicherung bei jeder Trennungsphase genau zu verfolgen. Besitzt der Wirkstoff therapeutische Eigenschaften, so ist es auch für den Arzt sehr wichtig, statt des Rohkonzentrats einen chemisch reinen Stoff verabreichen zu können. Nur dann ist eine konstante Dosierung

* Nach einem Vortrag, gehalten in Basel am 15. Mai 1956. Im Sinne des allgemeinen Charakters der folgenden Ausführungen wird in erster Linie eine Auswahl von zusammenfassenden Darstellungen zitiert. Nur wenn solche fehlen, wird auf die Originalliteratur verwiesen.

und somit die konstante pharmakologische Wirkung gewährleistet.

Nachdem COUPER und KEKULÉ im Jahre 1857 das Fundament zur Entwicklung der modernen chemischen Strukturlehre¹ gelegt hatten, war es möglich geworden, die Konstitutionsermittlung der isolierten Stoffe in Angriff zu nehmen. Für die vollständige Aufklärung der kompliziert gebauten Moleküle brauchte es zwar noch weitere grundlegende Erkenntnisse: so den Einblick in den räumlichen Bau der Moleküle und die Abklärung von vielen Reaktionsabläufen. Gerade die Probleme der Naturstoffchemie ermöglichten die Entdeckung neuer, allgemeiner Strukturprinzipien.

Voraussetzung für die Strukturformel ist die Ermittlung der Bruttoformel durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung. Sie bieten heute keine grundsätzlichen Schwierigkeiten mehr. Durch Anwendung von verschiedensten Reaktionen gelingt es relativ rasch, Aufschluß über das Grundgerüst und über die Natur der funktionellen Gruppen zu geben. Bedeutend schwieriger ist es, herauszufinden, wo und wie die funktionellen Gruppen mit dem Grundskelett verknüpft sind. Dafür zieht der Chemiker immer häufiger physikalische Methoden, wie die Absorptionsspektren im ultravioletten und infraroten Bereich sowie die röntgenographische Analyse, zu Rate². Die Fähigkeit vieler Stoffe, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen, gibt ebenfalls Hinweise für ihre Struktur. Dank dem Fortschritt der physikalischen Technik stehen seit den letzten Jahren rasch und zuverlässig arbeitende Meßinstrumente zur Verfügung.

Mit der Aufklärung der Strukturformel ist in der Regel der räumliche Bau des Moleküls noch nicht festgelegt. Er wird in den meisten Fällen durch die Konfiguration von asymmetrischen Kohlenstoffatomen bestimmt. (In neuester Zeit sind auch Fälle von Asymmetrie am quartären, positiv geladenen Stickstoff bekannt geworden³.) Durch ausgewählte Reaktionen (z. B. Ringschlüsse)

¹ Vgl. C. A. GROB, *Chimia* 8 (1954) 137.

² E. A. BRAUDE und F. C. NACHOD, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New York 1955.

³ Z. B. bei den Tropan-Alkaloiden, vgl. A. STOLL und E. JUCKER, *Chimia* 9 (1955) 25; G. FODOR, *Experientia* 11 (1955) 129; G. FODOR, J. TÓTH und J. VINCZE, *J. Chem. Soc.* 1955, 3504; O. KOVÁCS, G. FODOR und M. HALMOS, *J. Chem. Soc.* 1956, 873. Für die Lupinan-Alkaloide vgl. C. SCHÖPF, E. SCHMIDT und W. BRAUN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 64 (1931) 683; N. J. LEONARD in R. H. F. MANSKE und H. L. HOLMES, *The Alkaloids*, Bd. 3, Academic Press, New York 1953, S. 120.

läßt sich die räumliche Anordnung der Substituenten an den Asymmetriezentren festlegen, indem man von einer willkürlich gewählten Bezugsgruppe ausgeht. Die betreffenden Gruppierungen stehen in *cis*- oder *trans*-Stellung zu ihr. So erhalten wir die *relative Konfiguration* aller asymmetrischen Kohlenstoffatome. Es stellt sich nun die Frage, ob diese von einer willkürlichen Annahme ausgehende Anordnung, oder die spiegelbildliche, dem wahren, bzw. absoluten, räumlichen Bau des Moleküls entsprechen. Die Wahrscheinlichkeit dafür beträgt 50 %. Die Bestimmung der *absoluten Konfiguration* der komplizierten Moleküle gehört zu einem der wichtigsten Probleme der heutigen Naturstoffchemie. Es gilt dabei, wenigstens eines der asymmetrischen Kohlenstoffatome aus dem Molekül herauszuschälen, ohne gleichzeitig seine Konfiguration zu verändern. Direkt oder über eine Relaisverbindung verknüpft man es mit dem rechtsdrehenden Glycerinaldehyd, dessen absolute Konfiguration feststeht⁴. Zur Lösung stereochemischer Probleme sind die molekularen Drehungsverschiebungen, die röntgenographischen Messungen und bei sechsgliedrigen, hydrierten Ringsystemen die Konformationsanalyse unerläßliche Hilfsmittel geworden⁵. So gelang es erst jetzt, den wahren, räumlichen Bau der Steroide⁶, vieler Terpene⁷, der Veratrum⁸, Tropan⁹, Opium¹⁰, Yohimban¹¹ und einiger Tetra-

hydro-isochinolin-Alkaloide (z. B. des Laudanosins)¹² endgültig abzuklären.

Die physiologischen und pharmakologischen Eigenschaften vieler Naturprodukte hatten den Anstoß zu zahlreichen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung gegeben. Die Erkenntnis, daß besondere Gruppierungen für die biologische Aktivität verantwortlich sind, führte zur Synthese einfach gebauter Analoga¹³. Trotz beachtlichen praktischen Erfolgen treten die chemischen und biologischen Zusammenhänge nicht immer klar hervor, so daß es an Überraschungen nicht mangelt. Die biologische Wirkung ist aber nicht nur strukturspezifisch, sondern auch streng stereospezifisch. So können sich bereits optische Antipoden biologisch sehr verschieden verhalten.

Den endgültigen Beweis für die Konstitution eines Moleküls liefert die *Totalsynthese*. Diese Synthesen haben für den Rohrzucker¹⁴, bei den Hormonen der Steroidreihe¹⁵, bei vielen komplizierten Alkaloiden, wie Chinin¹⁶, Morphium¹⁷, Strychnin¹⁸, bei der Lysergsäure¹⁹ und Reserpin²⁰ usw. die ermittelten Konstitutionsformeln bis in alle Feinheiten bestätigt. Man darf wohl behaupten, daß die Totalsynthesen der komplizierten Naturstoffmoleküle Höchstleistungen des chemischen Könnens darstellen.

In der geschilderten Weise ist es gelungen, einen weitgehenden Überblick über das Auftreten und die chemische Konstitution vieler pflanzlicher und tierischer Wirkstoffe zu gewinnen. Obwohl noch viele Ergebnisse, die das Vorkommen betreffen, durch sorgfältige qualitative und quantitative Analysen gestützt und erweitert werden müssen und trotzdem noch zahlreiche wichtige Konstitutionsfragen einer Lösung harren, ist heute die Basis geschaffen, um das Problem ihrer *Entstehung im Organismus* in Angriff zu nehmen. Die Fragen lauten: Wo entstehen die Wirkstoffe? Welche Bausteine und welche chemischen Reaktionen braucht die Natur zu

⁴ W. KUHN, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 506; H. DAHN, *Chimia B* (1954) 25; R. S. CAHN, C. K. INGOLD und V. PRELOG, *Experientia* 12 (1956) 81.

⁵ W. KLYNE, *Progress in Stereochemistry*, Butterworths Scientific Publications, London 1954; D. H. R. BARTON und R. C. COOKSON, *Quart. Rev.* 10 (1956) 44; D. H. R. BARTON, *Experientia*, Supplementum II (1956) 121.

⁶ A. LARDON und T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 2003; W. G. DAUBEN, D. F. DICKEL, O. JEGER und V. PRELOG, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 325; B. RINIKER, O. ARIGONI und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 546; J. W. CORNFORTH, J. YOUTOFSKY und G. POPJAK, *Nature* 173 (1954) 536; M. VISCONTINI und P. MIGLIORETO, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 930; K. BRENNER, C. TAMM und T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1233.

⁷ A. J. HAAGEN-SMIT, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 12 (1955) 1. Vgl. insbesondere für *Sesquiterpene*: K. FREUDENBERG und W. HOIMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 584 (1953) 54; K. FREUDENBERG und W. LOWSKY, *Liebigs Ann. Chem.* 587 (1954) 213; J. A. MILLS, *J. Chem. Soc.* 1952, 4976; V. PRELOG, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 308; V. PRELOG und H. J. MEIER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 320; D. ARIGONI und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 881. Für *Diterpene*: H. HEUSSER, E. BERIGER, R. ANLIKER, O. JEGER und I. RUZICKA, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1918; E. KYBURZ, B. RINIKER, H. R. SCHENK, H. HEUSSER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1891; D. ARIGONI, J. KALVODA, H. HEUSSER, O. JEGER und L. RUZICKA, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1857; H. BRUDERER, D. ARIGONI und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 858. Für *tetrazyklische Triterpene*: E. R. H. JONES und T. G. HALSALL, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 12 (1955) 44.

⁸ O. JEGER, V. PRELOG, E. SUNDT und R. B. WOODWARD, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2302; F. GAUTSCHI, O. JEGER, V. PRELOG und R. B. WOODWARD, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 296.

⁹ E. HARDEGGER und H. OTT, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 312.
¹⁰ J. KALVODA, P. BUCHSCHACHER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1847; K. W. BENTLEY und H. M. E. CARDWELL, *J. Chem. Soc.* 1955, 3252; M. MACKAY und D. CROWFOOT-HODGKIN, *J. Chem. Soc.* 1955, 3261.

¹¹ J. E. SAXTON, *Quart. Rev.* 10 (1956) 108. Speziell für Reserpin vgl. P. A. DIASSI, F. L. WEISENBORN, C. M. DYLION und O. WINTERSTEINER, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2028, 4687; E. E. VAN TAMELEN und P. D. HANCE, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4692. C. F. HUEBNER und D. F. DICKEL, *Experientia* 13 (1956) 250.

¹² H. CORRODI und E. HARDEGGER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 889.

¹³ Vgl. K. MIESCHER, *Angew. Chem.* 65 (1953) 273.

¹⁴ R. M. LEMIEUX und G. HUBER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4118, 78 (1956) 4117.

¹⁵ Übersicht bei G. ROSENKRANZ und F. SONDHEIMER, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 10 (1953); J. W. CORNFORTH, *Progress in Organic Chemistry*, Bd. 3, Butterworths Scientific Publications, London 1955, S. 1. Ferner: J. SCHMIDLIN, G. ANNER, J.-R. BILETER und A. WETTSTEIN, *Experientia* 11 (1955) 365; G. STORK, H. J. E. LOEWENTHAL und P. C. MUCKHARJI, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 501.

¹⁶ R. B. WOODWARD und W. VON E. DOERING, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 849, 67 (1945) 860.

¹⁷ M. GATES und G. TSCHUDI, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4839, 74 (1952) 1109, 78 (1956) 1380, D. ELAD und D. GINSBURG, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 312; *J. Chem. Soc.* 1954, 3052.

¹⁸ R. B. WOODWARD, M. P. CAVA, W. D. OLLIS, A. HUNGER, H. V. DAENIKER und K. SCHENKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4749; R. B. WOODWARD, *Experientia*, Supplementum II (1956) 213.

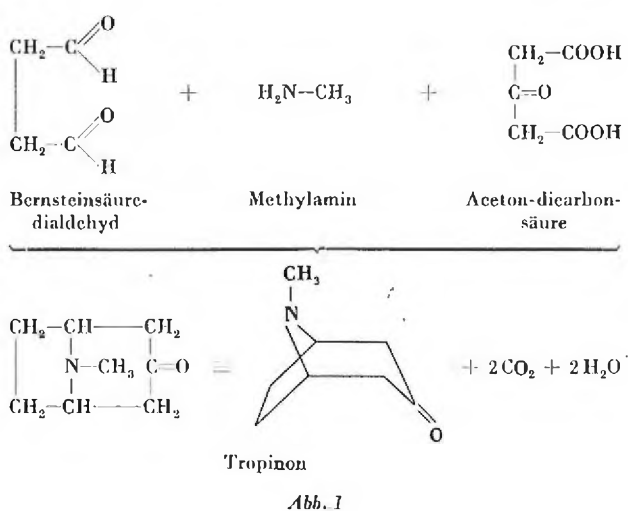
¹⁹ E. C. KORNFELD, E. J. FORNEFELD, G. B. KLINE, M. J. MANN, R. G. JONES und R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5256. E. C. KORNFELD, E. J. FORNEFELD, G. B. KLINE, M. J. MANN, D. E. MORRISON, R. G. JONES, und R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3087.

²⁰ R. B. WOODWARD, F. E. BADER, H. BICKEL, A. J. FREY und R. W. KIERSTEAD, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2023, 2657; F. L. WEISENBORN und P. A. DIASSI, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2022.

ihrer Synthese? Gibt es weitere Wirkstoffe, die die Synthesen lenken? Warum und wozu bildet jeder Organismus seine charakteristischen Substanzen? Die Beantwortung des Entstehungs-ortes ist Aufgabe des Physiologen. Untersuchungen an alkaloidbildenden Pflanzen (wie die Nicotinbildung bei der Tabakspflanze) haben gezeigt, daß das Blatt nicht das einzige chemische Laboratorium ist. Wohl bilden sich dort durch Assimilation die Kohlenhydrate; die Alkaloide entstehen aber in der Wurzel. Im tierischen Organismus produzieren hauptsächlich die Leber und die endokrinen Drüsen die lebenswichtigen Naturstoffe.

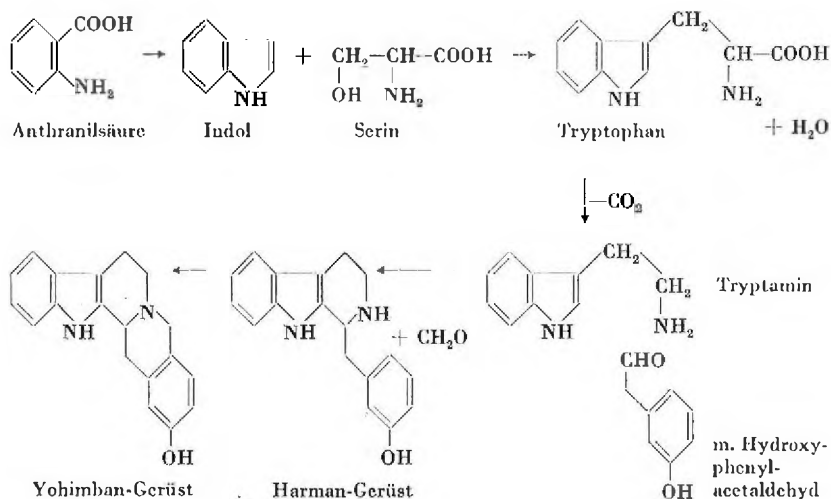
Nach diesen Andeutungen sollen die chemischen Aspekte der Biosynthese näher betrachtet werden. Unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet sind noch sehr mangelhaft.

Es ist die Aufgabe der *experimentellen Biochemie*, herauszufinden, was für Bausteine die Zelle enthält und welche sie für den Aufbau der Wirkstoffe verwendet. Man kann dies zunächst *in vitro* prüfen, indem man ein entsprechend gewähltes Gemisch von Partnern unter möglichst zellähnlichen Bedingungen miteinander reagieren läßt, und zwar in wäßrigem Milieu vom pH um 7 bei 25 bis 37° unter normalem Druck. ROBINSON und SCHÖPF haben als erste Reaktionen unter sogenannten *physiologischen Bedingungen* bei der Synthese von Alkaloiden angewendet²¹. Ein klassisches Beispiel ist aus Abb. 1 ersichtlich.



Aus je 1 Mol Bernsteinsäure-dialdehyd, Methylamin und Aceton-dicarbonsäure entstehen neben je 2 Mol CO₂ und H₂O 1 Mol Tropinon. Ähnliche Tropanderivate finden sich bei allen Tropa-Alkaloiden. Denselben Reak-

²¹ R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.* 1917, 762; CL. SCHÖPF und G. LEHMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 518 (1935) 1.



tionstyp hat man sogar zur technischen Synthese von pharmakologisch wirksamen Tropanabkömmlingen verwendet²².

Es ist klar, daß diese Versuche im Reagenzglas die natürlichen Verhältnisse nur angenähert wiedergeben können. Der Wirklichkeit bedeutend näher kommen die Experimente mit *Vitalsystemen*, wie Mikroorganismen, Schnitten überlebender Gewebe, Homogenaten von tierischen Organen oder ganzen Tieren. Diese enthalten auch die für den Ablauf der Reaktionen unerläßlichen Enzyme. In einem derartigen System läßt man die möglichen Bausteine reagieren. Aus dem Verschwinden der Ausgangs- und der chemischen Natur der Reaktionsprodukte lassen sich Schlüsse über ihre Biosynthese ziehen. Die Reaktion wird verfolgt, indem man die Endprodukte präparativ isoliert oder ihre Bildung im Papierchromatogramm, spektroskopisch oder durch Markierung mit Isotopen nachweist.

Natürlich können diese verschiedenen Verfahren kombiniert werden. Ein Beispiel dafür, das aus der Indolchemie stammt, ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Das biogenetische Schema setzt sich aus Einzelreaktionen zusammen, die *in vitro* als zellmöglich nachgewiesen worden und aus solchen, die *in vivo* möglich sind.

Aus Indol, das wahrscheinlich von der Anthranilsäure²³ stammt, entsteht mit der Aminosäure Serin Tryptophan, ebenfalls eine natürliche Aminosäure. Diese Reaktion ist z. B. in *Neurospora sitophila* nachgewiesen worden²⁴. Durch Decarboxylierung einer bekannten biologischen Reaktion geht Tryptophan in Tryptamin über. Die weitere, als zellmöglich nachgewiesene Kondensation mit einem Aldehyd (hier mit Hydroxyphenyl-

²² A. STOLL und E. JUCKER, *Chimia* 9 (1955) 25.

²³ Woher die Anthranilsäure selbst stammt, ist nicht abgeklärt.

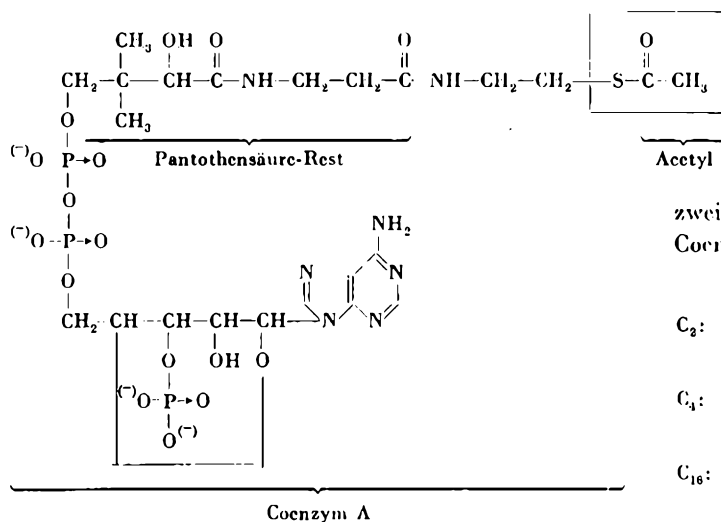
²⁴ E. L. TATUM und D. BONNER, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* 30 (1944) 30; W. W. UMBREIT, W. A. WOOD und J. C. GUNSALES, *J. Biol. Chem.* 165 (1946) 731; J. HARLEY-MASON, *Experientia* 10 (1954) 134; D. E. NETZLER, M. IKAWA und E. S. SNELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 648; J. HARLEY-MASON, *Chem. Soc. Spec. Publ.*, Nr. 3 (1955) 45.

acetaldehyd) führt zum Harman-Gerüst, das in den Harmala-Alkaloiden angetroffen wird²⁵. Durch Einbau von einem Mol Formaldehyd gelangt man weiter zum pentazyklischen Yohimban-Gerüst²⁶, das den Alkaloiden der Yohimbe- und Rauwolfia-Wurzel zugrunde liegt. Letztere Stoffgruppe ist bekanntlich wegen der Isolierung des Reserpins stark in den Vordergrund des chemischen und medizinischen Interesses gerückt.

Betrachtet man die Reaktionen in diesen Beispielen, die sich beliebig vermehren lassen, so fällt es auf, daß ein Typ sich häufig wiederholt: nämlich die Kondensation eines basischen Stickstoffatoms, das einer natürlichen Aminosäure angehören kann, mit einem Aldehyd und einem aktivierten, anionischen Kohlenstoffatom. Diese Häufigkeit weist auf eine fundamentale biogenetische Reaktion in der Alkaloidreihe hin²⁶.

Die Ableitung von allgemeinen Reaktionstypen ist die Aufgabe der *theoretischen Biochemie*. Sie klärt die mechanistischen und stereochemischen Probleme ab. Zudem stellt sie fest, ob die energetischen Verhältnisse in den angenommenen Reaktionen überhaupt im Bereich der Möglichkeiten der Natur liegen.

Es wurde bereits angedeutet, daß sich das Schicksal eines Moleküls im Organismus sehr leicht verfolgen



läßt, wenn es mit *Isotopen markiert* worden ist. Man kennzeichnet bestimmte Stellen dieses Moleküls durch Einfügung von Deuterium, Sauerstoffisotop ¹⁸O oder radioaktivem Kohlenstoffisotop ¹⁴C. Nimmt beispielsweise ein mit ¹⁴C markiertes Molekül an einer Reaktion teil, so muß das Reaktionsprodukt radioaktiv werden. Die quantitative Auswertung seiner Radioaktivität zeigt, wie weitgehend die markierte Substanz zur betreffenden

²⁵ G. HAHN und H. LUDEWIG, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 67 (1934) 2031; G. HAHN und H. WERNER, *Liebigs Ann. Chem.* 520 (1935) 123; G. HAHN und A. HANSEL, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 71 (1938) 2192.

²⁶ R. B. WOODWARD, *Angew. Chem.* 68 (1956) 13.

Biosynthese herangezogen worden ist. Einen besonders eleganten Nachweis erlaubt die Papierchromatographie, indem sich die radioaktiven Substanzflecke durch Schwärzung einer photosensiblen Schicht leicht erkennen lassen. Unterwirft man das Endprodukt gezielten Abbaureaktionen und mißt die Radioaktivität der Spaltstücke, so gewinnt man Einblick in die ursprüngliche Verteilung der radioaktiven Atome.

Die Isotopenmethode hat schon sehr aufschlußreiche Resultate geliefert. Mit ihrer Hilfe konnte gezeigt werden, daß die *Essigsäure* eine zentrale Stellung nicht nur in der Biosynthese der Fette, Wachse und Öle einnimmt, sondern auch maßgebend bei der Bildung der aromatischen und phenolischen Naturstoffe, der Terpene, Steroide und vermutlich bei vielen antibiotischen Stoffen beteiligt ist. In diesen Synthesen reagiert die Essigsäure aber nicht direkt, sondern in einer aktivierten Form²⁷. BADDILEY, LIPMAN, LYNNEN und SNELL konnten beweisen, daß das sogenannte Coenzym A entscheidend mitwirkt. Die aktivierte Essigsäure ist mit S-Acetyl-Coenzym-A identisch²⁸. Seine Formel ist durch Abb. 5 wiedergegeben²⁹.

Es würde zu weit führen, an dieser Stelle auf Einzelheiten der Formel einzugehen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die Thioesterbindung besonders energiereich ist und daß der Panthotensäurerest einen wesentlichen Bestandteil des Coenzym-A-Moleküls bildet³⁰.

Abb. 4 zeigt, wie durch wiederholte Kondensation von Essigsäureeinheiten die normalen natürlichen Fettsäuren entstehen^{30, 31, 32}. Aus zwei Mol Acetyl-Coenzym-A bildet sich Acetoacetyl-Coenzym-A, ein C₄-Fragment, das schließlich in die

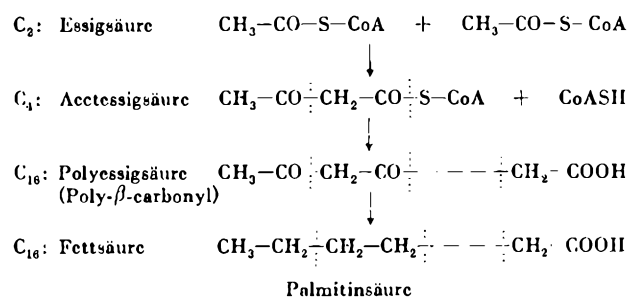


Abb. 4

²⁷ H. P. KLEIN und F. LIPMAN, *J. Biol. Chem.* 203 (1953) 95, 101; G. S. BOYD, *Biochem. J.* 55 (1953) 892.

²⁸ F. LYNNEN, E. REICHERT und L. RUEFF, *Liebigs Ann. Chem.* 574 (1951) 1.

²⁹ G. M. BROWN, J. A. CRAIG und E. E. SNELL, *Arch. Biochem.* 27 (1950) 473; J. BADDILEY und E. M. THAIN, *Chem. & Ind.* 1951, 337; *J. Chem. Soc.* 1951, 2253; J. D. GREGORY, G. D. NOVELLI und F. LIPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 854.

³⁰ Zusammenfassung: F. LIPMAN, *Science* 120 (1954) 855.

³¹ F. LYNNEN, *Harvey Lectures* 48 (1954) 212; D. E. GREEN, S. MIH und H. R. MAILER, *J. Biol. Chem.* 206 (1954) 1; S. OCHOA, *Advances in Enzymology* 15 (1954) 183.

³² Zusammenfassung: G. D. GREVILLE und H. B. STEWART, *Annu. Rep.* 50 (1953) 301.

C₁₆-Polyessigsäure übergeht. Durch vollständige Reduktion dieses Poly-β-Carbonylsystems, deren Mechanismus noch nicht abgeklärt ist, erhält man die Palmitinsäure. Der Aufbau aus C₂-Einheiten erklärt die Geradzahligkeit der C-Atome in den natürlichen Fettsäuren. Die viel seltener auftretenden ungeradzahlig und verzweigten Fettsäuren dürften sich durch den Einbau von ein oder mehreren Propionsäureeinheiten an Stelle von Essigsäureresten (z. B. die Tuberculosterinsäure) ergeben^{20, 33}.

BIRCH hat 1953 bewiesen, daß die Polyessigsäuren durch Selbstkondensation in zyklische Systeme übergehen können³⁴. Abb. 5 zeigt zwei solcher Beispiele.

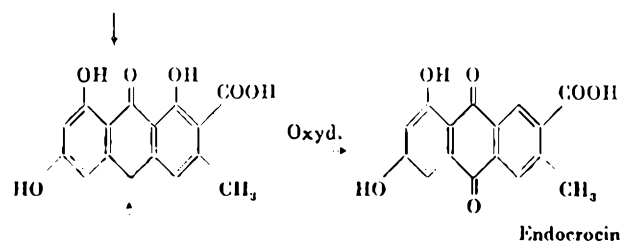
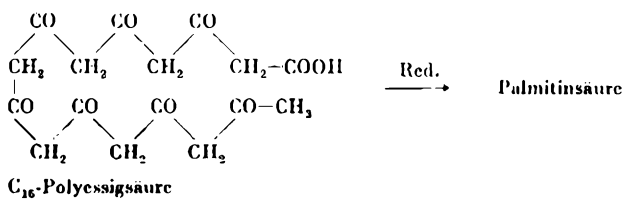
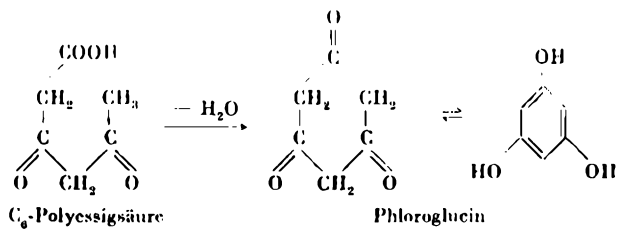


Abb. 5

Kondensation einer C₆-Polyessigsäure führt zu Phloroglucin, einem Bestandteil vieler Flavon- und Anthocyanfarbstoffe. Die C₁₆-Polyessigsäure, deren Reduktion die Palmitinsäure ergeben hat, kann auch durch Zyklisierung zu aromatischen Systemen führen. Durch einfache Oxydation entsteht Endocrocin, das rote Pigment der japanischen Flechte *Nephromopsis endocrocia*³³.

ROBINSON³³ und WOODWARD²⁰ haben kürzlich darauf hingewiesen, daß die Biosynthese der Terracycline, z. B. des Terramycins, mit der Zyklisierung eines ähnlichen Poly-β-Carbonylsystems verbunden sein könnte, wie aus Abb. 6 ersichtlich ist.

³³ R. ROBINSON, *The Structural Relations of Natural Products*, Clarendon Press, Oxford 1955.

³⁴ A. BIRCH und F. W. DONOVAN, *Australian J. Chem.* 6 (1953) 361, 373; A. J. BIRCH und P. ELLIOT, *Austral. J. Chem.* 6 (1953) 369; A. J. BIRCH, P. ELLIOT und A. R. PENFOLD, *Austral. J. Chem.* 7 (1954) 169.

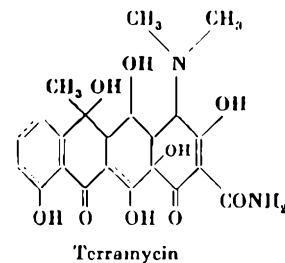
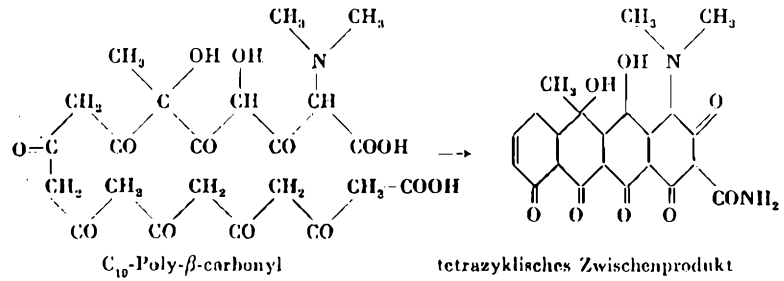


Abb. 6

Durch Kondensation entsteht ein tetrazyklisches Kondensationsprodukt, das sich zwanglos in Terramycin überführen läßt. Diese Übergänge haben vorläufig noch rein hypothetischen Charakter.

Die Berner Forscher SCHOPFER und GROB konnten experimentell zeigen, daß die Essigsäure sich am Aufbau von Polyenfarbstoffen, insbesondere von β-Carotin, beteiligt (vgl. Abb. 7)³⁵.

1. Versuch: ^{14}C -H₃-C(=O)OH : Methylgruppe markiert ●
2. Versuch: CH₃- ^{14}C (=O)OH : Carboxylgruppe markiert ○

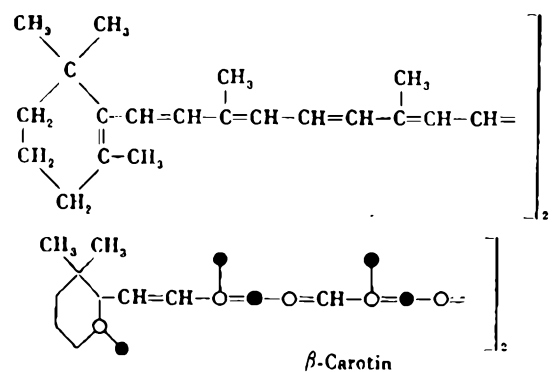


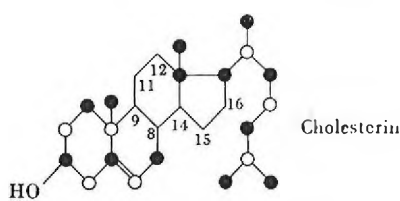
Abb. 7

In einem ersten Versuch setzten sie der Nährlösung von *Mucor hiemalis*, einem Pilz, Acetat, dessen Methylgruppe mit ¹⁴C markiert war, zu. Der zweite Versuch enthielt Carboxyl-markiertes Acetat. Das durch den Pilz syn-

³⁵ Zusammenfassender Artikel: E. C. СЛОВ, *Chimia* 10 (1956) 73.

thetisierte β -Carotin wurde sorgfältig abgebaut und die Radioaktivität der Spaltprodukte gemessen. Die bisher gewonnenen Ergebnisse sind im untern Teil von Abb. 7 dargestellt. Die schwarzen bzw. weißen Punkte zeigen, wo und wie die Essigsäure eingebaut worden ist. Die Resultate über die nicht in dieser Weise gekennzeichneten C-Atome stehen noch aus. Entsprechend gezielte Abbaureaktionen stoßen auf große Schwierigkeiten. Ob die Essigsäureeinheiten sich direkt einfügen oder ob Einheiten mittlerer Größe als Zwischenstufen auftreten, ist experimentell noch nicht abgeklärt.

Durch die Anwendung der Isotopentechnik konnte BLOCH nachweisen, daß die Essigsäure an der biologischen Synthese der Terpene und der Steroide maßgebend beteiligt ist³⁰. Abb. 8 zeigt, wie das Acetat sich in das Cholesterinmolekül einfügt. Dieser Versuch wurde an überlebenden Leberschnitten von Ratten durchgeführt.



- stammt aus der Methylgruppe der Essigsäure
- stammt aus der Carboxylgruppe der Essigsäure

Abb. 8

Es fehlt nur noch die Zuordnung der C-Atome 8, 9, 11, 12, 14, 15 und 16.*

In ähnlicher Weise wird auch das Triterpen Lanosterin, dessen Konstitution³⁷ erst vor etwa drei Jahren aufgeklärt worden ist, aus Essigsäure synthetisiert³⁸. Lanosterin stammt aus dem Wollfett der Schafe. So können in der Natur das aus 27 Kohlenstoffatomen bestehende Kohlenstoffgerüst der Sterine und das aus 30 bestehende Kohlenstoffgerüst der Triterpene sich formen. Die Vertreter der verschiedenen Steroidgruppen unterscheiden sich voneinander im Aufbau der Seitenketten und in der Zahl und Stellung der Sauerstofffunktionen³⁹.

* Anmerkung bei der Korrektur: W. G. DAUBEN und T. W. HUTTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2647, konnten zeigen, daß in Ergosterin die C-Atome 11 und 12 aus der Carboxylgruppe der Essigsäure stammen, was mit der Squalenhypothese (vgl. Abb. 10) im Einklang ist. Das gleiche dürfte auch für Cholesterin zutreffen.

³⁶ Übersicht bei J. W. CORNFORTH, *Rev. Pure Appl. Chem.* 4 (1954) 275; R. TSCHESCHE, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 12 (1955) 131. Wichtigste Originalarbeiten: K. BLOCH und D. RITTENBERG, *J. Biol. Chem.* 159 (1945) 45; J. WÜRSCH, R. L. HUANG und K. BLOCH, *J. Biol. Chem.* 195 (1952) 439.

³⁷ Siehe bei E. H. R. JONES und T. G. HALSALL, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 12 (1955) 44.

³⁸ R. B. CLAYTON und K. BLOCH, *Federation Proc.* 14 (1955) 14.

³⁹ Vgl. Übersicht von C. W. SHOPPEE und E. SHOPPEE, in E. H. RODD, *Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. II B, Elsevier, Amsterdam/Houston/London/New York 1953, S. 765, 876 und 983; LETTRÉ-INGHOFFEN-TSCHESCHE, *Über Sterine, Gallensäure und verwandte Naturstoffe*, Enke, Stuttgart 1954.

Entstehen diese Stoffe direkt aus der Essigsäure oder bilden sie sich via Cholesterin? Diese Frage kann heute noch nicht beantwortet werden. Sicher ist, daß der tierische Organismus die Seitenkette des Cholesterins modifiziert. Auch die Einführung von Sauerstofffunktionen ist biologisch möglich, wie Versuche an Mikroorganismen und an überlebenden Organen gezeigt haben⁴⁰. Mikroorganismen verwendet man für diesen Zweck bereits bei der technischen Synthese von Steroidhormonen. Die bisherigen Ergebnisse lassen die nachträgliche Oxygenierung des vollständig ausgebildeten Steroidskeletts als am wahrscheinlichsten erscheinen.

Welches sind nun die höher molekularen Zwischenstufen in der Biosynthese des Cholesterins? BLOCH bewies, daß einfache Kondensationsprodukte der Essigsäure oder äquivalenter Stoffe, wie die Acetessigsäure und besonders die β, β -Dimethylacrylsäure oder Seneciosäure in der Biosynthese verwertet werden⁴¹. Die Seneciosäure kommt sogar als solche in der Natur vor. Auch die Butter- und die Isovaleriansäure sind aktiv, allerdings nicht als direkte Bausteine, sondern indem sie zuerst in die Acetessigsäure umgewandelt werden. Diese Stoffe bilden sich wie folgt:

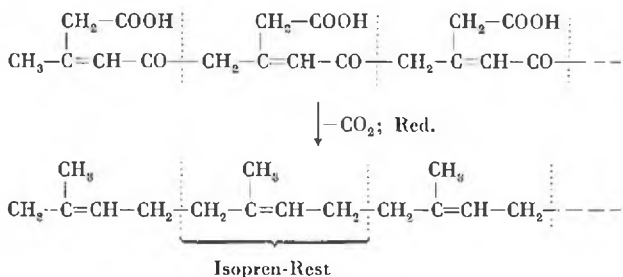
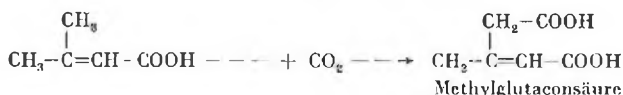
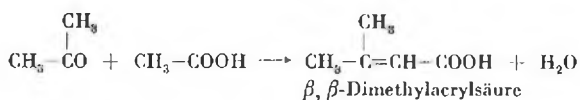
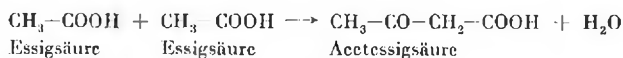


Abb. 9

Die durch Selbstkondensation entstandene Acetessigsäure (unter Mitwirkung von Coenzym A) decarboxyliert zu Aceton. Dieses reagiert wieder mit Essigsäure,

⁴⁰ Mikrobiologische Oxygenierung: vgl. Zusammenfassung von A. WETTSTEIN, *Experientia* 11 (1955) 465. Versuche an überlebenden Organen: vgl. Zusammenfassung von O. HECHTER und G. PINCUS, *Physiol. Rev.* 34 (1954) 459; L. T. SAMUELS, *Endokrinologisches Symposium*, Marburg, Juni 1954. Vgl. ferner: A. ZAFFARONI, V. TRONCOSO und M. GARCIA, *Chem. & Ind.* 1955, 534; F. W. KAHNT, R. NEHER und A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 237.

⁴¹ K. BLOCH, L. C. CLARKE und J. HARARY, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3859.

wodurch Wasser und β,β -Dimethylacrylsäure entstehen. Es kann eine der Essigsäure analoge wiederholte Selbstkondensation stattfinden, unter Bildung einer Polyacrylsäure. Wahrscheinlicher jedoch fixiert die β,β -Dimethylacrylsäure in einer noch nicht abgeklärten Reaktionsfolge CO_2 . Die entstandenen Methylglutaconsäure-Moleküle kondensieren mit sich selbst zur entsprechenden Polysäure. Decarboxylierung und Reduktion geben ein Molekül, das sich aus C_5 -Einheiten, den sogenannten Isoprenresten, zusammensetzt⁴². So kann man sich die Entstehung der Terpene und des Kautschuks denken⁴³. RUZICKA hat dieses Strukturprinzip schon 1922 in seiner rein formellen, empirischen «Isoprenregel» ausgesprochen⁴⁴.

Woher stammt denn die Essigsäure selbst? Sie ist ein Endprodukt des Kohlehydratabbaus. Die Assimilation fügt das CO_2 der Luft und Wasser unter Einwirkung von Sonnenlicht im sogenannten photosynthetischen Zyklus zu den Kohlehydraten zusammen. Ihr Abbau ergibt die Brenztraubensäure, die ihrerseits die Essigsäure liefert. In der letzten Reaktion schaltet sich möglicherweise der sogenannte Zitronensäurezyklus ein. Er ermöglicht auch einen Übergang zu den Proteinen. In dieser Weise schließen sich die Essigsäure und ihre Abkömmlinge an den Stoffwechsel der Kohlenhydrate und Proteine an⁴⁵. In der Cholesterinsynthese sind neben Acetessigsäure und β,β -Dimethylacrylsäure noch weitere, höher molekulare Zwischenprodukte, die sich von Isopren ableiten, experimentell nachgewiesen worden.

Das gemeinsame Vorkommen von Squalen, einem aliphatischen Triterpen-Kohlenwasserstoff, und Cholesterin in Fischleberölen ließ eine genetische Beziehung zwischen diesen Stoffen vermuten. Die Bildung von radio-

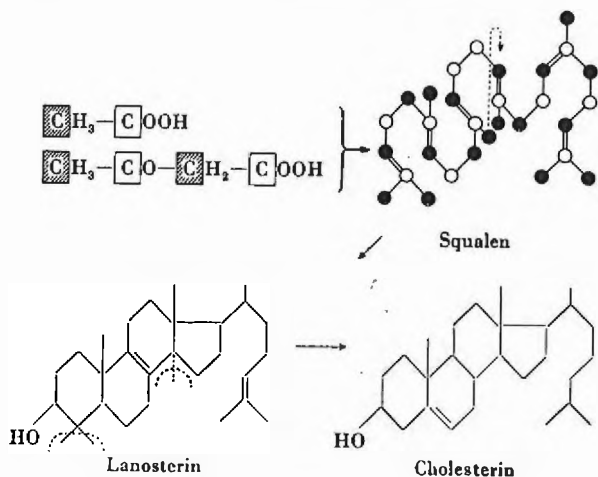


Abb. 10

⁴² K. BLOCH in S. GRAFF (Editor), *Essays in Biochemistry*, John Wiley, New York, Chapman & Hall, London 1955, S. 22.

⁴³ Kautschuk: J. BONNER und B. ARREGUIN, *Arch. Biochem.* 21 (1949) 109.

⁴⁴ L. RUZICKA, J. MEYER und M. MINGAZZINI, *Helv. Chim. Acta* 5 (1922) 345; L. RUZICKA, *Experientia* 9 (1953) 357.

⁴⁵ Vgl. die Übersichtsartikel von M. CALVIN, *J. Chem. Soc.* 1956, 1895, bzw. *Angew. Chem.* 68 (1956) 253.

aktivem Squalen aus radioaktiver Essigsäure, Acetessigsäure und β,β -Dimethylacrylsäure einerseits sowie die Bildung von radioaktivem Cholesterin aus radioaktivem Squalen andererseits (in der Ratten- und Mäuselchler) bestätigt diese Vermutung⁴⁶. In allerneuester Zeit fand BLOCH, daß aus Essigsäure bzw. aus Squalen neben Cholesterin auch Lanosterin entsteht⁴⁷ (vgl. Abb. 10).

Der offenkettige Kohlenwasserstoff Squalen geht also durch Zyklisierung und Wanderung der Methylgruppe an C_8 nach C_{13} in Lanosterin über⁴⁸. Die Faltung der Kette ergibt sich aus der Verteilung der radioaktiven C-Atome, die auch hier durch schwarze bzw. weiße Punkte gekennzeichnet sind. Durch Entmethylierung entsteht aus Lanosterin Cholesterin. Bei der Entmethylierungsreaktion bilden sich 3 Mol CO_2 . Dies deutet darauf hin, daß die angulären Methylgruppen zuerst zu Carboxylgruppen oxydiert werden. Decarboxylierung würde dann zu den C_{27} -Stoffen führen⁴⁹. Diese Versuche weisen auf einen gemeinsamen Ursprung der Steroide und Triterpene hin. Es müssen aber noch weitere Zwischenprodukte gefaßt werden, um diese Annahme zu beweisen.

Nun müssen theoretische Überlegungen diese experimentellen Befunde überprüfen. Der Ringschluß des Squalens gelingt *in vitro* durch Einwirkung von starker Säure.

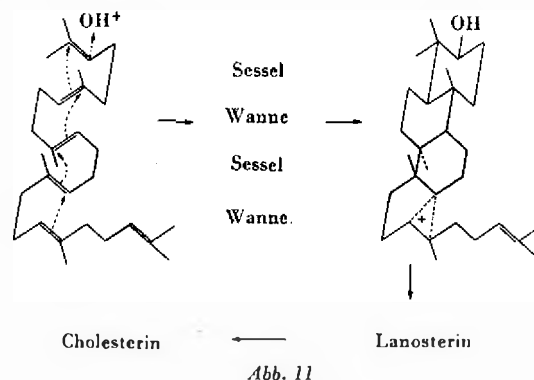


Abb. 11

Setzt man einen ionischen Mechanismus voraus, so greift nach RUZICKA, JEGER und ESCHENMOSER offenbar ein Kation, z. B. das hypothetische OH^+ am einen Ende der Kette an, wie es durch Abb. 11 zum Ausdruck gebracht ist. Die oxydative Zyklisierung vollzieht sich durch eine Elektronenverschiebung in einem synchronen Prozeß im Sinne der gestrichelten Pfeile, d. h., ohne daß man Zwischenprodukte isolieren könnte. Die Konstellationsanalyse zeigt, daß die Folge Sessel-Wanne-Sessel-Wanne

⁴⁶ R. G. LANGDON und K. BLOCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1869; *J. Biol. Chem.* 200 (1953) 129, 135; J. W. CORNFORTH, G. D. HUNTER und C. POPIAK, *Biochem. J.* 54 (1953) 597.

⁴⁷ T. T. TSCHEN und K. BLOCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6085.

⁴⁸ R. B. WOODWARD und K. BLOCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2023; W. G. DAUBEN, S. ABRAHAM, S. HOTTA, I. L. CHAIKOFF, H. L. BRADLOW und A. H. SOLOWAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3038.

⁴⁹ Persönliche Mitteilung von Professor K. BLOCH, Harvard University, Cambridge, Mass. über unpublizierte Versuche, für die ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

die energetisch günstigste Anordnung der Squalenkette darstellt. Weitere Umlagerungsreaktionen führen das tetrazyklische nicht faßbare Zwischenprodukte in Lanosterin über⁵⁰. Kürzlich bewies BLOCH experimentell, daß der postulierte Reaktionsmechanismus auch *biologisch* möglich ist. Er zeigte an Versuchen mit Homogenaten von Rattenlebern, daß sich bei der oxydativen Zyklisierung des Squalens molekularer Sauerstoff beteiligt⁵¹. – Ausgehend von einer bestimmten Faltung der Squalenkette kann man in analoger Weise die Bildung der meisten Triterpene theoretisch ableiten⁵⁰.

Auf weitere Einzelheiten einzugehen würde jedoch zu weit führen.

Diese wenigen Beispiele dürften genügen, um zu zeigen, wie man die Bildung der Naturstoffe im Organismus zu erforschen versucht. Wir stehen dabei am Anfang eines neuen und hochinteressanten Gebietes, das nicht nur für die chemische Wissenschaft, sondern auch für die allgemeine Naturerkenntnis von großer Bedeutung ist.

Die folgenden Fragen mögen beweisen, wie viele grundlegende Probleme noch einer Lösung harren:

⁵⁰ L. RUZICKA, *Experientia* 9 (1953) 357; A. ESCHENMOSER, L. RUZICKA, O. JEGER und D. ARIGONI, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1890; vgl. auch G. STORK und A. W. BURGSTAHLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5068.

⁵¹ T. T. TSCHEN und K. BLOCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1516.

Wie weit setzt die Vielfalt der Naturprodukte auch eine solche der Entstehungswege voraus? Könnte die Natur nicht ebensogut einige energetisch besonders günstige Grundreaktionen variieren? Unsere bisherigen Resultate lassen dies nicht erkennen. Auch wissen wir sehr wenig über die chemische Beschaffenheit all der Stoffe, die die Biosynthesen lenken. Es handelt sich um Enzyme, die man zwar nachgewiesen, aber in den seltensten Fällen isoliert hat.

Ferner, lassen unsere heutigen Experimente schon Schlüsse über den *normalen*, chemischen Ablauf in der lebenden Zelle zu? Wäre es nicht denkbar, daß der Organismus die hinzugefügten, sogenannten natürlichen Bausteine als Fremdkörper empfindet und sie in der gezeigten Weise verarbeitet? Unsere biogenetischen Schemata würden dann nur sein Verhalten in einem außergewöhnlichen, sozusagen pathologischen Fall wiedergeben.

Diese willkürlich herausgegriffenen Fragen sollen zeigen, auf wieviel Schwierigkeiten man schon im kleinen Gebiet der Naturstoffchemie stößt. Man kann daraus ersehen, welche große Probleme die gesamte Biochemie stellt. Trotz beachtlichen Erfolgen sind wir so immer noch von der Erkenntnis der eigentlichen Lebensvorgänge weit entfernt.

Der gegenwärtige Stand der Elementarteilchenforschung

Von PD Dr. M. TEUCHER

Physikalisches Institut der Universität Bern*

Die Physik der Elementarteilchen begann zu der Zeit, als man einsehen mußte, daß die Atome teilbar sind. Im RUTHERFORDSchen Atommodell wird der positiv geladene Kern von einer negativ geladenen Elektronenwolke umkreist. Da viele Atomgewichte annähernd ganzzahlig waren, lag der Versuch nahe, alle Atomkerne aus dem Proton, dem Kern des Wasserstoffatoms, aufzubauen. Dies scheiterte aber schon beim Helium, das wohl die Masse 4 (in Einheiten der Protonenmasse), aber nur die Kernladung 2 (in Einheiten der Elementarladung) besitzt. Der Ausweg, im Atomkern Elektronen neben den Protonen anzunehmen, mußte sowohl aus experimentellen als auch aus theoretischen Gründen abgelehnt werden. Erst die Entdeckung des Neutrons durch CHADWICK im Jahre 1932¹ – seine Existenz war allerdings von RUTHERFORD schon viel früher vermutet worden – brachte eine zwanglose Erklärungsmöglichkeit, nach der nur Protonen und Neutronen als Kernbausteine in den stabilen Atomkernen vorhanden sind. Der β -Zerfall

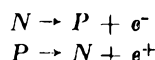
muß dann durch Umwandlung eines Neutrons in ein Proton und umgekehrt gedeutet werden. Während der erste Prozeß am freien Neutron mit Emission eines Elektrons möglich ist, kann der andere mit Emission eines positiven Elektrons (Positrons) nur in einem Atomkern vor sich gehen, wo Energie zur Verfügung steht. Da das Proton etwas leichter ist als das Neutron, kann seine Umwandlung in ein Neutron unter Positronenemission nur stattfinden, wenn die fehlende Energie von außen zugeführt wird. Das Positron ist ebenfalls im Jahre 1932 von ANDERSON² in der kosmischen Strahlung entdeckt worden. Damit ist eine der überraschendsten theoretischen Voraussagen bestätigt worden. DIRAC hatte 1928 bei seinen Bemühungen, eine relativistisch einwandfreie Theorie des Elektrons zu schaffen, eine Gleichung aufgestellt, die zwangsläufig zu der Forderung positiver Elektronen führte. Das Positron ist dabei als das Antiteilchen des Elektrons zu verstehen, d. h. wenn ein Positron auf ein Elektron trifft, so vernichten sich beide Teilchen gegenseitig unter Aussendung einer Vernichtungsstrahlung.

* Gegenwärtige Adresse: Department of Physics, The University of Oklahoma, Norman, Okla. (USA).

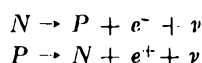
¹ J. CHADWICK, *Nature* 129 (1932) 312; *Proc. Roy. Soc. London (A)* 136 (1932) 692.

² C. D. ANDERSON, *Science* 76 (1932) 238; *Physic. Rev.* 43 (1933) 491.

Das oben angedeutete einfache Konzept des β -Zerfalls nach dem Schema



würde voraussetzen, daß es sich um einen Zwei-Teilchen-Zerfall handelt. Dieser würde sich in einem «Linienpektrum» für die ausgesandten β -Teilchen sichtbar machen, während in Wahrheit aber ein kontinuierliches Spektrum beobachtet wird, das auf einen Drei-Teilchen-Zerfall hindeutet. Nach einem älteren Vorschlag von PAULI hat dann FERMI im Jahre 1934 eine Theorie des β -Zerfalls gebracht, in der noch ein neutrales Teilchen, das er Neutrino nannte, emittiert wird. Dies Teilchen hat, wie wir heute wissen, mit großer Wahrscheinlichkeit die Ruhmasse Null, besitzt aber ebenso wie Proton, Neutron und Elektron einen halbzahligem Spin (Eigendrehimpuls in Einheiten von $h/2\pi$). Nach FERMI wird der β -Zerfall durch das Schema



beschrieben. Man kann dies nun vollkommen analog zur Emission von Lichtquanten in der Atomhülle verstehen. Dort springt ein Elektron von einem Zustand höherer Energie in einen tieferen (modellmäßig betrachtet: von einer äußeren Bahn in eine innere), wobei ein Lichtquant «erschaffen» wird. Ebenso springt hier ein Kernbaustein (Nukleon) aus einem «Zustand» («Proton» oder «Neutron») in einen anderen, wobei ein Elektron und ein Neutrino erschaffen werden. Der Quantensprung des Elektrons wird durch die Gesetze des elektromagnetischen Feldes beschrieben. Dieses ist auch in der Lage, die Kraftwirkungen zwischen zwei elektrisch geladenen Teilchen zu vermitteln. Die Kraftwirkung läßt sich aber auch im korpuskularen Bilde beschreiben, wonach von dem einen Teilchen virtuelle Photonen (γ -Quanten) emittiert und von dem anderen Teilchen wieder reabsorbiert werden.

Diese Analogie erweckt ganz bestimmte Vorstellungen über die Kräfte, die zwischen den Nukleonen im Atomkern herrschen sollen. Wir wollen den FERMI'schen Ansatz für den β -Zerfall hier nicht weiter verfolgen, da die durch Elektron und Neutrino vermittelten Kräfte viel schwächer sind als die Kernkräfte. Von diesen weiß man aus experimenteller Erfahrung, daß sie nur über eine sehr kurze Reichweite verfügen, daß sie von der Ladung der beteiligten Teilchen unabhängig sind und daß sie in einem Atomkern in demselben Maße abgesättigt sind wie etwa die Kräfte, die im Inneren einer Flüssigkeit auf ein Molekül wirken. In gewisser Näherung ist also der Energieinhalt eines Atomkernes proportional zu seinem Volumen, d.h. zu der Zahl der in ihm enthaltenen Nukleonen.

YUKAWA hat 1935 einen theoretischen Versuch zur Erklärung der Kernkräfte unternommen³, der sich enger

an die Analogie zum elektromagnetischen Feld anschließt als der FERMI'sche Ansatz, da bei ihm lediglich ein Teilchen ausgetauscht wird. Die Lichtquanten gehorchen bekanntlich einer Wellengleichung

$$\Delta\varphi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = 0.$$

Um zur Elektrostatik zu gelangen, muß man das von der Zeit abhängende Glied streichen, worauf die bekannte «Potentialgleichung»

$$\Delta\varphi = 0$$

stehen bleibt, die das COULOMB-Potential als Lösung hat:

$$\varphi = \frac{e}{r}.$$

Sie hat aber keine Lösungen, die mit wachsendem r schnell genug gegen Null gehen, um die kurze Reichweite der Kernkräfte zu beschreiben. Zu diesem Zwecke erweiterte YUKAWA die Wellengleichung um ein Glied, das proportional zu φ ist:

$$\Delta\varphi - \kappa^2\varphi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = 0.$$

Diese neue Gleichung hat nun die Lösung

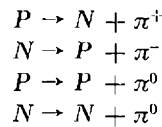
$$\varphi = g \frac{e^{-\kappa r}}{r},$$

die genau die gewünschte kurze Reichweite für die Kernkräfte ergibt. Dabei bedeutet g eine noch willkürliche Konstante, während κ durch die experimentelle Erfahrung zu ungefähr 10^{-13} cm festgelegt wird. Daraus muß man nun die physikalischen Eigenschaften des Kernfeldes ableiten. Die YUKAWA-Gleichung kann man als eine relativistische SCHRÖDINGER-Gleichung (KLEIN-GORDON-Gleichung) für die als «Quanten» des Kernfeldes wirkenden, jetzt nicht mehr masselosen Teilchen ansehen. Man kann diese Gleichung am einfachsten erhalten, wenn man die aus der Relativitätstheorie bekannte Beziehung zwischen Impuls p und Energie E eines Teilchens der Ruhmasse m in der Form

$$E^2 - c^2p^2 - m^2c^4 = 0$$

hinschreibt und nach den Vorschriften der Quantenmechanik p und E durch die Operatoren $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ und $+i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ ersetzt. Den so entstandenen neuen Operator wendet man dann auf φ an, wodurch die YUKAWA-Gleichung entsteht, wenn man noch $\kappa^{-1} = \frac{\hbar}{mc}$ setzt. Diese Größe muß man jetzt als die COMPTON-Wellenlänge der YUKAWA-Teilchen der Masse m ansehen. Aus der experimentell ermittelten Reichweite der Kernkräfte folgt dann für m ein Wert von der Größenordnung $300 m_e$ (Elektronenmasse = m_e) (im folgenden wird für die YUKAWA-Teilchen das Symbol π verwendet). Da die Kernkräfte von der Ladung unabhängig sein sollen, müssen die folgenden Prozesse

³ H. YUKAWA, *Proc. Physic.-Math. Soc. Japan* 17 (1935) 48.



möglich sein, d.h. die YUKAWA-Teilchen müssen mit positiver und negativer elektrischer Ladung und auch ungeladen vorkommen. Dieser Formalismus erklärt jedoch noch nicht den β -Zerfall. Diesen versuchte YUKAWA durch die Annahme, daß die π -Teilchen radioaktiv in Elektron und Neutrino zerfallen, in seine Theorie einzuordnen.

In Jahre 1937 entdeckte ANDERSON wiederum in der kosmischen Strahlung ein geladenes Teilchen, dessen Masse zwischen der des Elektrons und des Protons lag und das daher den Namen «Meson» erhielt⁴. Damit gewann mit einem Schläge die vorher selbst von theoretischen Physikern nur wenig beachtete YUKAWAsche Theorie eine vollkommen neue Bedeutung auch für die Experimentalphysik. Sie hat von da an die Experimente befruchtet und geleitet. Um so betrüblicher war es daher, daß die bald einsetzenden Massenmessungen der Mesonen sehr wohl Übereinstimmung mit der YUKAWAschen Voraussage brachten, daß ihr Verhalten gegenüber Kernmaterie aber vollkommen unverständlich war. Sollten die Mesonen nach YUKAWA gerade die starken Kernkräfte vermitteln, so zeigten sie experimentell eine bisher nicht gekannte Durchdringungsfähigkeit, die auf eine extrem kleine Wechselwirkung mit der Kernmaterie hindeutete. Ihre Instabilität konnte auch experimentell nachgewiesen werden. Die dabei gemessene mittlere Lebensdauer betrug aber nicht – wie von YUKAWA erwartet – 10^{-8} sec, sondern erwies sich als etwa hundertmal länger. Diese Widersprüche konnten erst 1947 aufgeklärt werden, als es LATTES, OCCHIALINI und POWELL gelang, den sogenannten π - μ -Zerfall zu entdecken⁵. Danach gab es also zwei verschiedene Mesonen, das schwerere π -Meson mit $273 m_e$, das nach einer mittleren Lebensdauer von $2,5 \cdot 10^{-8}$ sec in das leichtere μ -Meson mit $207 m_e$ zerfällt, das dann seinerseits nach $2,15 \cdot 10^{-6}$ sec in ein Elektron zerfällt. Beim π -Zerfall beobachtete man in allen Fällen, daß die μ -Mesonen mit der gleichen Energie von 4,16 MeV emittiert wurden. Daraus muß man unter Berücksichtigung von Energie- und Impulsatz schließen, daß das ebenfalls wegfliegende neutrale Teilchen ein Neutrino ist. Das Elektron aus dem μ -Zerfall besitzt hingegen ein kontinuierliches Spektrum, was auf zwei gleichzeitig emittierte Neutrinos hinweist. Kurz nach dieser Entdeckung gelang es schließlich sogar, das neutrale π -Meson aufzufinden, das allerdings nur eine Lebensdauer von 10^{-15} sec besitzt, die sich jedoch aus einer verfeinerten Mesontheorie plausibel machen ließ. Die π -Mesonen werden, wie die Experimente bewiesen

haben, in Zusammenstößen von Kernteilchen produziert. Sie sind auch wesentlich weniger durchdringungsfähig als die von ANDERSON beobachteten Teilchen und stehen in starker Wechselwirkung mit der Materie. Daher lag es nahe, die π -Mesonen mit den YUKAWA-Teilchen zu identifizieren, während sich ANDERSONS Mesonen als die μ -Mesonen herausgestellt haben.

Diese Vorstellung über die Natur der Kernkräfte zwingt nun auch dazu, eine ganz bestimmte Vorstellung über die Struktur der «freien» Nukleonen anzunehmen. Das Elektron wird von seinem COULOMB-Feld umgeben. Im korpuskularen Bild heißt das, um das Elektron herum befinden sich «virtuelle» Photonen. Diese Bezeichnung rührt von der Tatsache her, daß man die Lichtquanten am freien Elektron nicht beobachten kann. Fliegt dieses aber mit großer Geschwindigkeit am COULOMB-Feld eines anderen elektrisch geladenen Teilchens vorüber, so kann es bei der auftretenden Beschleunigung einen Teil seines Feldes, also seiner bisher virtuellen Lichtquanten, «abstreifen». Dieser Vorgang ist als Bremsstrahlung schneller Elektronen wohlbekannt, und die emittierten Photonen sind experimentell nachweisbar. Ähnlich kann man sich auch die Erzeugung von π -Mesonen vorstellen. Ein «freies» Nukleon ist also auch von einem «Feld» virtueller π -Mesonen umgeben, die bei hochenergetischen Zusammenstößen mit anderen Nukleonen in Freiheit gesetzt werden können. Nur dann kann nämlich auf Kosten der kinetischen Energie die notwendige Energie aufgebracht werden, die für die Ruhmasse der zu «erschaffenden» reellen Mesonen erforderlich ist.

Das hier über die Rolle der π -Mesonen entwickelte Bild scheint auf den ersten Blick recht befriedigend. Jedoch sind bereits in demselben Jahre, in dem das π -Meson überhaupt entdeckt worden ist, Tatsachen gefunden worden, die das Bild wieder zu sprengen drohen. Im Jahre 1947 fanden ROCHESTER und BUTLER das erste V-förmige Ereignis auf WILSON-Kammer-Aufnahmen, das als Zerfall eines neutralen schweren instabilen Teilchens gedeutet werden mußte⁶. Zwei Jahre später fand die Bristol-Gruppe auf photographischen Emulsionen, die auf dem Jungfrauoch der kosmischen Strahlung ausgesetzt worden waren, die Spur eines geladenen Teilchens, das zur Ruhe kam und dabei in drei ebenfalls geladene Teilchen zerfiel⁷. Eines davon konnte als π -Meson identifiziert werden, für die beiden anderen konnte dies als sehr wahrscheinlich begründet werden. Dieses Teilchen besaß eine Masse von etwa $1000 m_e$. Damit war das erste schwere Meson sicher nachgewiesen worden. Bald gelang der Beweis, daß instabile Teilchen auch mit Massen existieren, die größer als die des Protons sind. Diese werden heute Hyperonen genannt. Die Physik der schweren Mesonen und Hyperonen hat in den Jahren nach 1947 vor allem die Physiker beschäf-

⁴ S. H. NEDDERMEYER und C. D. ANDERSON, *Physic. Rev.* 51 (1937) 884.

⁵ C. M. LATTES, G. P. S. OCCHIALINI und C. F. POWELL, *Nature* 160 (1947) 486; *Proc. Physic. Soc.* 61 (1948) 173.

⁶ G. D. ROCHESTER und C. C. BUTLER, *Nature* 160 (1947) 855.

⁷ R. BROWN, U. CAMERINI, P. H. FOWLER, H. MUIRHEAD, C. F. POWELL und D. RITSON, *Nature* 163 (1947) 82.

tigt, die sich mit der kosmischen Strahlung befaßten. Daher sind auch sämtliche bis heute bekannten schweren Mesonen und Hyperonen in der kosmischen Strahlung entdeckt worden. Inzwischen ist allerdings die Hauptarbeit auf diesem Gebiet der Physik in andere Hände übergegangen. Damit hat sich ein Vorgang wiederholt, der sich schon einmal 1947 bei den π -Mesonen ereignet hatte. Zur Zeit, als diese von LATTES, OCCHIALINI und POWELL in der kosmischen Strahlung entdeckt worden waren, besaß die Universität von Kalifornien bereits ein Synchrocyclotron von 184 inch Durchmesser, mit dem die künstliche Erzeugung von π -Mesonen energetisch möglich sein sollte. Nach einigen mißlungenen Versuchen gelang dann auch GARDENER und LATTES der Nachweis⁸. Damit war mit einem Schlage die Physik der π -Mesonen an die großen Beschleunigungsmaschinen übergegangen, weil dort die Teilchen unter kontrollierbaren Bedingungen und in viel größerer Intensität erzeugt werden konnten, als das in der kosmischen Strahlung möglich war. Diese erlebte aber mit den schweren Mesonen und den Hyperonen noch einmal eine ungeahnte Blüte der Elementarteilchenforschung. Die Physiker an den großen Beschleunigungsmaschinen lernten daraus aber sofort, daß sie energiereichere Maschinen bauen mußten. So entstand zunächst das Cosmotron in Brookhaven (Endenergie der Protonen $3 \cdot 10^9$ eV) und später das Bevatron in Berkeley ($6 \cdot 10^9$ eV). Damit konnten die großen Beschleuniger auch die Physik der schweren Mesonen und Hyperonen an sich reißen. Das

Bevatron war aber schon sehr viel weitsichtiger projiziert worden: Damit sollten nicht nur schwere Mesonen

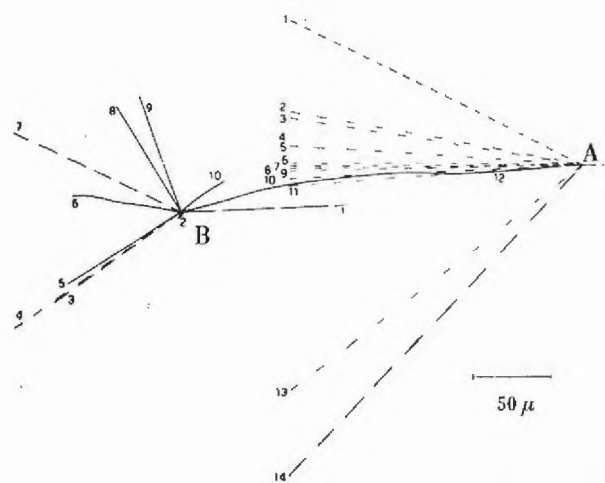


Abb. 2. Erzeugung und Annihilation eines Antiprotons¹³. Das Ereignis wurde in einer photographischen Platte beobachtet, die bei einem Ballonflug in 29 km Höhe der kosmischen Strahlung exponiert wurde. Ein einfach geladenes Teilchen löst im Punkte A einen «Schauer» von 12 dünnen Spuren aus. Außerdem wird noch eine graue Spur (Nr. 14) und eine schwarze Spur (Nr. 12) produziert. Diese löst nach 308μ eine weitere Kernzertrümmerung B aus, die 10 Spuren aufweist. Aus den Eigenschaften von Spur 12 muß man schließen, daß es sich um ein Teilchen von der Masse des Protons handelt. Die in der Kernzertrümmerung B «sichtbare» Energie beträgt etwa 10^6 eV und deutet darauf hin, daß es sich um die Annihilation eines Antiprotons handelt.

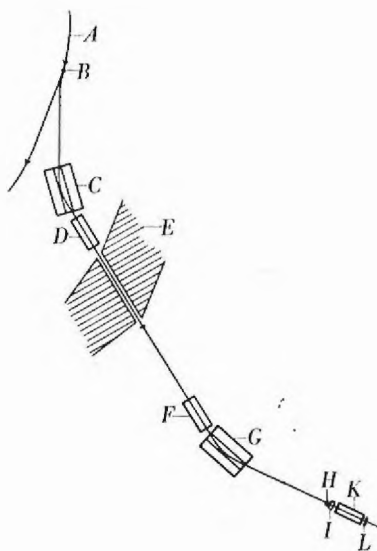


Abb. 1. Nachweis von Antiprotonen in Berkeley⁹. Die Meßanordnung wählt auf magnetischem Wege negative Teilchen eines bestimmten Impulses aus, an denen eine Laufzeitmessung durchgeführt wird. Damit läßt sich die Masse der nachgewiesenen Teilchen messen, die auf $\pm 2\%$ mit der Masse des Protons identisch ist. - A Protonenstrahl des Bevatrons; B Kupfertarget; C, G Ablenkmagneten; D, F Fokussierungsmagneten; E Bevatron-Abschirmung; H, L Szintillationszähler; I, K ČERENKOV-Zähler

erzeugt werden, sondern es sollte auch die Frage nach der Existenz von Antiprotonen gelöst werden. Diese Teilchen waren bisher nicht in der kosmischen Strahlung entdeckt worden, ihre Existenz war aber seit Jahren vermutet worden. In Anlehnung an die DIRAC-Gleichung, die ja nur für Elektronen gültig ist, war vermutet worden, daß sich die Protonen ähnlich verhalten sollten, d.h. daß zum gewöhnlichen Proton auch ein Antiteilchen existieren sollte, das dieselbe Masse, aber negative Ladung hat. Die Vernichtungsstrahlung von Elektron und Positron besteht aus γ -Quanten. Das ist natürlich, da diese das COULOMB-Feld repräsentieren, das für die Kräfte zwischen den beiden Teilchen verantwortlich ist. Entsprechend sollte die Vernichtungsstrahlung von Proton und Antiproton aus π -Mesonen bestehen, da diese die Quanten des Kernfeldes bilden, das für die Kernkräfte verantwortlich ist, während die elektrischen Kräfte hier gar keine Rolle spielen. Die Erzeugung der Antiprotonen ist im Herbst 1955 in Berkeley durch CHAMBERLAIN, SEGRE, WIEGAND und YPSILANTIS in überzeugender Weise mittels einer großen Zählrohrapparatur nachgewiesen worden⁹. Dabei wurden aber auch kernphotographische Emulsionen exponiert, um darinnen die Zerstrahlung von Antiprotonen aufzusuchen. Derartige Prozesse sind mit den vorher vermuteten Eigenschaften von den mit der Durchmusterung der Photoplatten beschäftigten Forschergruppen in Ber-

⁸ E. GARDENER und C. M. G. LATTES, *Science* 107 (1948) 270.

⁹ O. CHAMBERLAIN, E. SEGRE, C. WIEGAND, TH. YPSILANTIS, *Physic. Rev.* 100 (1955) 947.

keley und Rom beobachtet worden¹⁰. In der kosmischen Strahlung sind bis heute drei derartige Ereignisse gefunden worden, eines von der M.I.T.-Gruppe mit einer WILSON-Kammer¹¹, zwei von Rom¹² und Bern¹³ mit photographischen Emulsionen.

Nach der Entdeckung des Antiprotons besteht kein Grund, an der Existenz des Antineutrons zu zweifeln. Dies kann sich vom Neutron natürlich nicht hinsichtlich der Ladung unterscheiden, wie das bei Proton und Antiproton der Fall ist. Man darf jedoch erwarten, daß das Antineutron – verglichen mit dem Neutron – das umgekehrte magnetische Moment besitzt. Der Nachweis dieses Teilchens, an dem augenblicklich vor allem in Berkeley gearbeitet wird, dürfte recht schwierig sein*.

Neuere Ergebnisse und Probleme

Eine klare Definition des Begriffes «Elementarteilchen» scheint augenblicklich noch nicht möglich zu sein. Man versteht heute darunter nach ganz phänomenologischen Gesichtspunkten einfach alle Teilchen, die leichter sind als das Deuteron. Dieses ist bekanntlich aus einem Proton und einem Neutron zusammengesetzt. Dabei wird aber vorläufig vollkommen offen gelassen, ob sich unter den schweren Mesonen und Hyperonen nicht auch derartige zusammengesetzte Teilchen befinden könnten. Die Möglichkeit, daß mit fortschreitender Forschung noch Hyperonen aufgefunden werden könnten, deren Masse schwerer als die des Deuterons ist, kann durch nichts ausgeschlossen werden.

Man teilt die Elementarteilchen in verschiedene Gruppen ein:

1. Teilchen ohne Ruhmasse.
2. Elektronen und Positronen (*e*).
3. Leichte Mesonen (*L*).
4. Schwere Mesonen (*K*).
5. Nukleonen und Antinukleonen (*N*).
6. Hyperonen (*Y*).

Die ersten drei Gruppen sowie die Nukleonen gehören heute zum «gesicherten Bestand» der Physik, wenn damit auch keineswegs gesagt werden soll, daß wir schon alles von ihnen wüßten. Im Brennpunkt des wissenschaftlichen Interesses stehen jedoch schwere Mesonen, Hyperonen und Antinukleonen. Für die Erforschung ihrer Eigenschaften werden augenblicklich in allen Län-

* Nach Pressemeldungen ist der Nachweis gerade dieser Tage den Physikern in Berkeley geglückt.

¹⁰ O. CHAMBERLAIN, W. W. CHUPP, G. GOLDBERGER, E. SEGRE, C. WIEGAND, E. AMALDI, G. BARONI, C. CASTAGNOLI, C. FRANZINETTI und A. MANFREDINI, *Physic. Rev.* 101 (1956) 909. O. CHAMBERLAIN, W. W. CHUPP, A. G. EKSPONG, G. GOLDBERGER, S. GOLDBERGER, E. J. LOFGREN, E. SEGRE und C. WIEGAND, *Physic. Rev.* 102 (1956) 920.

¹¹ H. S. BRIDGE, H. COURANT, H. DE STAEBLER und B. ROSSI, *Physic. Rev.* 95 (1954) 1101.

¹² E. AMALDI, C. CASTAGNOLI, G. CORTINI, C. FRANZINETTI und A. MANFREDINI, *Nuovo Cimento* 1 (1955) 492.

¹³ M. TEUCHER, H. WINZELER und E. LOHRMANN, *Nuovo Cimento* 3 (1956) 228.

dern ungeheure Summen aufgewendet. Gigantische Beschleunigungsmaschinen sind bereits im Betrieb, größere sind im Bau. Die Arbeiten werden vor allem mit dem Cosmotron und dem Bevatron (Protonensynchrotrons mit einer Endenergie von 3 bzw. 6 GeV) ausgeführt. In Kürze wird eine noch mächtigere Anlage in Rußland in Betrieb genommen, die Protonen von 10 GeV (1 GeV = 10⁹ eV) liefern soll. Von der Größe dieses Apparates kann man sich vielleicht eine Vorstellung machen, wenn man den Durchmesser des Ringmagneten von 60 m überdenkt, der ein Gewicht von 36 000 Tonnen haben wird. Das vom CERN in Genf geplante und im Bau befindliche Protonensynchrotron von 25 GeV dürfte frühestens 1960, das in Brookhaven projektierte für 33 GeV wahrscheinlich zum gleichen Zeitpunkt betriebsbereit sein.

Die erste Frage bei einem neuen Teilchen ist stets: Welches sind seine Eigenschaften? Auf diese Weise sind ja auch alle schweren Mesonen und Hyperonen entdeckt worden. Man fand bei Untersuchungen mit WILSONschen Nebelkammern (neuerdings werden auch sogenannte BUBBLE-Kammern verwendet), bei Expositionen mit kernphotographischen Emulsionen und bei Messungen mit Zählapparaturen (GEIGER-, Proportional-, Szintillations- und ČERENKOV-Zählern) Spuren von Teilchen, die nicht in das bekannte Bild eingeordnet werden konnten. Man mißt dann Ladung und Masse, untersucht, ob sie stabil sind oder radioaktiv nach einer bestimmten Lebensdauer zerfallen, welches ihre Zerfallsprodukte sind usw. Dieser Teil der Forschung ist also mehr beschreibender Natur. In Tab. 1 wurden alle heute bekannten und hinreichend gesicherten Elementarteilchen aufgenommen, ohne jedoch jede einzelne Zahl durch ein Literaturzitat zu belegen, weil diese Bibliographie den Rahmen dieses Berichtes sprengen müßte und weil schon verschiedene Zusammenstellungen existieren¹⁴. In jedem Jahre wird von der Universität von Rochester (N. Y.) eine internationale Konferenz über hochenergetische Kernphysik abgehalten. In den Berichten über ihre Verhandlungen kann man den jährlichen Fortschritt auf dem Gebiet der Elementarteilchenforschung am besten nachlesen¹⁵.

Beim Studium der Tabelle fällt sofort auf, daß alle *K*-Mesonen praktisch die gleiche Masse haben. Die Meßergebnisse lassen heute noch keine Entscheidung der Frage zu, ob dies exakt gültig ist oder ob noch kleine Unterschiede bestehen. Ebenso verwunderlich ist zunächst, daß auch alle Lebensdauern der *K*-Mesonen nur sehr wenig voneinander abweichen. In dieser Hinsicht herrschen bei den Hyperonen ganz ähnliche Verhältnisse.

Ein weiterer Gesichtspunkt der Forschung ist die Frage nach der Erzeugung der neuen Teilchen: Wie und

¹⁴ M. M. SHAPIRO, *Amer. J. Physics* 24 (1956) 196. A. M. SHAPIRO, *Rev. Mod. Physics* 20 (1956) 164.

¹⁵ *Proceedings of the Sixth Annual Rochester Conference, 1956*, Interscience Publishers, Inc., New York 1956.

unter welchen Bedingungen entstehen sie? Zum Schlusse bleibt noch: Was geschieht mit ihnen, wenn sie auf andere Teilchen treffen?

Damit kommen wir von der rein beschreibenden Forschung schon etwas weiter: Wir versuchen die neuen Teilchen in einen größeren Rahmen einzuordnen. Um das Ergebnis vorwegzunehmen: Heute existiert noch keine befriedigende Theorie der Elementarteilchen. Wir verstehen noch nicht, warum es so viele Teilchen gibt und warum sie genau die Eigenschaften besitzen, die wir an ihnen beobachten. Jedoch sind wir durchaus in der Lage, einige wesentliche Probleme zu formulieren, die für die weiteren Untersuchungen wegleitend sind:

Die frühesten Untersuchungen über die «neuen Teilchen» (in der englischen Literatur *strange particles*), worunter schwere Mesonen und Hyperonen zu verstehen sind, brachten gute Kenntnis über das heute als Λ^0 klassifizierte V -Teilchen. Es zerfällt in ein Proton und ein π -Meson und besitzt eine mittlere Lebensdauer von etwa 10^{-10} sec. Es wird in Zusammenstößen hochenergetischer Nukleonen oder π -Mesonen mit anderen Nukleonen erzeugt. Alle diese Teilchen stehen miteinander in «starker» Wechselwirkung. Daher ist es vom theoretischen Standpunkt aus zunächst gar nicht zu verstehen, warum das Λ^0 eine so lange Lebensdauer von 10^{-10} sec besitzt, wo man aus kernphysikalischen Überlegungen

Tab. 1

| Teilchenart | Symbol | Masse m_e | Zerfall | Q-Wert [MeV] | Mittlere Lebensdauer [sec] |
|---------------------------|--|---|---|--|---|
| Lichtquant | γ | 0 | stabil | 0 | ∞ |
| Neutrino | ν | < 0,0005 | stabil | 0 | ∞ |
| Elektron | e^- | 1 | stabil | 0 | ∞ |
| Positron | e^+ | 1 | stabil | 0 | ∞ |
| μ -Mesonen | $\left\{ \begin{array}{l} \mu^- \\ \mu^+ \end{array} \right.$ | $206,7 \pm 0,2$ $206,7 \pm 0,2$ | $e^- + \nu + \nu$ $e^+ + \nu + \nu$ | $105,1 \pm 0,1$ | $(2,22 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$ |
| π -Mesonen | $\left\{ \begin{array}{l} \pi^- \\ \pi^+ \\ \pi^0 \end{array} \right.$ | $272,8 \pm 0,3$ $273,3 \pm 0,2$ $264,3 \pm 0,7$ | $\mu^- + \nu$ $\mu^+ + \nu$ $\gamma + \gamma$ | $33,8 \pm 0,2$ $34,1 \pm 0,15$ $135,0 \pm 0,3$ | $(2,55 \pm 0,19) \cdot 10^{-8}$ $(2,53 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$ $\sim 10^{-15}$ |
| Schwere Mesonen | τ^+ (1) | $966,1 \pm 2$ | $\pi^+ + \pi^+ + \pi^-$ | $75,0 \pm 0,8$ | $(1,27 \pm 0,12) \cdot 10^{-8}$ $\sim 10^{-8}$ |
| | τ^+ ($\equiv K_{\tau^+}$) | 965 ± 7 | $\pi^+ + \pi^0 + \pi^0$ | 84,1 | $(1,17 \pm 0,08) \cdot 10^{-8}$ $\sim 10^{-8}$ |
| | $K_{\mu^+}^+$ | 966 ± 2 | $\mu^+ + \nu$ | 388,0 | $\sim 10^{-8}$ |
| | $K_{\mu^+}^+$ ($\equiv \kappa$) | 964 ± 5 | $\mu^+ + \pi^0 + \nu$ | 253,0 | $\sim 10^{-8}$ |
| | $K_{\tau^+}^+$ | 967 ± 9 | $e^+ + (\pi^0 + \nu)$ | | $\sim 10^{-8}$ |
| | $K_{\pi^+}^+$ ($\equiv \chi$) | 966 ± 2 | $\pi^+ + \pi^0$ | 219,1 | $(1,21 \pm 0,11) \cdot 10^{-8}$ $(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$ |
| | Θ^0 | 965 ± 10 | $\left\{ \begin{array}{l} \pi^+ + \pi^- \\ (\pi^0 + \pi^0) \end{array} \right.$ | 214 ± 5 | $(0,95 \pm 0,36) \cdot 10^{-8}$ |
| Nukleonen | $\left\{ \begin{array}{l} p^+ \\ n \end{array} \right.$ | $1836,12 \pm 0,02$ $1838,65 \pm 0,02$ | stabil $p^+ + e^- + \nu$ | 0 $0,7830 \pm 0,0009$ | ∞ $(1,11 \pm 0,22) \cdot 10^{-3}$ |
| | Antinukleonen | $\left\{ \begin{array}{l} p^- \\ n \end{array} \right.$ (3) | | | |
| Hyperonen | Λ^0 | $2181,5 \pm 2$ | $p^+ + \pi^-$ $(n + \pi^0)$ | $36,9 \pm 1$ | $(3,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-10}$ $(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$ |
| | Σ^- | $\sim 2339 \pm 5$ | $n + \pi^-$ | | $(3,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-11}$ |
| | Σ^+ | $2326,9 \pm 3$ | $p^+ + \pi^0$ $n + \pi^+$ | $115,8 \pm 1$ $109,9 \pm 1$ | $(\sim 10^{-12})$ $\sim 10^{-10}$ |
| | (Σ^0) Ξ^- | 2586 ± 7 | $(\Lambda^0 + \gamma)$ $\Lambda^0 + \pi^-$ | 67 ± 3 | |

(1) Der Zerfall negativer τ -Mesonen ist mit Sicherheit beobachtet worden. Auch von verschiedenen anderen K^- -Mesonen scheinen Zerfälle zu existieren.
 (2) Darunter sind K -Mesonen zu verstehen, die von Atomkernen eingefangen werden.
 (3) Innerhalb von $\pm 2\%$ mit der gewöhnlichen Protonenmasse identisch.

viel eher auf 10^{-23} sec schließen würde. Vor derselben Schwierigkeit stand man später bei allen noch entdeckten neuen Teilchen.

Eine weitere Merkwürdigkeit bestand in der Tatsache, daß die meisten der in der kosmischen Strahlung beobachteten schweren Mesonen positiv geladen waren. Die negativen bilden nur einen kleinen Bruchteil.

Die Schwierigkeit mit der Lebensdauer versuchten 1953 FERMI und FEYNMAN zu umgehen, indem sie das A_0 als ein virtuelles System von einem Proton und einem π -Meson auffaßten und ihm einen sehr hohen Bahndrehimpuls zuordneten. Auf diese Weise läßt sich verstehen, daß der Zerfall langsam abläuft. Da die Erzeugung von Teilchen mit so hohen Bahndrehimpulsen aber beträchtlichen Schwierigkeiten begegnet, stellte PAIS die Hypothese auf, daß die neuen Teilchen immer in Paaren erzeugt werden, die gerade entgegengesetzten Drehimpuls besitzen¹⁶. Die zunächst durch keinerlei experimentelle Evidenz gestützte PAISsche Theorie erhielt durch die ersten Arbeiten des gerade in Betrieb genommenen Cosmotrons eine ungeahnte Bestätigung: Man fand tatsächlich verschiedene Fälle von paarweiser Erzeugung. Dabei stellten sich aber neue Merkwürdigkeiten ein: Nicht alle zwischen den in unserer Tabelle aufgeführten Teilchen möglichen Kombinationen werden in der Natur realisiert. Um diese «Auswahlregeln» zu beschreiben, führte GELL-MANN¹⁷ (und unabhängig von ihm NISHIJIMA¹⁸) eine neue «Quantenzahl» S ein, die vom sogenannten Isotopenspin abgeleitet worden ist. Dieser stellt einen theoretischen Formalismus zur Beschreibung der Ladungsunabhängigkeit der Kernkräfte dar. In Tab.2 haben wir nach GELL-MANN alle Elementarteilchen mit dem zugehörigen S eingetragen. Man teilt nun sämtliche möglichen Prozesse in drei Gruppen ein:

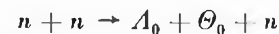
1. starke Wechselwirkungen (z.B. Erzeugung von Mesonen und Hyperonen in Kernzusammenstößen),
2. elektromagnetische Wechselwirkungen (d.h. Prozesse, die nur mit der Emission von Photonen verbunden sind),
3. schwache Wechselwirkungen (z.B. alle Zerfälle von Elementarteilchen).

Bei allen starken Wechselwirkungen, die sich in der für Kerndimensionen charakteristischen Zeit von der Größenordnung 10^{-23} sec abspielen, muß S streng erhalten bleiben. Aus diesem Grunde ist beispielsweise der Prozeß



bisher nicht beobachtet worden, da auf der linken Seite $S = 0$, auf der rechten hingegen -2 stehen würde. Dafür ist aber der Prozeß

¹⁶ A. PAIS, *Physica* 19 (1953) 869.
¹⁷ M. GELL-MANN und A. PAIS, *Proceedings of the 1954 Glasgow Conference on Nuclear and Meson Physics*, Pergamon Press, London 1955.
¹⁸ T. NAKANO und K. NISHIJIMA, *Progr. Theoret. Physics* (Japan) 10 (1953) 581.



möglich und beobachtet worden. Man kann sich jetzt an Hand der Tab.2 sofort überlegen, welche Kombinationen von paarweiser Erzeugung möglich sind, welche nicht.

Tab. 2

| Teilchenfamilie | Symbol | S |
|------------------------|---|---|
| π -Mesonen | π^+, π^0, π^- | 0 |
| Schwere Mesonen . | $\left\{ \begin{array}{l} K^+ \\ \Theta^0 \\ K^0 \\ K^- \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} +1 \\ \\ -1 \end{array} \right\}$ |
| Nukleonen | $\left\{ \begin{array}{l} p^+ \\ n \end{array} \right\}$ | 0 |
| Antinukleonen . . | $\left\{ \begin{array}{l} \bar{p}^- \\ \bar{n} \end{array} \right\}$ | 0 |
| Hyperonen | $\left\{ \begin{array}{l} \Lambda^0 \\ \Sigma^+ \\ \Sigma^0 \\ \Sigma^- \\ \Xi^0 \\ \Xi^- \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} -1 \\ -1 \\ -2 \end{array} \right\}$ |

Dabei ist aber zu bemerken, daß wir in der Tab.2 vorläufig nur vier K -Mesonen aufgeführt haben. Es ist noch nicht klar, ob diese Einteilung schon ausreicht und ob die in Tab.1 eingezeichneten acht verschiedenen K -Mesonen nur verschiedene Modifikationen darstellen. Die beiden neutralen Hyperonen Σ^0 und Ξ^0 sind von GELL-MANN zunächst nur theoretisch gefordert worden; für das Σ^0 gibt es heute schon gewisse Beweise, nicht aber für Ξ^0 . Der Nachweis des letzteren würde sich aber auch experimentell sehr schwierig gestalten. Die strenge Erhaltung für S gilt natürlich nicht nur bei der Produktion von neuen Teilchen, sondern auch bei ihrem Zusammentreffen mit Kernmaterie, beispielsweise beim Kerneinfang von abgebremsten negativen K -Mesonen und Hyperonen. Derartige Vorgänge sind von den negativen π -Mesonen her wohlbekannt. Dort stellt das π -Meson seine Ruhmasse dem einfangenden Atomkern als Anregungsenergie zur Verfügung, und es kommt zu kleinen Kernverdampfungen. Man hätte analog dazu erwartet, daß sich solche Prozesse auch mit negativen K -Mesonen und Hyperonen abspielen sollten. Da jedoch deren Ruhmasse wesentlich größer ist als die der π -Mesonen, hoffte man auf entsprechend energiereichere Kernverdampfungen. Wie man nun aber aus Tab.2 ablesen kann, ist ein bloßer Einfang eines K -Mesons von einem Nukleon mit der Erhaltung von S unverträglich. Daher müssen bei einem solchen Prozeß stets Hyperonen emittiert werden, z. B.



Das Schema der Tab.2 gestattet aber auch sofort, den experimentell gefundenen großen positiven Überschuss der *K*-Mesonen zu verstehen. Die positiven *K*-Mesonen können jederzeit in Nukleon-Nukleon-Zusammenstößen gemeinsam mit einem Hyperon erzeugt werden, nicht aber die negativen *K*-Mesonen. Für diese bleibt nur die Möglichkeit, gemeinsam mit einem positiven *K*-Meson produziert zu werden. Dieser Vorgang ist aus energetischen Gründen jedoch sehr viel unwahrscheinlicher als die paarweise Erzeugung eines positiven *K*-Mesons mit einem Hyperon. Man kann heute noch nicht sagen, daß die experimentellen Befunde das GELL-MANNSche Schema bestätigt haben. Wir kennen aber vorläufig auch keine einzige Tatsache, die ihm widersprechen würde.

Bei den als schwachen Wechselwirkungen klassifizierten Zerfallsprozessen der *K*-Mesonen und Hyperonen wird *S* hingegen nicht erhalten. Man vermutet, daß hierbei eine Auswahlregel von der Art $\Delta S = \pm 1$ gelten wird. Diese Vorgänge können dann in Zeiträumen vor sich gehen, die viel länger als die für Kerndimensionen charakteristische Zeit sind. Das GELL-MANNSche Schema sagt aber noch nichts darüber aus, warum es so viele verschiedene Zerfallsarten von *K*-Mesonen gibt. Wir sind auch nicht sicher, ob alle in Tab.1 eingezeichneten Zerfälle, die zum größten Teile bisher nur für die positiven *K*-Mesonen nachgewiesen worden sind, auch bei den negativen vorkommen. Hier bietet sich also noch ein sehr weites Feld der physikalischen Forschung. Es ist vielleicht überhaupt etwas kühn, das Schema der Tab.2 schon als eine Theorie zu bezeichnen. Es ist viel eher ein Versuch, die beobachtbaren Prozesse zu ordnen, wenn es auch verschiedene Vorgänge richtig vorausgesagt hat. Es stellt aber noch gar keinen Versuch dar, die ungeheure Vielzahl von Teilchen wirklich physikalisch zu

verstehen. Um einen Vergleich mit der Entwicklung der Physik der Atomhülle zu bringen: Wir wissen heute noch nicht, ob dem GELL-MANNSchen Schema schon die Rolle der BALMER-Formel zukommt, die in der Vielfalt der Spektrallinien Ordnung schaffte. Jedenfalls sind wir in der Physik der Elementarteilchen noch lange nicht bei dem Zustand der BOHRSchen Theorie für die Atomhülle angekommen.

Um damit zu dem Ausgangspunkt unserer Betrachtungen im ersten Teil zurückzukommen: Die Kernkräfte sind heute noch nicht verstanden. Wir wissen, daß dafür hauptsächlich die π -Mesonen eine Rolle spielen. Wie weit auch die *K*-Mesonen beteiligt sind, läßt sich noch nicht sagen. Die neu gewonnene Möglichkeit, mit Antinukleonen zu experimentieren, weist sehr viele neue Wege für die Forschung. Es läßt sich nicht sagen, ob dadurch das bisherige Bild noch weiter kompliziert wird oder ob wir vielleicht einer Lösung aller offenen Fragen entgegengeführt werden.

Dieser Bericht wollte über die experimentellen Ergebnisse der Elementarteilchenforschung berichten. Für jemanden, der in der alten Tradition der scharfen Unterteilung von experimenteller und theoretischer Physik aufgewachsen ist, mag das unverständlich sein, weil sehr viel von theoretischen Dingen die Rede war. Es zeigt sich aber gerade in der Physik der Elementarteilchen immer mehr, daß die alte scharfe Teilung überholt ist. Eine rein beschreibende Forschung ist nicht mehr möglich. Wenn man die Erscheinungen nicht versteht, kann man sich auch keine zweckmäßigen Experimente ausdenken. So ist die Forschung auf dem Gebiete der Elementarteilchen ein sehr deutliches Beispiel dafür, daß es eigentlich nur eine Physik gibt, in der man Theorie und Experiment gleich gut beherrschen soll.

Maßnahmen zur Verhütung von Betriebsunfällen

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

«Unfälle geschehen nicht, sie werden verursacht», d. h. ein Unfall ist kein unvorhersehbares und unabwendbares Vorkommnis, man kann ihn durch Aufmerksamkeit in Verbindung mit Sachkenntnis verhüten. Diese beiden Begriffe beschränken sich aber nicht nur auf das Einzelindividuum, sie lassen sich auch auf die Allgemeinheit überlagern. Wenn ein einzelner aus mangelnder Aufmerksamkeit oder in Unkenntnis drohender Gefahren die Möglichkeit der Entstehung eines Unfalles heraufbeschwört, so ist es unzulässig, daß sich weitere Anwesende, die die drohende Gefahr wahrnehmen, durch die Flucht zu retten suchen. Eine solche Flucht ist nicht nur vom ethischen Standpunkt aus betrachtet verwerflich, es ist auch gesetzlich strafbar, einen Gefährdeten

seinem Schicksale zu überlassen (Beispiel: Führerflucht des Automobilisten). Der Unfall kann zudem die Ursache zu weitgehenden Zerstörungen annehmen und die gefährdete Zone kann eine Ausdehnung erreichen, welche auch die Flüchtenden erfaßt.

Die Industrie sucht mit den verschiedensten Mitteln die Ursachen von Unfällen zu verringern. So wird mit Warnungstafeln und -zeichen, mit bildlichen Darstellungen, durch Belehrung usw. auf mögliche gesundheitliche Schädigungen hingewiesen, Schutzrichtungen der verschiedensten Art dienen dazu, die menschliche Gesundheit zu bewahren. All diese Vorkehrungen erweisen sich jedoch als ungenügend, um zu verhüten, daß Unfälle eintreten, deren Entstehung auf Gedankenlosigkeit,

Gleichgültigkeit und häufig auch auf ein bewußtes Spielen mit der Gefahr zurückzuführen ist.

In zahlreichen großen Betrieben sorgen besondere Sicherheitsbeauftragte für die Beseitigung gefährlicher Zustände. Andernorts überträgt man diese Aufgabe den Betriebsmeistern, die «platzgebunden» die Aufsicht führen und über große praktische Erfahrungen verfügen. Man sieht daher häufig Tafeln mit dem Text: «In diesem Raume ist Meister X. Y. für Ordnung und Sicherheit verantwortlich.»

Rauchverbote werden gerne übertreten; man ist daher in feuergefährlichen Betrieben mit Erfolg dazu geschritten, räumlich gesicherte «Raucherlokale» vorzuschicken. Der zugestandene Zeitverlust, den die Abwesenheit der Raucher vom Betriebe verursacht, ist immer noch billiger, als die Unkosten, welche ein Brand verursachen kann, den eine versteckte oder weggeworfene Zigarette auslösen könnte. Immerhin sind solche Refugien im Auge zu behalten, denn sie verleiten gerne dazu, sich von der Arbeit zu drücken.

In einer Diskussionstagung, welche der Leiter des Unfallverhütungsdienstes Winterthur, Herr L. HARTMANN, unlängst nach Zürich einberufen hatte, behandelten Vertreter der verschiedensten industriellen Kreise anderweitige Vorkehren als die bisher erwähnten, die dazu dienen können, die Unfallquoten zu verringern. Die besprochenen Maßnahmen fußten darauf, die Allgemeinheit der Werkstätigen und damit den einzelnen an der Sicherheit im Betriebe zu interessieren. Als ein zweckdienliches Mittel haben sich Wettbewerbe erwiesen. Der Gedanke des Wettkampfes, des anspornenden Leistungsausgleiches und des vollen Kräfteinsatzes für einen Siegespreis haben sich mit Erfolg auch in den Dienst der Unfallverhütung stellen lassen.

Ein deutscher chemischer Großbetrieb, der diese Wettbewerbsidee durchführte, teilte zunächst seine Belegschaft in zwei etwa gleich große Gruppen ein. Siegerin im Wettkampfe wurde diejenige Gruppe, welche innert drei Monaten die geringste Zahl von Fehlschichten aufwies. Eine Uhr am Werkeingang wies mit zwei verschiedenfarbigen Zeigern den Stand der beiden Gruppen auf. Diese Wettbewerbsidee wurde zunächst beifällig aufgenommen, es zeigte sich jedoch, daß die Größe der Gruppen und ungleiche Unfallbedingungen zu gewissen Unzukömmlichkeiten führten. Diese wurden behoben durch die Aufgliederung in mehrere Betriebsabteilungen und Erstreckung der Unfallfreiheit auf den Zeitraum eines Jahres. Die Zuteilung von Plaketten und Anstecknadeln an die Angehörigen der Siegerabteilung sowie eine festliche Ehrung belebten den Wettbewerb. In ähnlicher Weise wie es bei einem schweizerischen Unternehmen durchgeführt wird, wurden schließlich abgestufte Geldprämien an die einzelnen Gruppen ausgerichtet.

In einer mittelgroßen schweizerischen Maschinenfabrik mit angeschlossener Gießerei hatte die Betriebsstatistik erkennen lassen, daß die Zahlen der Unfall-

häufigkeit und der Heilkosten weit über den Durchschnittswerten der Suva lagen. Zur Förderung des Interesses und der Mitarbeit der Belegschaft wurden auch in diesem Betriebe Wettbewerbe eingeführt. Der einzelne Arbeiter, der während einem Jahr keinen Betriebsunfall aufwies, sollte am finanziellen Erfolg einer künftigen Prämienenkung beteiligt werden. Als Betriebsunfall wurde jede gesundheitliche Schädigung betrachtet, die die ärztliche Behandlung beanspruchte, also auch der Bagatellschaden. Neben der Hebung des Abteilungsgestes wurde auch die vermehrte Auswertung der Kenntnisse des einzelnen im Rahmen des allgemeinen Vorschlagswesens auf die Unfallbekämpfung ausgedehnt.

Die Prämieinsparung sollte zur Hälfte der Arbeiterschaft und zur Hälfte der Firma zugute kommen. Diese Berechnung erwies sich finanziell als gerechtfertigt. Die Prämien für ein unfallfreies Jahr wurden pro Arbeiter auf zehn Franken festgesetzt. Man konnte durch diese bescheidene Summe mit Erfolg die Verheimlichung von Unfällen verhüten und mögliche daherige langwierige Heilungsprozesse vermeiden. Die Auszahlung der Unfallfreiheitsprämie hat nebenbei noch die Auswirkung, daß auf diesem Wege die Gelegenheit geboten wird, die Unfallzahlen jedes einzelnen Arbeiters zu überprüfen, den Unfallgründen nachzugehen sowie Versetzungen vorzunehmen zu geeigneteren und damit weniger gefährlichen Arbeiten. Der Prozentsatz der unfallfreien Arbeiter stieg in den vergangenen Jahren von etwa 70% auf über 80% der ganzjährig Beschäftigten an, wobei in einer Periode von fünf Jahren 56% aller während dieser Zeit dauernd beschäftigten Arbeiter keinen Betriebsunfall erlitten.

Als rein äußerliches Zeichen dieses Wettbewerbes wurde in allen Abteilungen an gut sichtbarer Stelle eine Tafel aufgehängt, auf der täglich die Zahl der unfallfreien Tage nachgeführt wurde. Der Wettbewerb zeitigte ausgezeichnete Erfolge, indem die Arbeiter danach trachteten, sich gegenseitig vor möglichen Gesundheitsschädigungen zu bewahren, ohne daß seitens der Geschäftsleitung Maßregeln erforderlich wurden. Die Wirksamkeit einer derartigen gegenseitigen Beaufsichtigung erhellt ein anderweitiges Beispiel, wonach einem Arbeiter, der trotz wiederholter Aufforderung keine Schutzbrille tragen wollte, im Auftrage der Mitarbeiter vom Meister ein Buch in Blindenschrift überreicht wurde. Auf seine erstaunte Frage erhielt er die Antwort: «Wir wollen dich beizeiten vorbereiten, damit du wenigstens lesen kannst, wenn du dein Augenlicht verloren hast!»

Um Zufälligkeiten möglichst auszuschalten, teilte die Schweizer Firma ihre Belegschaft in etwa gleich große Gruppen von zwanzig bis vierzig Mann auf, wobei zudem auf Grund der vorhandenen Unfallstatistik ein Gefährlichkeitsfaktor festgelegt wurde, der sich im Laufe der Jahre revidieren ließ. Die Gutpunkte der einzelnen Gruppen ergaben sich durch Multiplikation der produktiven und unproduktiven Arbeitsstunden mit dem Gefährlichkeitsfaktor, was sich in der Praxis bewährte.

Der Stand der Dinge wurde vierteljährlich berechnet und den Meistern der Abteilungen bekanntgegeben.

Die Leistungsprämien von dreihundert Franken für die beste, zweihundert Franken für die folgende und hundert Franken für die dritte Gruppe, die in Verbindung mit einer kleinen Ansprache des Fabrikdirektors dem jeweiligen ältesten Arbeiter ausgehändigt wurden, dienen in der Regel als Beitrag an die Abteilungsausflüge.

Auch die Prämierung von brauchbaren Vorschlägen für die Unfallverhütung bewährte sich, denn die durchschnittlichen Zeit- und Geldverluste als Folgen von Unfällen erfuhren eine beachtliche Senkung.

Ein anderes Schweizer Unternehmen beginnt den Kampf mit den Unfällen bereits bei den Lehrlingen. Es geht von der Erwägung aus, daß die Jugendlichen aufgeschlossener und aufnahmefähiger als ältere Arbeiter sind. Diese Methode wird auch in den USA mancherorts angewendet und hat gute Resultate ergeben. Die Schweizer Firma gehört der Maschinenbranche an. Die jungen Leute, welche sie beschäftigt, sind daher in der Regel schon zeichnerisch begabt. Sie müssen nun verschiedene Arbeitsgänge in farbigen Zeichnungen wiedergeben, wobei für die Bewertung besonderes Gewicht darauf gelegt wird, daß mögliche Unfallquellen Beachtung finden. Es hat sich gezeigt, daß diese Lehrmethode besser anspricht als das übliche Vorzeigen von fertigen Schaubildern. Der Zeichner muß sich eingehender mit der Darstellung des

Arbeitsganges befassen als dies beim Erklären der Schaubilder der Fall ist. Die persönliche Auffassung prägt sich nachhaltiger ein. Ein solches Lehrprogramm läßt sich zweifellos auch für die Schulung der jungen Laboranten in der chemischen Industrie zweckentsprechend verwenden.

Wirft man noch kurz einen Blick auf Maßnahmen zur Verhütung von Unfällen, die über das Übliche hinaus in den USA gebräuchlich sind, so zeigt sich, daß dort der leitende Gedanke die psychologische Erziehung zum Sicherheitsbewußtsein ist. Die Verantwortlichkeit für die Sicherheit wird zwar dort in vermehrtem Maße auf den Arbeiter überwältigt. Trotzdem beteiligen sich alle Kreise eines Unternehmens an der Verhütung der Unfälle. Werkleiter, Sicherheitsingenieure, Betriebsärzte, Abteilungsvorsteher, Meister und eventuell auch Vertreter der Arbeiterschaft treffen sich in regelmäßigen (wöchentlichen, monatlichen) Zeitabständen, um eingetretene Unfälle und die zu treffenden Gegenmaßnahmen zu besprechen. Vielfach gilt der Grundsatz: «Was man nicht sicher machen kann, sollte überhaupt nicht gemacht werden.» Nach der Devise *Sicherheit, Qualität, Produktion* wird die Gesamtheit eines Unternehmens als verantwortlich betrachtet, wobei durch eine entsprechende Schulung dafür Sorge getragen wird, daß diese drei Punkte in der obigen Reihenfolge Beachtung finden.

KURZE MITTEILUNG

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Beitrag zum qualitativen Zinn-Nachweis

In der Fachliteratur existieren bereits einige Angaben über die Verwendung von Diphenylcarbazon (Benzol-azo-amcisensäurephenylhydrazid) als Reagens auf eine Anzahl Schwermetalle.

Die nachstehend angeführte, jedoch modifizierte Methode ergibt die Möglichkeit, auch das Zinn in großer Verdünnung bequem nachzuweisen. Voraussetzung ist jedoch, daß sich in der schwach sauren Lösung nur Zinn, und zwar in Form des Sn^{2+} -Ions befindet. Andere anwesende Schwermetalle stören die Reaktion.

Erforderliche Reagenzien

- 1 g Diphenylcarbazon ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-N:N-CO-NH-NH-C}_6\text{H}_5$) gelöst in 100 cm^3 Alkohol
- 2 n-Kaliumferricyanid in destilliertem Wasser (separate Lösung).

Ausführung der Reaktion

5 bis 6 ml einer 1 prozentigen schwach salzsauren Lösung von SnCl_2 werden im Reagenzglas so lange tropfenweise mit der

Diphenylcarbazon-Lösung versetzt, bis die Rotfärbung eben noch bestehen bleibt. Darauf fügt man einige Tropfen Kaliumferricyanid-Lösung hinzu und schüttelt kräftig. *Es tritt sofort ein intensiv violetter Niederschlag auf!* Auf diese Weise lassen sich Mengen von 1 mg Zinn je cm^3 mit Sicherheit nachweisen.

Der violette Niederschlag läßt sich mit Äther extrahieren und bleibt nach dem Verdunsten des Äthers als violetter Farbstoff auf dem Uhrglas zurück.

Es sei noch erwähnt, daß auch Metalle der I., II. und III. Gruppe auf obige Reaktion farbige Niederschläge ergeben, die gelb, braun usw. gefärbt sind. Der Niederschlag mit Zinn unterscheidet sich unverkennbar von jenen. Diese Nachweisreaktion wird noch weiter untersucht, und es soll darüber in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Cellulosefabrik Attilsholz AG

vorm. Dr. B. Sieber

Analytisch-chemisches Laboratorium

J. WALDMANN

Eingegangen am 17. August 1956

Herbsttagung

Samstag, den 3. November 1956, in Zug

Thema: Elektronik im Dienste des Chemikers

1. Teil: Hotel «Ochsen», Kolinplatz, Zug

10.15 Uhr: Prof. Dr. E. BALDINGER, Universität Basel: *Transistoren und ihre Anwendung*

11.15 Uhr: Dr. W. BAUMGARTNER, A6F, ETH Zürich: *Photohalbleiter*

2. Teil: Kantine der Firma Landis & Gyr, Zug

14.15 Uhr: PD Dr. E. LÜSCHER, Universität Lausanne: *Elektronische Geräte in chemischen Laboratorien*

15.15 Uhr: Dr. A. STEBLER, Landis & Gyr, Zug: *Meßtechnik bei der Anwendung radioaktiver Isotopen mit Demonstrationen*

Anmeldungen an die Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8, bis spätestens 1. November 1956.

Schweizerischer Chemiker-Verband
Der Vorstand

Chronique Chronik Cronaca

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie. Am 7. September 1956 hielt die Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, unter dem Vorsitz von Herrn Prof. Dr. O. HÖGL, Bern, in Rheinfelden ihre 68. Hauptversammlung ab. An Stelle des zurücktretenden Prof. Dr. O. HÖGL wurde Dr. E. JAAG, Biel, zum neuen Präsidenten gewählt. Die Gesellschaft ernannte Prof. Dr. E. CRASEMANN, Zürich, und Prof. Dr. A. STOLL, Basel, zu Ehrenmitgliedern. Im wissenschaftlichen Teil sprachen Dr. med. A. KELLER, Rheinfelden, über Mineralwasseranalyse und Balneologie und Prof. Dr. O. GÜBELI, Zürich, über die moderne Methodik in der Mineralwasseruntersuchung. Anschließend erfolgten zahlreiche wissenschaftliche Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmittel- und Agrikulturchemie.

Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten. An der Universität Basel hielten die Schweizerischen Färbereifachleute am 9. September 1956 ihre Herbstversammlung ab, die einem Rückblick auf die Entwicklungsgeschichte der chemischen Industrie, der Farbstoffchemie und der Färbekunst gewidmet war (s. Seite 240). Eine Ausstellung zeigte wertvolles Material aus verschiedenen Schweizer Sammlungen, namentlich über die Kunst des Färbens.

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft fand im Rahmen der Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft unter dem Vorsitz von Prof. Dr. A. GUYER (Zürich) im Bernoullianum in Basel statt (ein Bericht erscheint in der Novembernummer der *Chimia*). Die nächste Winterversammlung wurde auf Samstag, den 23. Februar, in Bern angesetzt.

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie. Am 28. September 1956 hielt die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie unter dem Vorsitz von Dr. Dr. h. c. A. WILHELM in Zürich ihre 76. Generalversammlung ab. Dr. WILHELM wurde mit Akklamation als Präsident bestätigt. Dr. H. RINGIER trat nach langjähriger Tätigkeit im Vorstand zurück. In seiner Präsidentschaftsrede gab Dr. WILHELM einen wirtschaftspolitischen Überblick. Den Abschluß der Generalver-

sammlung bildete ein Vortrag von Professor Sir ALEXANDER TODD, FRS, über PERKINS Entdeckung und ihre Folgen. Beide Vorträge erscheinen demnächst in der *Chimia*.

Verein Schweizerischer Zement-, Kalk- und Gipsfabrikanten. Die Genossenschaft der Schweizerischen Zementindustrie, die heute 13 Firmen mit 17 Fabriken umfaßt, konnte ihr 75jähriges Bestehen feiern. An diesem Anlaß führte der Verein einen Pressetag durch, der ins Zentrum der aargauischen Zementindustrie führte. Wie Dr. M. SCHMIDHEINY in seiner Begrüßungsansprache im Bad Schinznach ausführte, erreicht der jährliche Absatz über 2,3 Millionen Tonnen. Ein Rundgang durch eine der großen aargauischen Zementfabriken gab ein eindruckliches Bild von den Anstrengungen, die unternommen wurden, um für Unternehmer wie Verbraucher ein Optimum herauszuwirtschaften.

Symposium über Kondensationskerne. Vom 1. bis 4. Oktober fand in Basel und Locarno das 2. internationale Symposium über Kondensationskerne statt. In rund 30 Vorträgen wurden Fragen der Meßmethodik, der Luftpolektrizität, der Radioaktivität der Luft, der Entstehung der Kondensationskerne aus dem Meerwasser und zahlreiche andere Probleme behandelt.

Prof. Dr. H. Hopff sechzigjährig. Am 19. Oktober 1956 kann Prof. Dr. H. HOPFF, Direktor des Laboratoriums für organisch-chemische Technologie an der ETH (Zürich), seinen 60. Geburtstag feiern. Professor HOPFF wurde im Jahre 1952 als Nachfolger von Professor FIERZ auf den Lehrstuhl für organisch-chemische Technologie an der ETH berufen. Er hat sich durch seine zahlreichen Veröffentlichungen auf dem Gebiete der Kunststoffe einen Namen gemacht.

Dr. A. Ebert 75jährig. Am 10. November 1956 kann unser Mitarbeiter Dr. A. EBERT, Ehrenmitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, bei völliger körperlicher und geistiger Frische seinen 75. Geburtstag feiern. Er war vor dem Zweiten Weltkrieg während langer Jahre Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Bis zum Jahre 1947 war Dr. EBERT Redaktor der Zeitschrift *Schweizer Chemiker und Technik-Industrie*, die durch die *Chimia* abgelöst wurde.

Geophysikalisches Jahr. Die eidgenössischen Räte haben für die Beteiligung der Schweiz am Internationalen Geophysikalischen Jahr 1957/58 einen Beitrag von Fr. 600 000.- bewilligt.

Das Antineutron. An der Universität Kalifornien wurde von vier Physikern, die am größten Atomzertrümmerer der Welt tätig sind, die Entdeckung des Antineutrons bekanntgegeben. Bei der Annäherung des Antineutrons an ein gewöhnliches Neutron vernichten sich die beiden Partikel gegenseitig.

Am 6. Oktober 1956 ist auf dem Friedhof von Muraltolocarno in Gegenwart von Vertretern deutscher und schweizerischer Gesellschaften das von Bildhauer REMO ROSSI geschaffene Grabmal für den 1942 verstorbenen Lehrer und Forscher RICHARD WILSTÄTTER, 1905 bis 1912 Professor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, enthüllt und die Urne mit seiner Asche beigesetzt worden.

† Prof. Dr. F. SODDY verstarb am 22. September 1956 in Brighton (England) im Alter von 79 Jahren. Professor SODDY wurde 1921 für die Entdeckung der Isotopie mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Er hatte sich vor allem durch seine Arbeiten über den radioaktiven Zerfall einen Namen gemacht.

† Prof. Dr. G. MASING, einer der bedeutendsten Forscher auf dem Gebiete der Metallkunde ist am 2. Oktober 1956 im Alter von 71 Jahren in Göttingen verstorben. Er war seit 1938 Direktor des Instituts für Metallkunde an der Universität Göttingen. Besondere Verdienste hatte er sich um die Erforschung des Berylliums und um die Untersuchung der Härtevorgänge bei den Leichtmetallen erworben.

† Prof. Dr. G. MASING, einer der bedeutendsten Forscher auf dem Gebiete der Metallkunde ist am 2. Oktober 1956 im Alter von 71 Jahren in Göttingen verstorben. Er war seit 1938 Direktor des Instituts für Metallkunde an der Universität Göttingen. Besondere Verdienste hatte er sich um die Erforschung des Berylliums und um die Untersuchung der Härtevorgänge bei den Leichtmetallen erworben.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft, 18. Oktober: Prof. Dr. R. HUISGEN (München), Neue Ergebnisse der organischen Stickstoffchemie. – 1. November: Prof. Dr. O. TH. SCHMIDT (Heidelberg), Synthetische Versuche im Rahmen der Konstitutionsaufklärung natürlicher Gerbstoffe. – 15. November: Dr. W. H. STEIN (Rockefeller Institute for Medical Research, New York), Determination of the Structure of Proteins; Studies on Ribonuclease.

Berner Chemische Gesellschaft, 18. Oktober: Dr. P. GRAF (Reaktor AG, Zürich), Vom Uran zum Mendelevium. – 2. November: Dr. M. EIGEN (Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen), Die Kinetik sehr schnell verlaufender Lösungsreaktionen. – 8. November: Dr. W. H. STEIN (Rockefeller Institute for Medical Research, New York), Determination of the Structure of Proteins; Studies on Ribonuclease.

Chemische Gesellschaft Zürich, 31. Oktober: Dr. M. EIGEN (Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen), Die Kinetik sehr schnell verlaufender Lösungsreaktionen. – 14. November: Dr. W. H. STEIN (Rockefeller Institute for

Medical Research, New York), Determination of the Structure of Proteins; Studies on Ribonuclease.

Eighth Annual Symposium on Spectroscopy. Vom 29. April bis 1. Mai 1957 veranstaltet die American Association of Spectrographers in Chicago das Eighth Annual Symposium on Spectroscopy. Zur Teilnahme an dem Anlaß sind Spektrographen aus allen Ländern eingeladen. Auf Wunsch können wissenschaftliche Mitteilungen gemacht werden. Zusammenfassungen von Mitteilungen sind bis zum 1. Januar 1957 zu senden an: T. H. ZINK, H. Cohn & Sons, 4528 W Division St., Chicago 51, Ill., wo auch weitere Informationen erhältlich sind.

Schweizerische Atomzeitschrift. Die Reaktor AG von Würenlingen gibt ein eigenes Reaktorbulletin heraus, das regelmäßig über die Fortschritte der ihr übertragenen Aufgaben berichten wird.

Journal of Applied Radiation and Isotopes. Die Pergamon Press, New York, bringt ab Juli 1956 eine neue Zeitschrift heraus, betitelt *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*. Die Zeitschrift soll die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Anwendung von radioaktiven Isotopen und ihrer Strahlungen fördern helfen.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 14. Juni 1956

H. ISLIKER (Bern), *Die Chemie der Abwehrstoffe im Blut*

Neben den äußeren Membranen sind für die Abwehr von Infektionen des menschlichen Körpers vor allem die folgenden, in drei Gruppen zusammenfassbaren Systeme wichtig: die zelluläre Abwehr (Phagozytose), die humorale Abwehr und schließlich noch kompliziertere Mechanismen.

Die im Blut vorkommenden Abwehrstoffe (humorale Abwehr) umfassen die Antikörper (AK), welche die erworbene Immunität bedingen, und das Properdinsystem, das für die angeborene (natürliche) Immunität verantwortlich ist.

Die AK «neutralisieren» die Antigene (körperfremde, hochmolekulare Substanzen, meist Eiweißstoffe), indem sie mit ihnen Komplexe bilden, die nicht mehr toxisch sind.

Schon früh sind die AK als Eiweiße erkannt worden; sie finden sich am häufigsten, doch nicht ausschließlich (z. B. Reagine, Diphtherie-Antitoxin) in der γ -Globulin-Fraktion, die denn auch als Ausgangsmaterial für ihre Isolierung dient. In reinem Zustand sind sie sehr stabil, im Serum-Verband aber bilden die Antikörper leicht inaktive Komplexe. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften sind bei allen AK ähnlich.

Für die Gewinnung reiner AK sind verschiedene Methoden entwickelt worden. So hat man die Tatsache benutzt, daß Eiweiß mit Metallsalzen fällbar ist; in Gegenwart geringer Metallkonzentrationen ist dieser Vorgang reversibel. Beispielsweise hat man mit Zink die Isoagglutinine (Antikörper des ABO-Blutgruppensystems) quantitativ ausfällen und den Komplex durch Extraktion mit Glykokoll (oder Tartrat) wieder zerlegen können; dabei ist die Trennung des Anti-B-Isoagglutinins in zwei Komponenten verschiedenen Molekulargewichtes gelungen. Die Reinheit der nach dieser Methode hergestellten AK beträgt nur rund 10 %.

Das spezifischste Ausfällungsmittel ist aber das Antigen selbst. Die Niederschläge können mittels Säure (pH 3,2), Erhöhung der Ionenstärke oder am besten durch Zusatz von Haptencen (z. B. Polysacchariden) wieder dissoziiert und die freigesetzten AK dann isoliert werden. Man hat die Antigene auch an Kunstharze adsorbiert und diese Harz-Antigen-Kolonnen verwendet, um AK selektiv aus einem Medium herauszuholen. Mit Erythrozyten-Stromatas beladene Kolonnen hat man ferner dazu benutzt, um Viren zu reinigen: das Virus wird zu 90 % adsorbiert, und nach ungefähr einer Stunde bei 37° erfolgt spontane Elution, da das als Enzym wirkende Virus die Bindung zum Stroma wieder spaltet. Andererseits hat man ge-

funden, daß ein solcher Virus-Stroma-Komplex AK spezifisch adsorbiert. Durch Waschung bei 37° wird der AK-Virus-Komplex von selbst wieder abgelöst; er kann durch Säurebehandlung (pH 3) und mittels Ultrazentrifuge wieder in AK und Virus getrennt werden. Die Säure läßt sich umgehen, indem der AK in der Gegend von pH 6 mit Polymethacrylat allein ausgefällt wird.

Für die von Geburt an vorhandene, nichtspezifische, natürliche Immunität spielt ein hochmolekulares Eiweiß, das Properdin, eine große Rolle. Es wirkt jedoch nur in Gemeinschaft mit Komplement, einem komplexen Serumweiß, und in Gegenwart von Magnesium. Das Properdin wird u. a. von Polysacchariden mit 1,3-Glucosebindungen (z. B. Zymosan) gebunden, und man nimmt an, daß die bakterizide Wirkung frischer Seren durch Anlagerung von Properdin an die Bakterienmembran eingeleitet wird. Durch Injektion gewisser Polysaccharide wird die Synthese des Properdins stimuliert und daher die bakterientötende Wirkung des Blutes gesteigert. Eine signifikante Erhöhung des Properdinspiegels nach Injektion von Lipopolysacchariden wurde auch beim Menschen beobachtet. Bei Bestrahlung, hämorrhagischem Schock und bestimmten Krankheiten (z. B. Tbc, Meningitis, Karzinom) fällt der Properdinspiegel ab.

Das Properdin unterscheidet sich in charakteristischer Art von den AK: Es ist ein natürlicher Serumsbestandteil, es ist viel weniger spezifisch als die AK (d. h. es richtet sich gegen eine Großzahl von Keimen), es ist ein komplexes System mit vielen Kofaktoren, seine Konzentration wird durch einen Reiz innert weniger Stunden gesteigert (während sich die AK erst im Verlaufe von Wochen bilden); es ist also, neben den weißen Blutkörperchen für die erste Phase der Infektionsabwehr verantwortlich; diese wird dann durch die AK ergänzt.

O. STAMM

Perkin-Feier des SVF

Die Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten (SVF) legte ihrer diesjährigen Herbsttagung in Basel die Entwicklungsgeschichte der chemischen Industrie und der Farbstoffchemie seit der PERKINSCHEN Entdeckung sowie einen Rückblick auf die Färbekunst vor dieser Zeit zugrunde.

Über 300 Mitglieder und Gäste aus unserem Lande und den Nachbarstaaten, unter ihnen eine große Zahl von Angehörigen der Sektion Südbaden des Vereins deutscher Färber, fanden sich zu dieser Tagung ein.

Der Präsident der SVF, T. MÜLLER, Wattwil, hieß die Vertreter der Basler Farbenfabriken und weiterer verwandter Industriezweige willkommen. Dr. h. c. A. WILHELM, Delegierter des Verwaltungsrates der Ciba-Aktiengesellschaft, überbrachte die Grüße der fünf Unternehmen der Basler Farbenindustrie. Er wies hin auf die guten Beziehungen zwischen den Herstellern der synthetischen Farbstoffe und deren Verbrauchern, betonend, daß die gemeinschaftlichen Fortschritte zu international anerkannten Spitzenleistungen geführt haben. Die textile Tradition Basels basiert auf der Herstellung der Nitrocellulose durch SCHÖNBEIN vor 110 Jahren. Sie wird gefördert durch die vor acht Jahren erfolgte Eröffnung des Institutes für Farbenchemie an der *Alma mater Basiliensis*.

Nationalrat Dr. N. JAQUET orientierte die Versammlung über «die Voraussetzungen für die Gründung und die Entwicklung der Teerfarbenindustrie in der Schweiz». Drei Ursachen sind maßgebend für die Entwicklung von Industrien: das Standortsproblem, bedingt durch die Rohstofforientierung; das Absatz- und das Arbeitsproblem. Die hochentwickelte Basler Seidenbandindustrie als Konsumentin und die Lage der Stadt am Rhein, der die Abwässer und die arsenhaltigen Rückstände der Fabrikation unschädlich zu machen erlaubte, bildeten die Ausgangspunkte für die Entwicklung unserer Teerfarbenindustrie. Hinzu kam die Möglichkeit vermehrter Arbeitsbeschaffung für die zahlreichen Besitzer landwirtschaftlicher Kleinbetriebe in der Landschaft.

Von entscheidender Bedeutung war das Jahr 1859, in welchem die Firma Alexander Clavel, Basel, von dem Lyoner Hause Renard Frères die Herstellung des von F. VERGUIN «Fuchslein» benannten Farbstoffes Anilinrot übernahm. Wenige Monate später konnten GERBER-KELLER in Mülhausen dasselbe Produkt unter Verwendung von Quecksilbersalzen erzeugen. Da die französische Patentgesetzgebung, welche Produkte statt Verfahren schützte, die Fabrikation und den Verkauf dieses roten Farbstoffes verbot, siedelten sich die Mülhauser Chemiker in Basel an. Sie konnten hier, unbehelligt von Patentschikanen die verschiedenen Farbstoffe herstellen und den Markt beliefern. In der Folge entwickelten sich in Basel mehrere Unternehmen, welche die Grundlage bildeten zu unserer heutigen blühenden Industrie der synthetischen Farben.

«Die Entwicklung der Farbenchemie in den letzten 100 Jahren» schilderte Dr. W. JENNY, Chemiker der Ciba. Seine detaillierten historischen Darlegungen, die von zahlreichen Lichtbildern begleitet waren, zeigten den Werdegang der künstlichen Textilfarbstoffe von der Pikrinsäure und dem PERKINSCHEN «Mauvein» bis zu den zahlreichen heutigen wertvollen Produkten. Der Vortragende wies darauf hin, daß die Herstellung der Farbstoffe, die Ermittlung von deren Eigenschaften und ihrer Konstitution begleitend waren für die Erzeugung von Textilhilfsmitteln und Medikamenten.

«Die Kunst des Färbens vor PERKIN» dokumentierte eine umfangreiche Ausstellung von färberisch geeigneten Produkten, wie Kräuter, Blätter, Früchte, Rinden usw. pflanzlichen Ursprunges ebenso wie solcher tierischer Herkunft. Verbunden mit den ausgestellten Anwendungsbeispielen dieser Färbemittel bildete die Sammlung ein lebendiges Bild zu den Schilderungen von Dr. K. MENZI, Chemiker, Basel. Er wies darauf hin, daß die Kunst des Färbens bereits bei den alten Ägyptern gebräuchlich war, von den Phöniziern (Thyrus), den Byzantinern, Römern und Griechen ausgeübt wurde. Die Entdeckung Amerikas, Westindiens usw. brachte zahlreiche neue Grundstoffe mit färberischen Eigenschaften zur Anwendung. Neben den Farbhölzern war es besonders der Indigo, der allgemeinem Interesse begegnete, und nicht zuletzt ließen sich verschiedene farbstoffliefernde Pflanzen auch unter günstigen Bedingungen in Europa kultivieren, bis sie von den synthetischen Farbstoffen abgelöst wurden.

A. EBERT

Tagung der Kommission für Kühltürme und Eisfabriken des Internationalen Kälte-Institutes

In Basel fand am 7. und 8. September 1956 unter dem Vorsitz ihres Präsidenten, Herrn J. B. VERLOT, Paris, eine Tagung der Kommission «Kühltürme und Eisfabriken» (5. Kommission) des Internationalen Kälte-Institutes statt. Die Sitzungen wurden im Konferenzsaal der SBB abgehalten und waren mit einer Ausstellung elektrischer Regler der Firma Sauter AG, Basel, verbunden. Anwesend waren Kommissionsmitglieder aus Belgien, Deutschland, Frankreich, Holland, Italien, Rußland, Schweiz, Spanien und Ungarn sowie Prof. Dr. J. KUPRIANOFF von der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung in Karlsruhe als Vertreter der 4. Kommission (für die Anwendung der Kälte zur Frischhaltung von Nahrungsmitteln und landwirtschaftlichen Produkten) des Kälte-Institutes. Am Freitagnachmittag wurden mit neuen Einrichtungen versehene Kühlwagen der Interfrigo und die Anlagen der Bahnhof-Kühlhaus-AG besichtigt. Herr Oberingenieur ZEUNDER erklärte die kalorischen Anlagen der Ciba, wobei die Röhren-Eisfabrik, System Vogt-Sulzer, besonderes Interesse fand. Die Kommission befaßte sich auch mit der physiologisch einwandfrei möglichen, aber durch gewisse Vorschriften und Machenschaften diskriminierten Kühltürmlagerung von Schalenweibern. Zur Behebung der unbefriedigenden Situation auf diesem Gebiete formulierte sie eine Eingabe an die CIE in Genf.

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Unfallverhütung in USA. Herausgeber: Rationalisierungs-Kuratorium der deutschen Wirtschaft, Auslandsdienst, Heft 40. 63 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1956. Broschiert DM 7,40. – Das Heft 28 der gleichen Schriftenreihe enthält einen Bericht über den Arbeitsschutz in USA (siehe *Chimia* 9 [1955] 190). Im vorliegenden Heft vermittelt eine deutsche Studiengruppe die Eindrücke, die sie auf einer im Herbst 1953 vorgenommenen Reise in den USA gesammelt hat. Vor allem wird über die Organisation der Unfallverhütung im allgemeinen und in einer Anzahl von besuchten Großbetrieben berichtet. Entsprechend dem bescheidenen Umfang des Bändchens wird wenig auf die technischen Maßnahmen eingetreten. Es zeigt sich aber auch da, daß der einzelne Arbeitnehmer viel mehr mit dem Sicherheitsgedanken vertraut gemacht wird als bei uns. Der Rezensent hält es mit dem Grundsatz der American Cyanamid Company (S. 36): «Was man nicht sicher machen kann, sollte man überhaupt nicht machen.» Ein größerer Abschnitt befaßt sich mit den Brandschäden und der Brandverhütung. Das kleine Bändchen bietet einen interessanten Einblick in die Verhältnisse in den USA.

W. R. BURRI

Petroleum Refining with Chemicals. Von V. A. KALICHEVSKY und K. A. KOBE. XI + 780 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1956. Gebunden hfl. 50,-. – Chemische Methoden der Erdölaufbereitung haben manche Wandlung durchgemacht. Immer neuen Anforderungen der Praxis muß Rechnung getragen werden; die Absatzgebiete weiten sich rasch aus. Zur Verwendung als Energielieferant tritt das neuerschlossene Gebiet der Petrochemie mit besonderen Ansprüchen an Reinheit der Fraktionen. Damit gewinnt das Erdöl für die Versorgung der Chemiewirtschaft mit Rohstoffen steigende Bedeutung, und ein Buch wie das vorliegende wird auf weitreichendes Interesse stoßen. – Zwei anerkannte Spezialisten der Raffination geben hier einen systematischen und umfassenden, wohl-dokumentierten Bericht über die heute gebräuchlichen chemischen Methoden der Aufarbeitung des Rohöls und der Anpassung von Endprodukten an die Bedürfnisse der Praxis. In den beiden ersten Kapiteln sind die Rohöle charakterisiert, ihre Merkmale dargelegt und die zweckmäßigsten Prüfmethoden erläutert. Manche Interpretation und Auswertung von Untersuchungsergebnissen könnte auch anderen Zweigen der chemischen Technologie Anregungen bringen. Beispielsweise sei die Koppelung des mittleren Siedepunktes einer Fraktion mit ihrem spezifischen Gewicht im Korrelationsindex und im Charakterisationsfaktor angeführt. Den stochastischen Abhängigkeiten und korrelativen Verknüpfungen zwischen Siedeverhalten, Viskosität, Refraktion, Dampfdruck usw. sollte man überhaupt mehr Beachtung schenken. Die folgenden fünf Kapitel beschäftigen sich mit speziellen Raffinationsmethoden, wie Behandlung mit Säuren, Alkalien und Adsorbentien, Entschwefelung, selektive, azeotrope und extraktive Destillation sowie Entfernung von Asphalt und Wachsen. Die Qualitätsverbesserung von Treibstoffen und Schmiermitteln durch Zusatz spezifischer Wirkstoffe (*additives*) bildet das Thema der beiden letzten Kapitel. Hier finden auch Chemiker anderer Industriezweige allerhand Anregungen. Greifen wir das Korrosionsproblem heraus! Da sind 229 Patente zitiert, die Rostschutz-zusätze, Hemmstoffe und Passivierungsmittel behandeln. Andere Zusatzstoffe, anhand umfangreicher Dokumentationen geschildert, sind Antioxydantien, Viskositätsregler, grenzflächenaktive Wirkstoffe und Antiklopfmittel. Verbesserungen der Verfahrenstechnik verlangen oft hohe Drucke und Temperaturen, und der Fortschritt ist also gebunden an Schmiermittel, die den extremen Bedingungen durch besondere Wirkstoffe angepaßt sind. – Trotz des gewaltigen Umfangs der Materie ist der Text von musterhafter Prägnanz und Konzentration. Beigefügt sind 16 Tabellen mit physikalischen Konstanten von Petrolderivaten, über 8000 Literaturzitate, mehr als 6000 Patentnummern, Autoren- und Sachverzeichnisse sowie ein Index aller behandelten chemischen Verbindungen. Das Standardwerk ist vom Verlag einwandfrei ausgestattet worden.

A. V. BLOM

Fasern aus synthetischen Polymeren. Herausgegeben von R. HILL, übersetzt und bearbeitet von A. SIPPEL. 570 Seiten. Verlag Berliner Union, Stuttgart 1956. Gebunden DM 88,-. – Der geschmackvoll gebundene und vorzüglich ausgestattete Band stellt eine Übersetzung des bekannten Buches *Fibres From Synthetic Polymers* von R. HILL dar. Da es sich dabei um eine grundlegende Darstellung dieses wichtigen Gebietes handelt, ist das Erscheinen einer deutschen Ausgabe sehr zu begrüßen. Die einzelnen Kapitel des Buches sind jeweils von bekannten Fachleuten geschrieben, so daß die Dar-

stellung durchwegs auf hohem Niveau steht. Nach einer allgemeinen Einführung von R. HILL behandelt das Buch die Kinetik und Energetik der Polymerisationsreaktionen von MELVILLE und EVANS; dann die Herstellung faserbildender Vinylpolymerer von RICHARDS, MORGAN und HARRIS; die Grundlagen der Polykondensation, die Polyamide, Polyester und Polyurethane sowie andere faserbildende Kondensationspolymere von REYNOLDS; Molekulargewichtsbestimmung und -verteilung von HARTLEY; Molekülstruktur, Textur, Schmelz- und Einfrierphänomene von BUNN. Es folgen dann die verschiedenen Spinnverfahren und eine Übersicht über die technisch wichtigen synthetischen Fasern. Das Buch ist sehr klar geschrieben und bringt eine ausgezeichnete Zusammenstellung des behandelten Gebietes. Seine Anschaffung kann jedem, der sich mit dem Gebiet der synthetischen Fasern beschäftigt, wärmstens empfohlen werden.

H. HOFFE

Grundriß der technischen organischen Chemie. Von A. RIECHE. XII + 405 Seiten. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1956. Gebunden DM 18,60. – Im Gegensatz zu den neueren großen Lehr- und Handbüchern der technischen organischen Chemie soll das vorliegende, aus Vorlesungen des Verfassers hervorgegangene Werk ausschließlich ein dem Studierenden dienendes Lehrbuch sein. Der relativ geringe Umfang konnte dadurch eingehalten werden, daß verschiedene Spezialgebiete, so die Technologie der Farbstoffe, Explosivstoffe usw., nicht aufgenommen wurden. Die trotzdem berücksichtigten Arzneimittel stehen daher im Aufbau des Werkes etwas isoliert da. Eine besonders eingehende Darstellung finden die Petrochemie und die Erzeugung der chemischen Grundstoffe und Zwischenprodukte. Ausgehend von der Verarbeitung der Kohle und des Erdöls, finden hauptsächlich die Synthesen mit Kohlenoxyd, Acetylen, Äthylen und anderen Kohlenwasserstoffen eine übersichtliche und dem heutigen Stand entsprechende Darstellung. Ein zweites Hauptkapitel betrifft die Verarbeitung der in Land- und Forstwirtschaft erzeugten Rohstoffe, wie Holz, Zucker, Stärke, Fette und Öle. Schließlich werden die durch chemisch-technische Verarbeitung natürlicher und synthetischer Vorprodukte erzeugten Fertigprodukte, so die künstlichen Fasern, Kunststoffe, Lackrohstoffe und Textilhilfsmittel, behandelt. – Das Werk ist in erster Linie eine spezielle chemische Technologie und verzichtet auf eine zusammenfassende Darstellung der Verfahrenstechnik und des Apparatewesens. Diese Gebiete sind aber trotzdem berücksichtigt, indem die einzelnen Methoden und Apparate jeweils dort beschrieben sind, wo sie für ein Verfahren als typisch erscheinen. Als besonderer Vorteil des Lehrbuches ist die Art der Abbildungen hervorzuheben, die durchwegs als einfache und übersichtliche, nach neueren Grundsätzen angefertigte schematische Zeichnungen ausgeführt sind.

A. BIELER

Neue Wege des chemischen Apparatewesens. 21 Vorträge an der Dechema-Jahrestagung 1955, Frankfurt am Main. Dechema-Monographien Nr. 311-331, Band 26. 420 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1956. Broschiert DM 48,75, für Dechema-Mitglieder DM 39,-. – Die von bedeutenden Persönlichkeiten aus zwölf Ländern an der Dechema-Jahrestagung gehaltenen Plenarvorträge sind in der vorliegenden Monographie nach den Gruppen «Rohstoffversorgung, Energiewirtschaft», «Chemisches Apparatewesen und Verfahrenstechnik» und «Chemische Technologie» geordnet. Ein bemerkenswerter Beitrag von P. GRASSMANN (Zürich) behandelt den «Gleichzeitigen Stoff- und Wärmeaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit in Zweikomponentensystemen». Den Schluß bilden zwei Arbeiten über die historische Entwicklung des Chemie-Ingenieurwesens, welche P. D. ZACHARIAS (Athen) bis zu den Hellenen, 300 Jahre vor Christus, zurückverfolgt, und ein Vortrag von H. MOHLER (Zürich) über seine Erfahrungen bei der «Technischen Hilfe der Vereinten Nationen».

A. BIELER

Advances in Cancer Research, Vol. III. Von E. A. GREENSTEIN und A. HADDOW. VIII + 369 Seiten. Academic Press Inc., New York, 1955. Gebunden \$ 8,50. – Der Einzelne ist heute keineswegs mehr in der Lage, dem Fortschritt der Krebsforschung auf Grund der Spezialliteratur folgen zu können. So ist die Herausgabe der «Advances», welche den neuesten Stand der verschiedenen Ergebnisse durch hervorragende Spezialisten besprechen, ein Bedürfnis. Der vorliegende III. Band ist wieder ein Gemeinschaftswerk von sieben Autoren, die in sechs Aufsätzen Ätiologie, Metabolismus, karzinogene Stoffe und allgemeine Tumorgenese behandeln. – Die statistische Auswertung der Zunahme der Lungentumoren in den letzten fünfzig Jahren (DOLL) zeigt eine fast mathematische Parallelität mit der Zunahme

des Zigarettenkonsums und ein 5- bis 30fach höheres Auftreten dieser Lokalisation bei Zigarettenrauchern als bei Nichtraucher. – Beim Schilddrüsentumor konnte mit Hilfe radioaktiver Stoffe gezeigt werden, daß sich verschiedene Tumorausachen addieren (MONNITS). – Sicher scheint heute schon ein direkter Zusammenhang zwischen der Elektronenkonfiguration eines heterozyklischen Moleküls und seiner Tumoreffektivität (PULLMANN). – Wenn auch, wie sehr gründliche biochemische Untersuchungen gezeigt haben, die Proteinzusammensetzung des Tumorgewebes nicht sicher von der des entsprechenden Normalgewebes verschieden ist, so darf doch mit hoher Wahrscheinlichkeit eine «unspezifischere» Zusammensetzung, also eine teilweise Desorganisation mit Entropiegewinn (RONDONI), angenommen werden. – Karzinogene Stoffe führen über den Blutweg transportiert auch zur Erzeugung von Lungentumoren, und zwar um so wahrscheinlicher, je höher ihre Retention in der Lunge ist (SHIMKIN). – Äußerst interessant erscheint die Feststellung (SMITH), daß Tumoren auch entstehen können bei Transplantation von Geweben, die nur *in vitro* mit karzinogenen Substanzen behandelt worden waren. – Die oxydativen Vorgänge im Tumorgewebe, insbesondere die hohe Glykolyse (WEINHOUSE) können nicht auf Grund geläufiger Vorstellung verstanden werden, sondern sie erfordern die Kenntnis der Faktoren, welche die zellularen Stoffumsätze steuern. Das ist aber offenbar das Zentralproblem der ganzen Biochemie überhaupt, und diesem ist man gerade auf Grund der neuesten Tumorforschung doch merklich näher gekommen. W. MINDER

50 Jahre Linoleum AG Giubiasco. 56 Seiten. Redaktion: H. R. SCHMID, Zürich. Linoleum AG, Giubiasco 1956. – Von den zahlreichen Industriefirmen, die in unseren Tagen Jubiläen feiern können, ist die Linoleum AG Giubiasco eine der jüngeren. Sie darf aber mit Genugtuung auf das Halbjahrhundert ihres Bestehens zurückblicken, hat sie doch in der Schweiz einen neuen Industriezweig eingeführt und zu großer Blüte gebracht. Die zu Beginn dieses Jahrhunderts stark ansteigende Einfuhr von Linoleum in die Schweiz veranlaßte 1906 eine Mailänder Firma zur Errichtung des Werkes in Giubiasco, das indessen in seinen Anfängen und während des Ersten Weltkrieges mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen hatte. Der Übergang an eine schweizerische Gesellschaft im Jahre 1921 und der Zusammenschluß mit einigen ausländischen Firmen bei der Gründung der Continental Linoleum-Union, Zürich, als Holdinggesellschaft im Jahre 1928 begünstigte sehr die weitere Entwicklung des Werkes, dessen Produktion während des Zweiten Weltkrieges und in den Nachkriegsjahren stark erhöht werden konnte. – Die graphisch hervorragend ausgestattete, mit Bildern und Zeichnungen reich geschmückte Festschrift bringt nach dem kurzen geschichtlichen Rückblick Beiträge verschiedener Autoren über Herstellung und Eigenschaften des Linoleums und vor allem seine Anwendung in der neueren Baukunst. Die vielseitigen Möglichkeiten der Verwendung des Linoleums mit seinen zahlreichen modernen Mustern und Farbtönen werden durch treffliche Farbdrucke wirkungsvoll demonstriert. – Mit dem zur Marke gewordenen Namen Giubiasco verbindet sich heute der Begriff der schweizerischen Linoleumindustrie, die durch ihre Forschungstätigkeit und Ausrüstung mit den modernsten technischen Hilfsmitteln auch der weiteren Entwicklung auf diesem Gebiete zuversichtlich entgegensehen darf. A. BIELER

Die Hydrometallurgie des Urans. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge, Neue Folge Nr. 53. Von G. A. FESTER. VII + 64 Seiten. Enke-Verlag, Stuttgart 1956. Broschiert DM 9.40. – Uranverbindungen wurden schon vor mehr als zwei Jahrtausenden für technische Zwecke gebraucht. Der Beginn der Verwendung der verschiedenen Isotopen des metallischen Urans zur Auswertung der Kernenergie liegt dagegen erst rund zwei Jahrzehnte zurück. Für diese neue Aufgabe haben nun Chemie und Industrie der Uranverbindungen eine früher ungeahnte Bedeutung erlangt. Dies gilt nicht nur für die Verarbeitung der Erze bis zu den ersten technisch reinen Verbindungen als Vorstufe des Metalls, sondern ebenso für die «Reaktorchemie», die noch schwierigere Aufarbeitung der während der Kernreaktionen veränderten Ausgangsstoffe. – Die vorliegende Broschüre gibt nun dazu eine geschlossene und kritische Übersicht über die Hydrometallurgie des Urans, also der nicht feuerflüssigen Prozesse. Rund 200 Literaturhinweise ermöglichen dabei ein eingehenderes Studium mancher Verfahren. Entsprechende technologische Beiträge zur Internationalen Konferenz für die friedliche Verwertung der Atomenergie in Genf vom August 1955 sind dabei gleichfalls berücksichtigt. So sind u. a. auch die Extraktion des Urans durch organische Lösungsmittel (wobei allerdings die Chemische Fabrik Uetikon als Einzelperson, Ch. F. Uetikon, aufgeführt wird) und die Urangewinnung aus Carnotit durch Ionenaustausch behandelt. Kurze Bemerkungen über die Radiungewinnung sind abschließend

beigegeben. – Diese Broschüre erscheint gerade zur rechten Zeit; sie wird in den zahlreichen Laboratorien und Betrieben lebhaft begrüßt werden, die sich heute mit Fragen der Gewinnung von Uran und der Verarbeitung von Uranverbindungen beschäftigen. L. PIATTI

Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 1. Band. Von W. HÜCKEL, 8., umgearbeitete Auflage. XVIII + 801 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. Gebunden DM 24.–. – Das seit 26 Jahren bewährte Werk von W. HÜCKEL, dessen 8. Auflage jetzt vorliegt, ist für fortgeschrittenere Chemiestudierende bestimmt, wird aber auch dem Lehrer und dem praktischen Chemiker, der sich für theoretische Probleme der organischen Chemie interessiert, gute Dienste leisten. Voraussetzung für das Verständnis dieses Werkes ist die Kenntnis der organisch-chemischen Grundlagen und deren Systematik, wie sie in jedem guten Lehrbuch dieses Wissenschaftszweiges dargestellt sind. Der erste Band, unterteilt in zwei Bücher, gliedert sich in zehn Kapitel mit folgendem Inhalt: I. Theoretische Grundlagen des Systems; II. Stereochemie; III. Oxoniumverbindungen. Organische Molekül- und Komplexverbindungen; IV. Verbindungen mit abnormer Wertigkeit der Elemente; V. Tautomerie; VI. Innermolekulare Umlagerungen; VII. Sterische Umlagerungen und WALDENsche Umkehrung; VIII. Ungesättigte Verbindungen; IX. Aromatische Verbindungen; X. Verlauf chemischer Reaktionen. Das Buch hat gegenüber der früheren Auflage fast in allen Kapiteln eine wesentliche Erweiterung erfahren, vor allem aber in den Kapiteln über Stereochemie. Die neue Literatur, zum Teil als ergänzende Bemerkungen in zahlreichen Fußnoten, ist weitgehend bis Ende 1954 berücksichtigt worden. Eine klare und übersichtliche Darstellung und die kritische Einstellung des Verfassers machen das Buch zu einer anregenden Lektüre, wobei als besonderer Vorzug die zahlreich angeführten Beispiele aus der Literatur genannt sein soll. Das Werk wird jedem Chemiker, der sich mit der organischen Chemie beschäftigt, eine Fülle von Anregungen bringen. A. GEIGER

Untersuchungen über neue Pigmentfarbstoffe. Forschungsbericht des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 193. Von O. SCHMITZ-DU MONT. 37 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 11.20. – Die Schrift handelt im besonderen über den Zusammenhang von Lichtabsorption und Koordination von Kobalt-Oxyd-Verbindungen. Es wird die Herstellung, röntgenographische Charakterisierung und Lichtabsorption einer Reihe von kobalthaltigen Mischoxyden, vor allem mit Spinellgitter, sowie von Phosphaten untersucht. Die erhaltenen Absorptionsspektren werden auf Grund neuerer von HARTMANN entwickelten Vorstellungen theoretisch gedeutet. Die Arbeit ist für das Verständnis der Farbe fester Kobaltverbindungen von grundsätzlicher Bedeutung. W. FEITKNECHT

The Historical Background of Chemistry. Von H. M. LEICESTER. VIII + 260 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 6.–. – Gegenüber verschiedenen anderen Werken über die Geschichte der Chemie versucht der Verfasser diese mehr an Hand der Entwicklung der Grundsätze als an den Leistungen einzelner Chemiker zu schildern. Er geht dabei von der Ansicht aus, daß die wichtigsten Theorien nicht von einzelnen Männern stammen, sondern das Resultat einer langen Entwicklung sind. Ferner versucht er, statt sich eng auf die Chemie zu begrenzen, ihre Entwicklung mit den allgemeinen Bedingungen und philosophischen Ideen der jeweiligen Zeit in Zusammenhang zu bringen. Es wird zwischen der Geschichte der technologischen und jener der theoretischen Chemie unterschieden, von denen gewöhnlich die eine oder andere im Vordergrund stand, während die Zeiten, da beide zusammen gepflegt wurden, als besonders fruchtbar für die Fortschritte der Chemie gelten. – Gemäß diesen allgemeinen Grundsätzen werden die Anfänge der Chemie in Mesopotamien, Arabien, China und Griechenland behandelt, von welchen Ländern die Kenntnisse im 12. und 13. Jahrhundert nach Westeuropa gelangten. Es folgen die Kapitel über das alchemistische Zeitalter bis zur Entwicklung der Chemie als Wissenschaft seit LAVOISIER und die allmähliche Aufteilung in Spezialgebiete, von denen als neuere die Radioaktivität und Biochemie besonders berücksichtigt sind. Spezielle Betrachtungen gelten der im Laufe des 19. Jahrhunderts vollzogenen Entwicklung der Chemie zum Beruf. Das übersichtlich geschriebene und leicht lesbare Werk enthält auch ausführliche Literaturverzeichnisse. A. BIELER

Färberei- und textilchemische Untersuchungen. Von HEERMANN/AGSTER. Neunte, verbesserte Auflage, bearbeitet von A. AGSTER. VIII + 426 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden DM 36.–. – Die Tatsache, daß das Werk nunmehr in neunter Auflage erscheint, spricht beredt für seine Beliebtheit und Nützlichkeit. Gegenüber der achten Auflage sind ganze Arbeitsgebiete neu hinzugekommen, wie die Komplexometrie, Messungen

des Redoxpotentials, Papierchromatographie, Bestimmung von synthetischen Schlichtemitteln und Appreturen u. n. m. Große Teile des Buches wurden neu bearbeitet und erweitert, so z. B. die Kapitel über Untersuchung des Wassers, Untersuchung von Netz-, Wasch-, Dispergier- und Mattierungsmitteln, Bestimmung von Fremdstoffen auf der Faser, Echtheitsprüfungen, Prüfung von Textilien auf wasserabreißende Eigenschaften, auf Verrottungs- und Fäulnisbeständigkeit usw. Das Werk ist also auf den neusten Stand gebracht. Man kann ihm nur weiteste Verbreitung wünschen.

R. WIZINGER

Etudes sur le gallium en vue de son extraction au cours de la fabrication de l'alumine. Von P. DE LA BRETÈQUE. 149 Seiten. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille 1955. — Im Verlaufe der Tonerde-fabrikation reichert sich das im Bauxit enthaltene Gallium in den Aufschlüssen an. Viele Forscher haben sich für die Abscheidung des Galliums aus diesen Laugen interessiert, und es besteht schon eine ganze Reihe von Verfahren zu dessen Gewinnung. Alle diese Verfahren haben aber den Nachteil, daß sie die Laugen mehr oder weniger verändern und Soda- und Tonerdeverluste bewirken. Der Autor setzte sich zum Ziel, eine Methode zur Gewinnung des Galliums zu finden, ohne die Mutterlaugen zu beeinflussen. — Im Anschluß an die Zusammenstellung einer kompletten Dokumentation über Gallium (ungefähr 1100 bibliographische Angaben in Form eines analytischen Bulletins) berichtet der Autor über seine Versuche, die in erster Linie eine sichere Methode zur Bestimmung des Galliumgehaltes zum Ziele hatten. Darauf beschreibt er den Fortgang seiner Untersuchungen, welche zur Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Galliumgewinnung auf elektrolytischem Wege führten, wobei die behandelten Laugen intakt bleiben. Nach Abklärung des Einflusses der verschiedenen Veränderlichen auf Ausbeute, Temperatur, Stromdichte, Zeit usw. faßt der Autor die wirtschaftlichen Bedingungen zur Durchführung der Galliumgewinnung zusammen. — Diese Abhandlung zeigt die Möglichkeit, das Verfahren in industriellen Maßstäben anzuwenden, wodurch das bis jetzt sehr teure Gallium zu einem günstigeren Preise erhältlich würde. Diese Aussicht bedeutet eine Ermutigung für alle diejenigen, welche an der Anwendung dieses Metalles gearbeitet haben, jedoch meistens durch den allzu hohen Preis abgeschreckt worden sind.

A. IAG

The Chemistry of Phenolic Resins. The Formation, Structure, and Reactions of Phenolic Resins and Related Products. Von R. W. MARTIN. XI + 298 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden S 9.50. — Einleitend wird daran erinnert, daß zunächst nur kristallisierbare Kondensationsprodukte von Phenolen mit Aldehyden (oder Ketonen) den Chemiker zu interessieren vermochten. Erst die Pioniertat BAKELANDS eröffnete der chemischen Technologie das gewaltige Gebiet harzartiger Polymerisate. Neuerdings gewinnen wieder niedermolekulare Verbindungen aus denselben Komponenten Interesse. — Die Vorstufen der Harze, gruppiert in Phenolalkohole bzw. Dihydroxydiphenylalkane, werden ausführlich behandelt. Tabellen mit Schmelzpunkten einer großen Zahl derartiger Zwischenprodukte und zugehörigen Literaturstellen machen das Buch zu einem wertvollen Nachschlagewerk. — Hierauf folgt eine wohldokumentierte Darlegung der vielseitigen Vernetzungsmöglichkeiten im Verlaufe der Harzbildung und der Härtung bei Einstufen- und bei Zweistufenharzen. — Ein Kapitel beschäftigt sich mit den öllösllichen Modifikationen, die in der Lackindustrie eine große Bedeutung erlangt haben. Zu ihnen gesellen sich neuerdings die Epoxyharze aus Dihydroxy-Diphenylalkanen. — Weitere Kapitel bringen allerhand Reaktionsabwandlungen, wie Kondensationen von Phenolen und Aldehyden mit einer dritten Komponente, heterozyklische Derivate, Halogenierungsprodukte, Oxydationen, Reduktionen usw. Die entstehenden Chemikalien finden Anwendung als Emulgatoren, Netz- und Reinigungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Insektizide und Antioxydantien. Bedenken könnten auftauchen, ob überhaupt die Rohmaterialbasis hinreichend breit ist, um dem Phenol immer neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Seitdem die petrochemische Phenolsynthese fabrikationsreif geworden ist, fallen diese Bedenken weg. — Das Schlußkapitel bringt eine interessante Diskussion der Reaktionskinetik, die den Polyadditionen und Kondensationen zugrunde liegt. Funktionale Abhängigkeiten praktisch wichtiger Parameter von bestimmten Strukturveränderungen werden erörtert, die zur Planung von neuen Synthesen wichtig sind. — Das Buch ist mit großer Sachkenntnis geschrieben. Man spürt einen führenden Forscher der Shell Development Co. heraus, die an der Entwicklung des behandelten Gebietes maßgeblich beteiligt ist. Fabrikationsprozesse und Anwendungstechnik von Kunststoffen werden nicht behandelt. Jedem Kapitel ist ein Literaturverzeichnis angefügt. Ein Sachregister ist vorhanden, leider kein Namenregister. Das Buch ist vom Verlage vorzüglich ausgestattet.

A. V. BLOM

75 Jahre Cellulosefabrik Attisholz AG vorm. Dr. B. Sieber, 1881–1956. 138 Seiten. Cellulosefabrik Attisholz AG, 1956. — Zu den zahlreichen in letzter Zeit jubelnden Firmen hat sich auch die *Cellulosefabrik Attisholz AG* vorm. Dr. B. Sieber gesellt. In der gediegen ausgestatteten Festschrift wird einleitend die Geschichte der Gründung und der seither verflorenen 75 Jahre des Unternehmens in prägnanter Weise geschildert. Der Gründer, Dr. BENJAMIN SIEBER, ein HUNSEN-Schüler, war zuerst in der Anilinfarbenindustrie tätig, wandte sich dann aber der Cellulosefabrikation zu, welche er 1881 in einem leerstehenden Fabrikgebäude in Attisholz einrichtete. Er hegte damit die Absicht, die bisher ganz in den Bereich der Papierfabriken fallende Celluloseherstellung zu einer selbständigen Industrie auszubauen, was ihm nach allerlei Schwierigkeiten und dank der Exportmöglichkeiten auch vollauf gelungen ist. Als Verfahren wurde die bereits von MITSCHELIUS ausgearbeitete Sulfitecellulosefabrikation gewählt, obwohl SIEBER umständlicher die ganzen Entwicklungsarbeiten selber durchführen mußte. Der große Aufschwung zum führenden Celluloseunternehmen der Schweiz erfolgte unter seinem Sohn, Dr. h. c. HERMANN SIEBER, der 1908 nach dem Tode des Gründers die Leitung der in eine Aktiengesellschaft umgewandelten Firma übernommen hatte. Auch die beiden Weltkriege vermochten trotz großen Versorgungsschwierigkeiten die ständige Weiterentwicklung und Ausdehnung der Attisholzer Anlagen nicht zu hemmen. — Die Cellulosefabrikation ist mit der chemischen Industrie in mancher Beziehung eng verwandt, und so gliederte Dr. B. SIEBER seinem Unternehmen schon 1895 eine chemische Fabrik an, die nicht nur Nebenprodukte des Celluloseaufschlusses verarbeitet, sondern auch zahlreiche pharmazeutische und andere chemische Produkte herstellte. Dieser Betriebszweig wurde später jedoch wieder aufgegeben, und heute werden als Nebenprodukte, allerdings in bedeutendem Maßstab, nur noch Alkohol und Nährhefe gewonnen. Als chemische Hilfsbetriebe von größerem Umfang sind noch die Sulfidlaugenherstellung und die Chloralkalielektrolyse zu nennen. — Die den Hauptteil der Schrift einnehmenden, von erklärenden Texten begleiteten Abbildungen vermitteln einen Eindruck vom heutigen Umfang der modern eingerichteten Cellulosefabrik und ihrer Hilfsbetriebe. Das Unternehmen ist weiterhin bestrebt, seine Einrichtungen zu vervollkommen, um den steigenden Anforderungen auch in Zukunft gewachsen zu sein.

A. BIJLER

Die Physik der Hochpolymeren, Band IV: Theorie und molekulare Deutung technologischer Eigenschaften von hochpolymeren Werkstoffen. Von H. A. STUART. XX + 667 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Ganzleinen DM 89.-. — Der vorliegende vierte Band der *Physik der Hochpolymeren* ist nicht nur für den Technologen, sondern insbesondere auch für denjenigen, der sich mit der Grundlagenforschung auf dem Gebiete der Hochpolymeren beschäftigt, von besonderer Aktualität. So enthält dieser Band u. a. eine Darlegung der Theorie des viskos-elastischen Verhaltens, das heißt eine Darstellung der Theorie des Relaxationszeit-spektrums hochmolekularer Stoffe und der Methoden zur Bestimmung dieser für das praktische Verhalten der Hochpolymeren so wichtigen Eigenschaft. Das Fehlen einer Wiedergabe des Relaxationszeit-spektrums war vom Referenten bei der Besprechung des dritten Bandes festgestellt worden; diese Lücke ist somit in dem vorliegenden vierten Band, welcher wie angedeutet weit mehr als eine Beschreibung und Diskussion technologischer Spezialitäten bietet, ganz und zwar in ausgezeichneter Weise, geschlossen. Außer der Theorie und Deutung der Relaxationszeitspektren seien hervorgehoben: die Theorie der Kautschukelastizität, die dielektrischen Eigenschaften, die Behandlung der nichtlinearen Deformation von Hochpolymeren und, um einige mehr ins speziell Technologische gehende Kapitel zu erwähnen, die Abschnitte: Bruchspannung und Festigkeit, Rheologie der Faserstoffe, Wirkung von Weichmachern. — Ähnlich wie in den vorangehenden Bänden ist die Bearbeitung der insgesamt zehn Kapitel des Buches an verschiedene Autoren, welche auf den entsprechenden Gebieten gearbeitet haben, verteilt worden. Im Unterschied zu den vorangehenden Bänden ist nach Umfang und Anzahl etwa die Hälfte der Beiträge in englischer Sprache verfaßt worden, so daß eine genügende Kenntnis des Englischen bei der Benützung dieses Bandes vorausgesetzt werden muß. Das gesamte Werk und insbesondere auch dieser letzte Band kann als ausgezeichnete Leistung begrüßt und allen, die sich mit Hochpolymeren theoretisch oder praktisch befassen wollen, nachdrücklich empfohlen werden.

W. KUHN

Versuche zur Biosynthese von Eiweiß aus Kohlenwasserstoff. Von W. HOERBURGER. Forschungsbericht des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 131. 22 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1955. Broschiert DM 6.90. — Die Versuche sollten zeigen, ob die Verhefung von Kohlenwasserstoffen

(höher siedende Nebenprodukte des FISCHER-TROPSCH-Verfahrens) - eventuell unter zeitbedingten Umständen wie während des Krieges - in technischem Maßstab unter den heute bekannten technischen Bedingungen der Hefefabrikation möglich und wirtschaftlich durchführbar wäre. Veröffentlichungen von F. JUST und Mitarbeitern vom Institut für Gärungsgewerbe in Berlin scheinen gewisse Anhaltspunkte in dieser Richtung zu bieten. HOERBURGER kommt aber auf Grund seiner Forschungsergebnisse zum Schluß, daß eine wirtschaftliche technische Verwertung der genannten Kohlenwasserstoffe nicht möglich ist. Die Broschüre enthält detaillierte Angaben über die Versuchsmethodik und eine Diskussion der Ergebnisse.

M. BRENNER

Chemical Applications of Spectroscopy. Von W. WEST. Vol. IX der von A. WEISSBERGER herausgegebenen Reihe «Technique of Organic Chemistry». Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 15.00. - Das Erscheinen eines den Anwendungen der Spektroskopie speziell in der organischen Chemie gewidmeten Bandes der bekannten Reihe von A. WEISSBERGER demonstriert deutlich den Anstieg der praktischen Bedeutung moderner physikalischer Methoden in den letzten Jahren. Weit aus der überwiegenden Teil der in dem Buche referierten oder beschriebenen experimentellen Daten stammt aus den letzten acht Jahren. - Der Band enthält sowohl die theoretischen Grundlagen als auch die praktische Anwendbarkeit der Mikrowellenspektren, Infrarot- und Raman-Spektren und der Elektronenspektren. Das Zusammendrängen dieses weiten Gebietes auf einen Band führt naturgemäß zu einer Reihe von Unzulänglichkeiten. Dies tritt besonders in den Kapiteln über die theoretischen Grundlagen der Schwingungs- und Elektronenspektren zutage. Sie sind nicht elementar gehalten und dürften für einen weiten Kreis unter den organischen Chemikern fast durchwegs schwer verständlich sein. Speziell das Kapitel über die Grundlagen der Infrarot- und Raman-Spektroskopie beruht zu einem beträchtlichen Grad gruppen-theoretische Methoden. - In einem brillant geschriebenen Artikel gibt W. GORDY eine kondensierte Übersicht über die chemischen und physikalisch-chemischen Anwendungsmöglichkeiten der Mikrowellenspektroskopie und - sehr gedrängt - der Elektronen- und Kernresonanzmethoden. Besonders für den theoretisch interessierten Chemiker findet sich hier ein wertvoller Abschnitt über den Zusammenhang mit den modernen Ansichten über chemische Bindung. - Ein sehr wertvolles, fast die Hälfte des Bandes umfassendes Kapitel, beigetragen von den bekannten Spektroskopikern R. N. JONES und C. SANDORFY, behandelt die empirische Korrelation der Infrarot- und Raman-Spektren mit der Struktur organischer Substanzen. In mehr als einer Hinsicht ist dieser Beitrag einzigartig (kritische Diskussion, Übersicht über das experimentelle Material) und ausgezeichnet für die Einführung des Chemikers geeignet. An zahlreichen Beispielen, die die Literatur bis und mit 1954 berücksichtigen, wird die heutige Leistungsfähigkeit dieser modernen Spektroskopie und deren Grenzen demonstriert. - Das Kapitel über Elektronenspektren ist relativ sehr kurz gehalten und konsequent vom Standpunkt der Theorie der chemischen Bindung aus behandelt. Die empirische Korrelation ist nur an einigen typischen Beispielen berücksichtigt, so daß der praktisch interessierte Chemiker wenig direkten Nutzen aus dem Studium ziehen wird. Dasselbe gilt für das Kapitel über Phosphoreszenz- und Fluoreszenzspektren.

H. H. GÜNTIARD

High-Temperature Technology. Herausgegeben von I. E. CAMPBELL. XIV + 526 Seiten. Wiley & Sons, New York 1956. Gebunden \$ 15.00. - Mit der Entwicklung der Gasturbine und des Raketenantriebes sind die Anforderungen an hochtemperaturbeständige Materialien stark gestiegen. Das Auffinden von hierfür geeigneten Stoffen und die Erforschung ihrer Eigenschaften beschäftigen in der Praxis den Metallurgen und Keramiker ebenso sehr wie in der Wissenschaft den Chemiker und Physiker. Das vorliegende, der bestbekanntesten Reihe der «Electrochemical Society Series» angehörende Werk soll einen Überblick über den heutigen Stand und die Probleme der Hochtemperatur-Technologie geben. Wenn auch nicht weniger als 35 Spezialisten aus Industrie und Forschungsinstituten dazu beigetragen haben, sind der systematische Aufbau und die Einheitlichkeit des Werkes durchaus gewahrt geblieben. - Die Hauptteilung richtet sich nach den Gebieten der drei M: Materialien, Methoden und Messungen. Außer den herkömmlichen Metallen und Oxyden werden die Carbide, Boride, Silicide, Nitride und Sulfide behandelt, und schließlich finden die zahlreichen unter dem Sammelbegriff «Cermets» bekannten, aus Metallen und keramischen Stoffen bestehenden Materialien eingehende Berücksichtigung. Die Methoden zur Erzeugung hoher Temperaturen - als solche werden 1500°C und mehr betrachtet - erstrecken sich von den Widerstands-, Induktions- und Lichtbogenöfen bis zu den neueren Spezialkonstruktionen der Sonnenstrahlöfen

und elektronischen Brenner. Das Arbeiten bei diesen hohen Temperaturen setzt die Beherrschung der entsprechenden Meßmethoden voraus. Außer der Pyrometrie sind die Methoden zur Messung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe bei hohen Temperaturen sehr wichtig. Es seien hier unter vielen anderen nur die plastischen Eigenschaften, die Härte, thermische Ausdehnung, thermische und elektrische Leitfähigkeit erwähnt. Ein besonderes Kapitel ist den modernen optischen Methoden der Hochtemperatur-Mikroskopie und der Aufnahme der Beugung von X-Strahlen gewidmet. Die jedem Kapitel beigefügten Literaturverzeichnisse zeigen, daß dem Werk die neuesten Publikationen bis 1955 zugrunde gelegt sind.

A. BIELER

Polymer Processes. Chemical Technology of Plastics, Resins, Rubbers, Adhesives, and Fibers (High Polymers, Vol. X). Herausgeber: C. E. SCHILDKNECHT. XVII + 914 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Gebunden: \$ 19.50. - Das Werk setzt eine Reihe von Monographien auf dem Gebiet der Chemie, Physik und Technologie der Hochpolymeren fort. Es will die Zusammenarbeit von Theorie und Praxis fördern, welche beide, zum Teil aber unabhängig voneinander, in den letzten Jahren gewaltige Fortschritte gemacht haben. Wenn es auch in erster Linie die Polymerisationsprozesse an sich behandelt, so reicht der bearbeitete Stoff doch von den wissenschaftlichen Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus bis zu den praktischen Ergebnissen der Verarbeitung von Kunststoffen und insbesondere von Fasern. Wie bei andern umfangreichen Monographien amerikanischen Ursprungs handelt es sich um ein Gemeinschaftswerk zahlreicher, zum Teil international bekannter Autoren, von denen im vorliegenden Band der Herausgeber selber für mehrere Kapitel zeichnet. - Den Ausführungen über die Polymerisation im Block, in Suspension, Emulsion und Lösung folgen Kapitel über Polyamide und Polyester, Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Cellulose und Cellulosederivate, Epoxydharze und Polysulfide. Die zweite Hälfte des Bandes behandelt die technologischen Probleme der Verarbeitung von Hochpolymeren, so die Stabilisierung, Plastifizierung, Färbung, Vulkanisierung, Vernichtung mit Füll- und Verstärkungsmitteln usw. Auch die Technik der Anwendungen nimmt einen breiten Raum ein und berücksichtigt unter anderem die neueren Bindemittel, die Herstellung von Schaumgummi und Filmen, vor allem aber das Spinnen und Ziehen von Fasern. Zahlreiche Bilder, Diagramme und Tabellen ergänzen den durch Literatur- und Patenzitate belegten Text in anschaulicher Weise.

A. BIELER

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Handbuch der analytischen Chemie.* Herausgegeben von W. FRESENIUS und G. JANDER. 2. Teil: Qualitative Nachweisverfahren, Band IV a β : Elemente der vierten Hauptgruppe II (Germanium-Zinn). Bearbeitet von H. HARALDSEN. XIV + 210 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden DM 46.-, broschiert DM 42.-.
- Anorganische Chemie.* Von W. KLEMM. Sammlung Göschel, Band 37. 9. Auflage. 184 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1956. Broschiert DM 2.40.
- An Introduction to Modern Organic Analysis.* Von S. SIGGA und H. J. STOLTEN. VII + 250 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 4.50.
- Medicinal Chemistry,* Vol. III. Herausgegeben von F. F. BLICKE und R. H. COX. VII + 346 Seiten. Verlag Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 10.50.
- Über eine neue Methode, die Natur und die Bewegung der elektrischen Materie zu erforschen* («Lichtenberg'sche Figuren»). Von G. CH. LICHTENBERG. Nr. 246 von «Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften». 64 Seiten + 6 Tafeln. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. Broschiert DM 6.-.
- Advances in Chemical Engineering,* Vol. I. Herausgegeben von TH. B. DREW und J. W. HOOPEES. X + 448 Seiten. Academic Press Inc., New York 1956. Gebunden \$ 10.-.
- Kunststoffe - Plastics.* 3. Jahrgang. Nr. 1. 118 Seiten. Verlag Vogt-Schild, Solothurn. Abonnement (3 Hefte) Fr. 15.-.
- Magnetochemistry.* 2., vollständig überarbeitete Auflage. Von P. W. SELWOOD. XII + 435 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 11.50.
- Perspectives in Organic Chemistry.* Herausgegeben von A. TODD. X + 527 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 7.50.

Catalytic Reactions. Von V. I. KOMAREWSKY, C. H. RIESZ und F. L. MORRITZ. *Photochemical Reactions.* Von C. R. MASSON, V. BOKKELHEIDE und W. A. NOYES. *Electrolytic Reactions.* Von S. SWANN, 2., vollständig verbesserte und erweiterte Auflage. Band II der «Technique of Organic Chemistry». Herausgegeben von A. WEISSBERGER. IX + 543 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 11.50.

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu gestaltete Auflage. Herausgegeben von W. FOERST. Band 7: *Färberei bis Gastrennung.* XI + 848 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1956. Gebunden DM 108.-.

Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes. Von W. SANDERMANN. XI + 498 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. Gebunden DM 48.-.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques: fabrication, utilisation

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye:

312207 (P 51). Préparation d'un produit-mousse, à partir d'un condensat résineux durcissable, d'un produit engendrant un gaz et d'un agent de durcissement. On emploie comme condensat un condensat de résine éthoxyline renfermant plus d'un groupe époxy par molécule.

314336 (P 51). Formation d'un revêtement. On recouvre la surface à revêtir avec un copolymère constitué pour 5 à 60% d'une cyclo-dioléfine conjuguée, copolymère obtenu par copolymérisation de la dioléfine avec un produit formé par estérification d'une résine éthoxyline provenant d'un diphénol à l'aide d'un acide gras de type déterminé.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

312647 (P 51). Préparation d'un condensat renfermant du cuivre. On condense avec de la formaldéhyde de la dicyanamide, un sel de guanidine et un complexe formé à partir d'un sel de cuivre, de diéthylentriamine et de triéthylentétramine. Produit auxiliaire pour l'industrie textile.

Cineteknik AG, Zurich:

312973 (P 53). Saponification superficielle de feuilles d'acétate de cellulose. On traite les feuilles avec un produit d'addition d'oxyde d'éthylène à un alcoylphénol et de formule: $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-OH$, où R est un reste alcoylphényle de 18 à 20 atomes de carbone et n est un nombre entier compris entre 3 et 19.

The B. F. Goodrich Company, New-York:

312968 (52). Préparation d'un copolymère de cyanure de vinylidène et d'acétate de vinyle. On effectue la polymérisation dans un milieu organique non ionisable ou en masse, le mélange contenant 1 à 90 moles pour-cent de cyanure, de façon à obtenir un polymère à groupes récurrents alternants. Fibres, pellicules.

314650 (52). Préparation d'un copolymère. On copolymérise du cyanure de vinylidène et du 2-chloro-butadiène-1,3 de façon à obtenir un copolymère dans lequel les restes des deux monomères alternent dans le rapport de 1:1. Filaments, pellicules, objets moulés.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

312969 (P 51). Renforcement d'élastomères. On emploie comme charge renforçante de l'acide silicique provenant d'un silicate insoluble dans l'eau, obtenu en traitant ce silicate avec un acide aqueux provoquant la formation de sels solubles à partir des ions métalliques contenus dans le silicate.

Chemische Werke Albert, Wiesbaden:

312970 (P 51). Mélange fournissant une résine par durcissement. Il contient une résine éthoxyline et un alcoolate d'un métal polyvalent comme agent durcissant. Durée de stockage prolongée, pas d'assombrissement de la couleur.

313174 (P 51). Même objet que le brevet précédent. Le mélange contient, comme durcissant, un sel d'un métal au moins bivalent et d'une combinaison susceptible de tautomérie céto-énolique.

313175 (P 51). Stabilisation de résines synthétiques. Des résines obtenues par réaction avec un alcoolate de métal trivalent d'une combinaison susceptible de tautomérie céto-énolique sont stabilisées par adjonction d'une huile siccatrice ou semi-siccatrice.

313568 (P 51). Fabrication de corps pressés perméables à l'air. Une matière de support est imprégnée, en présence d'un solvant, avec une résine de condensation apte à dégager des vapeurs au cours du pressage ultérieur, et le produit imprégné est soumis à une pression de 5 à 25 kg/cm² sous une température élevée.

314924 (P 51). Préparation de mélanges durcissables renfermant des résines phénoliques et des substances agissant sur les propriétés

de durcissement de ces résines. On utilise comme telles substances des composés répondant à la formule MeR_n , où Me est un métal bivalent ou trivalent, R est le reste d'une combinaison susceptible de tautomérie céto-énolique et n est un nombre identique à la valence du métal.

«Micafil» AG, Zurich:

312971 (52). Fabrication d'un mélange durcissable en une matière plastique. On fait réagir un phénol-alcool avec de l'épichlorhydrine de façon à obtenir une combinaison fusible renfermant des groupes époxy, que l'on mélange avec un agent durcissant. Objets moulés, imprégnation, revêtements.

Naamlooze Vennootschap Kunstzijdespinnerij Nyma, Nimègue:

312972 (P 52). Fabrication de polymères de l'acrylonitrile, dans laquelle les monomères sont polymérisés en solution aqueuse, non homogène, en présence d'un catalyseur et en maintenant constante la concentration des monomères. Cette concentration est maintenue constante dans la solution, exempte d'émulsifiant, en brassant cette solution avec une solution du ou des monomères dans un solvant organique, non miscible à l'eau et dans lequel le catalyseur est insoluble.

Röhms & Haas GmbH, Darmstadt:

313173 (P 44). Fabrication d'objets. Un corps en une matière plastique gélifiable dans l'acrylonitrile monomère est imprégné d'acrylonitrile monomère, et celui-ci est polymérisé dans le corps.

Nederlandse Organisatie, La Haye:

313176 (P 51). Fabrication de polyuréées linéaires, par chauffage de produits de réaction du type sels du COS et d'une combinaison renfermant deux groupes amino primaires à liaison aliphatique. Dans un premier stade, on chauffe à une température n'excédant pas 150°C, jusqu'à ce que le SH_2 soit complètement libéré et, dans un second stade, on chauffe au-dessus de 150°C.

Dr. phil. Heinrich Utiger, Zurich:

313383 (52). Préparation d'une poudre de résine synthétique. On dissout le polymérisat dans un solvant organique et le précipite à nouveau, en introduisant la solution dans un liquide ne dissolvant pas le polymérisat et miscible avec le solvant organique.

Società Nazionale Prodotti Chimici, Milan:

313384 (P 52). Fabrication d'étuis tubulaires en matière plastique et en une seule pièce. Une dispersion de résine thermoplastique dans un plastifiant liquide non solvant de la résine et insoluble dans l'eau, est introduite dans un moule, on ferme le moule de façon à refouler la dispersion dans l'espace correspondant à l'objet fini et chauffe le moule pour polymériser la résine.

Dr. Ing. Alexander Winterberg, Haifa:

313774 (P 53). Conservation et emballage d'aliments et autres denrées périssables, cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Un mélange aqueux contenant une résine synthétique et un plastifiant non toxique est déposé autour du produit, de façon à former une enveloppe élastique et imperméable à l'humidité.

N. V. Philips Gloeilampfabrieken, Eindhoven:

313567 (P 50). Fabrication d'une novolaque. On fait réagir du phénol avec du furfural et de l'ammoniaque, en présence d'une substance inorganique, non volatile, à réaction alcaline, agissant comme catalyseur, et de façon que la novolaque contienne plus de 0,7 mole de furfural par mole de phénol.

Wacker-Chemie GmbH, Munich:

313569 (P 52). Polymérisation en suspension du chlorure de vinyle, avec un catalyseur insoluble dans l'eau. On opère dans du méthanol aqueux et en présence d'alcool polyvinylique partiellement acétylé comme agent de dispersion.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

314012 (P 52, 53). Préparation de nouvelles résines organo-siliciques renfermant simultanément des liaisons $-Si-Si-$ et $-Si-O-Si-$. On hydrolyse et condense des dérivés siliciques de formule: $(CH_3)_m-Si_n X_p$, où X est un atome ou reste hydrolysable, n est un nombre supérieur à 1 et m et p sont des nombres reliés l'un à l'autre et à n par l'équation $m + p = 2n + 2$.

Lonza Elektrizitätswerke, Bâle:

314334 (51). Fabrication de corps cellulaires à cellules fermées. Une matière plastique synthétique thermoplastique, en masse présentant une grande surface libre et de nombreux passages pour des gaz, et contenant un moyen favorisant l'absorption d'un gaz, est comprimée en maintenant les qualités ci-dessus, mise dans une moule, dans lequel on introduit un gaz comprimé, chauffée jusqu'à fusion en une masse homogène, refroidie et laissée se dilater.

314921 (51). Fabrication de corps cellulaires à cellules fermées, en matières thermoplastiques, par dissolution d'un gaz dans la masse sous pression, gélification, refroidissement, expansion à l'état chauffé de la masse sortie du moule et contenant un gaz. Le corps cellulaire brut est d'abord soumis à une contre-pression, chauffé sous cette contre-pression de façon qu'il ne puisse pas se dilater puis, après cessation de la contre-pression, laissé se dilater à l'état chauffé.

Siemens-Schuckert-Werke AG, Berlin:

314335 (P 51). Masse de résine synthétique durcissable. On mélange un condensat de résine éthoxylée avec un agent de réticulation et avec un polyester possédant des doubles liaisons susceptibles de polymérisation.

Dr. Wilhelm Scheermesser, Rheinbreitbach:

314649 (P 50). Pulvérisation d'un haut polymère qui forme un gel après dissolution dans un solvant à température élevée et refroidissement. La solution obtenue à température élevée est refroidie jusqu'à formation d'un gel, celui-ci est divisé mécaniquement et le solvant est chassé.

Wolfgang Spindler, Stuttgart-Weilimdorf:

314651 (P 51). Préparation d'une dispersion aqueuse d'un haut polymère organique, insoluble dans l'eau. Le polymère est dispersé dans de l'eau en présence d'une substance organique soluble dans l'eau, liquide à la température ordinaire, bouillant au-dessous de 200°C et non solvant du polymère.

Kodak Société Anonyme, Lausanne:

314652 (52). Préparation de hauts polymères filables en filaments présentant une bonne aptitude à la teinture. On chauffe, en présence d'un catalyseur, un mélange de 60 à 90 % en poids d'acrylonitrile et de 40 à 10 % d'un polymère, séparé de son milieu de polymérisation, d'une amide d'acide carboxylique aliphatique éthylenique contenant de 3 à 5 C dans le radical acide, le polymère final ne contenant pas moins de 10 % d'amide dans la molécule.

Imperial Chemical Industries, Londres:

314653 (P 51). Préparation de polyéthylène fluoré. Un gaz contenant du fluor libre est amené à réagir avec un polyéthylène solide sous forme d'une masse présentant une grande surface par rapport à son volume, ce polyéthylène étant par plusieurs points en bon contact thermique avec un métal inerte vis-à-vis du fluor et de l'acide fluorhydrique sans que cela gêne l'accès du fluor au polymère, et les conditions étant par ailleurs telles qu'il ne se produise ni dégradation, ni combustion ou carbonisation.

Herbert Kurth, Oberursel/Taunus:

314654 (54). Préparation d'un précondensat liquide, soluble dans l'eau. On irradie de la pentaérythrite, un sucre et de la formaldéhyde avec des rayons gamma, acidifie, chauffe pour déclencher la condensation, alcalinise, chauffe à nouveau, acidifie et chauffe encore une fois.

Arthur F. Smith, Webster:

314922 (P 51). Préparation en continu de chlorure de polyvinyle, à partir de chlorure de vinyle liquide non dilué et à l'aide d'un catalyseur. On maintient le chlorure de vinyle à l'ébullition sous reflux, soutire de façon continue une partie du mélange de réaction, en sépare le monomère et ramène celui-ci à la réaction, avec du monomère frais, en veillant à ce que la quantité de monomère dans le mélange réactionnel reste constante.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

314923 (P 51). Fabrication d'un mélange résineux durcissant rapidement à chaud en fournissant des objets pressés clairs. On fait

réagir en présence d'eau de la mélamine et de la formaldéhyde dans le rapport de 1:1,5 à 1:2,5, déshydrate le produit de réaction sous une pression d'au plus 24 cm Hg, ajoute à la résine déshydratée 0,1 à 5 % d'un produit obtenu par mélange d'un acide à constante de dissociation supérieure à $1,0 \times 10^{-5}$ avec une alcoyl-alcoylolamine tertiaire de poids atomique inférieur à 140 dans le rapport acide:amine de 1:0,5 à 1:20, et sèche le mélange, lequel est à l'état divisé au moins à la fin du séchage.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal:

314925 (P 52). Solutions de polycondensats renfermant le groupe $-S-(CH_2)_n-CO-NH-CH(R)-NH-CO-(CH_2)_n-S-$, où R est de l'hydrogène ou un reste d'hydrocarbure et n est un nombre entier. Le solvant est une combinaison renfermant du soufre.

Chimie minérale

Société d'Electro-Chimie, Paris:

313165 (P 52). Catalyseur d'hydrogénation métallique. Il comprend un métal de base à action catalytique auquel est associé au moins un métal promoteur, dont du vanadium. La quantité du ou des métaux promoteurs est de 0,5 à 10 % du poids du métal de base.

Société Anonyme des Manufactures des Glaces, Paris:

313547 (P 52). Fabrication d'acide phosphonitrique concentré. On fait absorber des oxydes d'azote dans de l'acide phosphorique dilué à plus de 20 % d'eau.

Covles Chemical Company, Cleveland:

313995 (P 50, 51). Fabrication d'un silicate de métal alcalin ou alcalino-terreux par réaction entre de la silice et un composé d'un tel métal. On chauffe la partie centrale supérieure d'un lit de matière solide contenu dans un récipient métallique et fournissant, lorsqu'elle est chauffée, une masse fondue de silicate, de façon à former une mare de silicate fondu supportée par la matière solide, mare que l'on alimente en mélange réactionnel, maintient à la température de réaction et dont on soutire du silicate fondu, de la chaleur étant évacuée vers l'extérieur de façon que l'interface entre la matière solide et la mare reste dans une position fixe.

Fritz Frutiger, Merlingen:

313996 (53). Fabrication de sels d'hydrazine. On met du carbonate d'hydrazine en suspension dans un solvant organique et ajoute un acide à la suspension.

Ernst Stettler, Großhöchstetten:

314632 (52). Fabrication d'une substance pour la préparation de produits anti-rouille, d'imprégnation et de nettoyage. Une solution saturée de sulfate de cuivre est additionnée d'un métal dégraissé capable de déplacer le cuivre, le cuivre précipité est purifié, séché, finement moulu et tamisé.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

314908 (P 53). Préparation d'un complexe nouveau du borohydrure de lithium. On mélange du dioxanne anhydre et une solution de borohydrure de lithium dans un éther, pour amener la formation d'un complexe entre le borohydrure et le dioxanne.

Titangesellschaft mbH, Leverkusen:

314909 (P 52). Séparation du fer dans un matériel contenant du titane et de l'oxyde de fer, par chloration sélective. On fait en sorte que le matériel contienne une quantité de combinaisons réductrices du titane suffisante pour fixer tout l'oxygène de l'oxyde de fer, et fait réagir ce matériel avec du chlore gazeux de façon à éliminer le fer sous forme de chlorure ferrique volatil.

Traitement des cuirs et peaux

Böhme Fettchemie GmbH, Düsseldorf:

312725 (P 51). Bain de trempage. Il contient, outre un agent de trempage, au moins deux substances à action antibiotique.

312967 (P 51). Procédé de tannage. On utilise comme matières tannantes des sels solubles d'acides sulfoniques renfermant des restes alcoyle ou cycloalcoyle à au moins trois atomes de carbone.

314648 (P 52). Procédé de tannage à l'aide de précondensats résineux solubles dans l'eau. On introduit dans les peaux ou autres des précondensats résineux solubles et des substances renfermant au moins un reste lipophile.

M. MARMIER

Vue d'ensemble sur la chimie des coenzymes d'oxydo-réduction

Par M. VISCONTINI

Institut de Chimie de l'Université Zurich

I. Introduction

Lorsque, dans ma jeunesse, notre maître d'école voulait faire comprendre ce qu'était la respiration, il ne manquait jamais de comparer le corps humain à une locomobile à vapeur, alors fréquente dans nos campagnes, à qui on fournissait du combustible qu'elle transformait par combustion en CO_2 et énergie. Cette image de l'homme, locomobile vivante brûlant le glucose en CO_2 pour produire de l'énergie, fut longtemps en honneur et peut paraître à première vue séduisante. Pourtant les progrès de la chimie biologique nous ont appris actuellement que l'oxygène de la respiration n'était pas destiné à oxyder le carbone des matières organiques, mais bien l'hydrogène, pour le transformer en eau; le gaz carbonique de la respiration provient de la décarboxylation de certains acides organiques de l'organisme et non de leur combustion.

De nos jours donc, lorsqu'on traite de la respiration, on considère le processus biochimique qui consiste à enlever l'hydrogène des métabolites tout en l'activant, et à le transporter jusqu'à l'oxygène atmosphérique pour former de l'eau. Cette activation, ce transport et cette formation d'eau se font par l'intermédiaire d'enzymes agissant les uns à la suite des autres, d'une manière ordonnée et régulière, à la manière d'une chaîne de montage industrielle, et c'est pourquoi on a pris l'habitude de désigner l'ensemble du processus sous le nom de chaîne respiratoire. Faisant abstraction des cas particuliers qui n'apporteraient aucun élément nouveau à la bonne compréhension de cet exposé, nous dirons qu'un premier enzyme, la déshydrogénase, arrache l'hydrogène du métabolite pour le transmettre à une cytochrome-déshydrase qui le passe à son tour aux cytochromes *b* et *c*, tandis qu'à l'autre extrémité de la chaîne la cytochrome-oxydase ou Atmungsferment de WARNBURG active l'oxygène destiné à former l'eau avec l'hydrogène du métabolite.

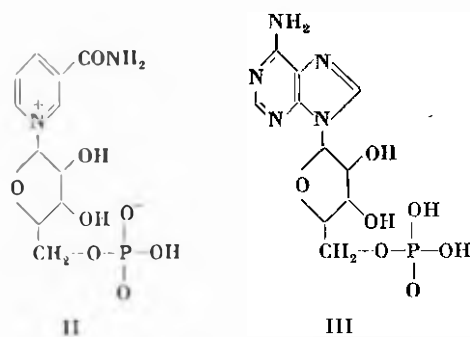
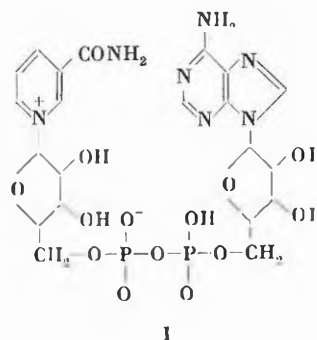
Nous savons actuellement que la plupart des enzymes se compose essentiellement d'une partie protidique, l'apoenzyme, constituant la plus grande partie de la molécule et servant de support au catalyseur, bien souvent de nature vitaminique, désigné sous le nom de coenzyme. Pris séparément, coenzymes et apoenzymes sont dépourvus d'activité fermentative; celle-ci n'apparaît que lorsque ces deux fragments sont réunis pour former le ferment proprement dit ou holoenzyme. Ajoutons encore que le coenzyme peut être lié plus ou moins solidement

à l'apoenzyme selon que la liaison est homéopolaire, complexe ou hétéropolaire. Les ferments de la chaîne respiratoire appartiennent justement à ce genre d'enzymes et en raison de leur importance, leurs coenzymes ont fait l'objet de très nombreux travaux.

II. Codéshydrogénases

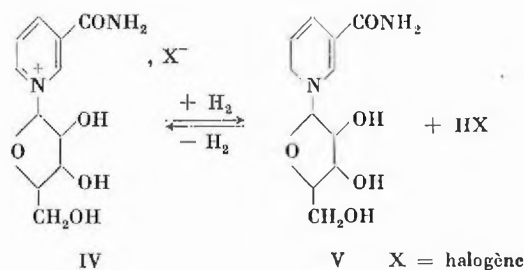
Les déshydrogénases, fort nombreuses et très spécifiques, sont activées par deux coenzymes différents mais chimiquement fort semblables: le diphosphopyridinenucléotide, désigné le plus souvent sous le nom de DPN, et le triphosphopyridinenucléotide ou TPN.

A. DPN. Le DPN (I) est formé par la réunion de deux nucléotides que nous allons étudier avec quelques détails, d'une part l'ester 5'-phosphorique du N¹-D-ribofuranosido-nicotinium-amide (II)¹ et d'autre part l'acide adénylique (III). On sait qu'un aldopentose, le D-furanoribose, a la propriété de former des N-β-glycosides avec



¹ Une nomenclature rationnelle de ces sels quaternaires n'a pas encore été établie. Nous utilisons cette dénomination à la suite d'une discussion avec Mr. le Professeur CHERBULIEZ que nous tenons à remercier pour les suggestions proposées.

certaines bases puriques ou pyrimidiques naturelles; ces glycosides sont désignés sous le nom de nucléosides. C'est ainsi que le nucléoside de l'adénine est l'adénosine. A l'état naturel l'adénosine peut être obtenue phosphorylée, soit sur l'une des deux fonctions alcool secondaire, soit sur la fonction alcool primaire auquel cas l'ester phosphorique porte le nom d'acide adénylique (III). D'autre part, le D-furanoribose peut donner des sels quaternaires IV avec l'amide nicotinique. Ces sels quaternaires sont doués de propriétés chimiques remarquables: ils sont stables en milieu acide, instables en milieu alcalin et se laissent facilement réduire selon l'équation suivante:



Le dérivé dihydrogéné V ainsi obtenu est un véritable N-glycoside, stable en milieu alcalin, mais très sensible aux acides. Cette réduction peut être suivie par la spectrophotométrie. Le spectre U.V. des sels quaternaires des nicotinium-amide (IV) possède un maximum à 270 m μ qui, pendant la réduction, se déplace vers les grandes longueurs d'onde pour se stabiliser vers 340 m μ (fig. 1). D'un autre côté, l'oxydation des produits dihydrogénés V en sels quaternaires IV s'effectue sans difficulté. En définitive le sel de N-D-ribofuranosidonicotinium-amide (IV) et le N-glycoside V constituent en milieu neutre un système oxydo-réducteur naturel par excellence. En solution acide le dérivé dihydrogéné V subit une transformation irréversible qui conduit à des produits de dégradation ne présentant plus d'intérêt biologique et dont les spectres d'absorption finissent par

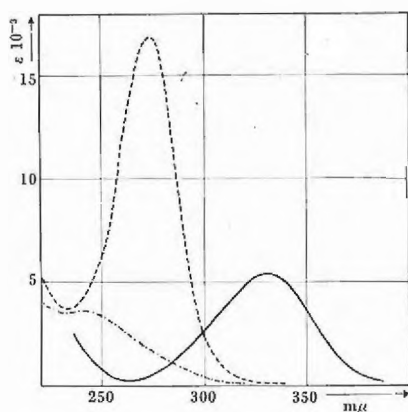
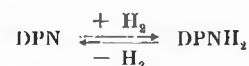


Fig. 1. Spectre du N¹-D-ribofuranosidonicotinium-amide
 — dans l'eau pure
 - - - - - après traitement à pH 3
 ······ après traitement à n-HCl

disparaître après avoir présenté un fort maximum vers 290 m μ (fig. 1).

Nous avons dit qu'une moitié du DPN (I) était justement constituée par le sel quaternaire IV. La liaison entre ce sel quaternaire et l'adénosine, seconde moitié du DPN, se fait par l'intermédiaire d'une molécule d'acide pyrophosphorique dont une fonction acide neutralise l'azote positif du noyau pyridinium. Un simple coup d'œil sur la formule I permet d'en déduire les propriétés chimiques: le DPN est un produit très soluble dans l'eau, insoluble dans les solvants organiques, hydrolysé par les acides minéraux qui en détachent l'adénine et scindent l'acide pyrophosphorique, instable en milieu alcalin en raison de la fonction azote quaternaire.

Le DPN se laisse réduire comme les sels de ribosidonicotinium-amide (IV) en dérivé dihydrogéné généralement désigné par l'abréviation DPNH₂. Le DPNH₂ lui-même peut être réoxydé en DPN selon l'équation:



Ajoutons que les spectres de ces produits représentent la somme des spectres de l'acide adénylique avec son maximum à 260 m μ et de l'ester phosphorique II avec son maximum à 272 m μ sous forme oxydée et 340 m μ sous forme réduite (fig. 2).

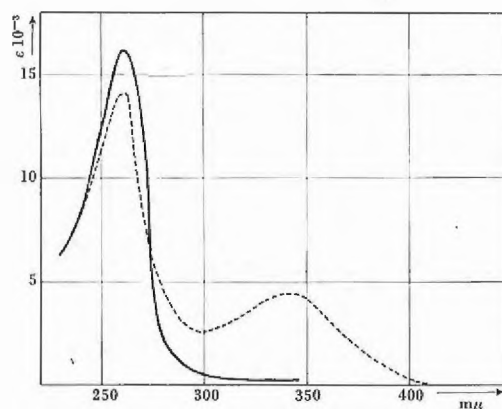
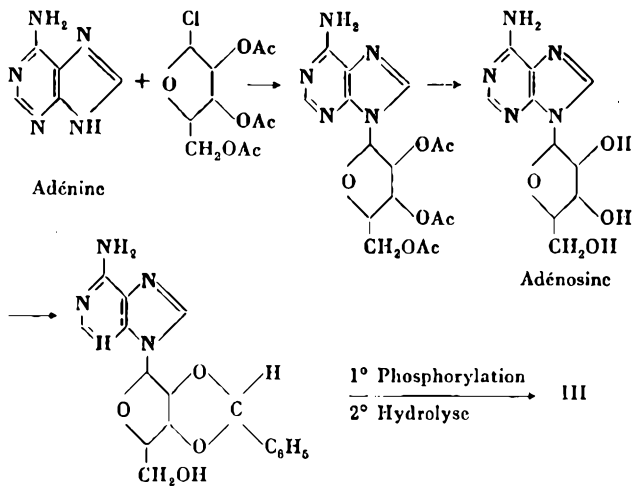


Fig. 2

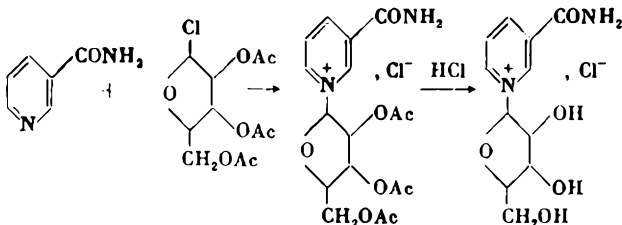
— Spectre du DPN (H₂O)
 - - - - - Spectre du DPNH₂ (H₂O)

La structure du DPN a été établie par l'étude du produit naturel. Bien qu'elle n'ait pas été confirmée par synthèse on peut la considérer comme certaine. Jusqu'à présent, seul l'acide adénylique (III) a pu être synthétisé selon le schéma suivant, qui ne laisse aucun doute sur l'exactitude de la formule²:

² J. DAVOLL, B. LYTGOE et A. R. TODD, *J. Chem. Soc.* 1948, 967; J. DAVOLL et B. A. LOWY, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1650; D. M. BROWN, L. J. HAYNES et A. R. TODD, *J. Chem. Soc.* 1950, 3299.

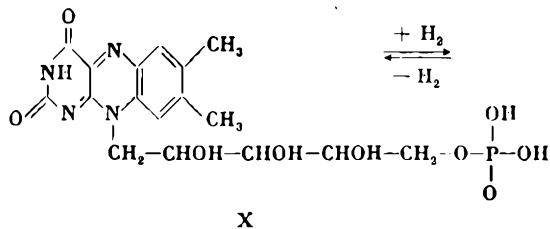


La deuxième moitié II de la molécule de DPN n'a pas encore été obtenue au laboratoire, mais de nombreuses substances modèles ont été synthétisées³. Les propriétés chimiques de ces substances correspondent tellement à celles du DPN qu'on peut tenir sa structure comme définitivement établie. Nous avons récemment décrit un chlorure de N¹-D-ribofuranosido-nicotinium-amide obtenu selon le schéma suivant⁴:



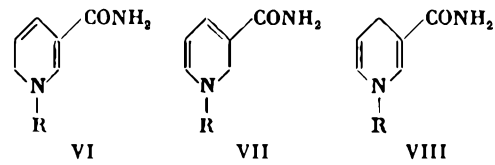
De récents travaux effectués dans nos laboratoires nous ont permis de montrer que ce sel de nicotinium-amide devait appartenir à la série β et correspondre selon toute vraisemblance au nucléoside naturel IV⁵.

Si la constitution du DPN ne fait aucun doute, celle du DPNH₂ prête encore à discussion. En effet, la réduction du noyau pyridinium peut porter sur les deux positions *ortho* (VI et VII) ou *para* (VIII).



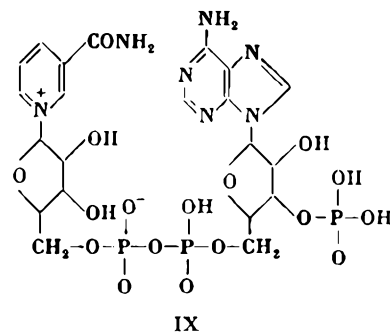
³ P. KARRER, G. SCHWARZENDACH, F. BENZ et U. SOLMSEN, *Helv. Chim. Acta* 19 (1936) 811; P. KARRER, B. H. RINGIER, J. BÜCHI, H. FRITZSCHE et U. SOLMSEN, *Helv. Chim. Acta* 20 (1937) 55.

⁴ M. VISCONTINI, M. MARTI et P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1373; M. VISCONTINI, D. HOCH, M. MARTI et P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 646.



Alors que l'étude de substances modèles conduisait P. KARRER et ses collaborateurs à attribuer au dérivé réduit la structure *o*-dihydrogénée VI ou VII³, plusieurs laboratoires américains travaillant à l'aide d'isotopes ont prétendu que le dérivé réduit était hydrogéné en *para* (VIII)⁶. Nous sommes enclins à adopter le point de vue de P. KARRER en donnant la préférence à la formule *o*-dihydrogénée VI.

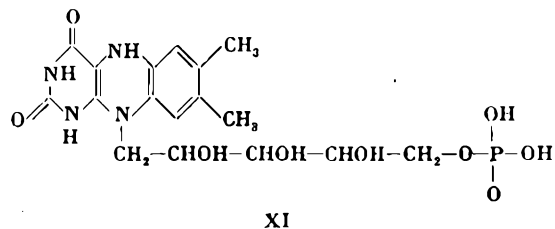
B. TPN. Le TPN est un DPN phosphorylé sur la fonction alcoolique secondaire 3' de l'adénosine (IX).



Toutes les propriétés chimiques et physico-chimiques du DPN se retrouvent dans le TPN. Toutefois, chacun de ces coenzymes agit sur des métabolites différents et dans une chaîne enzymatique d'oxydo-réduction on ne peut remplacer l'un par l'autre.

III. Les coenzymes des cytochrome-réductases

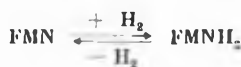
A. Acide riboflavine-5'-phosphorique (ancien ferment jaune de WARBURG). Le coenzyme de l'ancien ferment jaune de WARBURG est l'ester 5'-phosphorique de la riboflavine. On le désigne souvent sous le nom de flavine-monucléotide ou, en abrégé, FMN (X).



⁵ M. VISCONTINI et E. HÜRZELER-JUCKER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1620.

⁶ M. E. PULLMANN, A. SAN PIETRO et S. P. COLOWICK, *J. Biol. Chem.* 206 (1954) 129. G. W. RAFTER et S. P. COLOWICK, *J. Biol. Chem.* 209 (1954) 773. D. MANZERALL et F. H. WESTHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2261. F. A. LOEWUS, B. VENNESLAND et D. L. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3391.

Les propriétés chimiques de ce coenzyme se rapprochent tout particulièrement de celles de la vitamine B₂ dont il dérive. En particulier, il se laisse réduire pour donner un dérivé dihydrogéné XI, ayant perdu sa teinte jaunâtre, qu'on nomme souvent pour cette raison leucodérivé. Ce leucodérivé peut, à son tour, être oxydé pour redonner le coenzyme coloré de départ X. Ici encore la réaction peut s'écrire sous la forme schématique:



En tant qu'ester phosphorique, le FMN forme des sels dont certains, tels le sel d'ammonium, de potassium et de sodium, sont très solubles dans l'eau alors que la vitamine B₂ elle-même ne l'est pas. Son spectre U. V. est semblable à celui de la riboflavine (fig. 3).

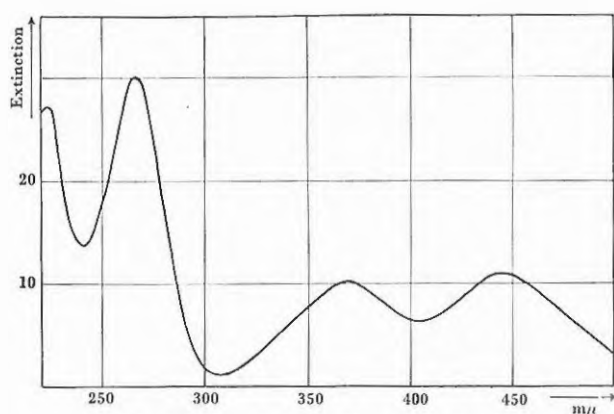


Fig. 3. Spectre de la riboflavine et du FMN

La synthèse de ce coenzyme a fait l'objet de nombreuses recherches. R. KUHN⁷ fut le premier à la tenter, puis TODD⁸, utilisant et améliorant cette technique, a pu obtenir une préparation beaucoup plus pure. Le procédé a été repris par la suite par L. A. FLEXNER et W. G. FARKAS⁹. La meilleure synthèse a pourtant été effectuée dans nos laboratoires où nous avons simplement traité la riboflavine par un mélange d'acides polyphosphoriques dont l'indice de polymérisation ne dépasse pas 7 ou 8¹⁰. Ce procédé a mis actuellement le coenzyme cristallisé à portée de tous les laboratoires et permet l'étude de son mode d'action dans les cellules vivantes.

B. FAD. A côté de l'ancien ferment jaune de WARBURG il existe d'autres enzymes dont le coenzyme renferme une molécule de riboflavine, par exemple le nouveau ferment jaune de WARBURG et une série de ferments réunis sous le nom générique de cytochrome-réductases.

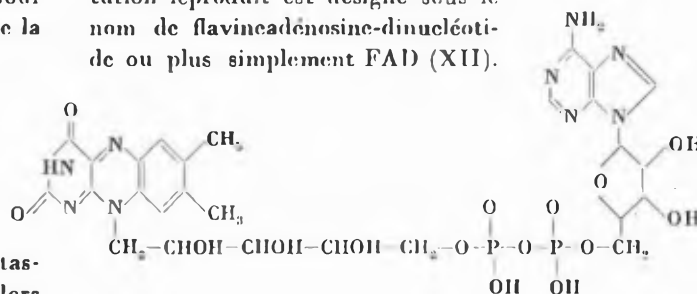
⁷ R. KUHN, H. RUDY et F. WEYGAND, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 69 (1936) 1543; R. KUHN et H. RUDY, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 69 (1936) 1974.

⁸ H. S. FORREST et A. R. TODD, *J. Chem. Soc.* 1950, 3295.

⁹ *Chem. Eng. News* 29 (1951) 3947.

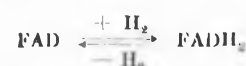
¹⁰ M. VISCONTINI, C. ENNÖTHNER et P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 457. H. ROUX, E. THILD, H. GRUNZE et M. VISCONTINI, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 15.

Le coenzyme commun de ces ferments est formé par la condensation du FMN et de l'acide adénylique avec élimination d'une molécule d'eau entre les deux esters phosphoriques et formation d'un pont pyrophosphorique entre la riboflavine et l'adénosine. En raison de sa constitution le produit est désigné sous le nom de flavinacétyl-dinucléotide ou plus simplement FAD (XII).



XII

Bien entendu, le FAD possède les propriétés chimiques du FMN avec ses possibilités d'oxydo-réduction qu'on représente par l'équation:



Le spectre du FAD est la somme des spectres du FMN et de l'acide adénylique. Une fois oxydé, les deux bandes situées dans le domaine visible disparaissent et on obtient là encore un leucodérivé (fig. 4).

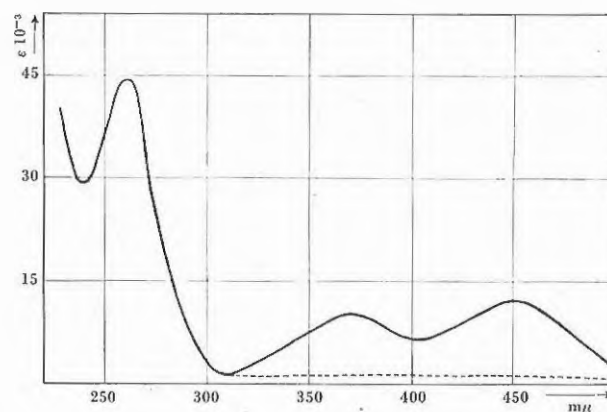


Fig. 4

— Spectre du FAD d'après E. DIMANT, D. R. SANADI et F. M. HUENNEKENS, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5440
 - - - - - Spectre du FADH₂

Pour synthétiser le FAD, on peut faire réagir le FMN sur le 2',3'-isopropylidène-adénosine-5'-benzyl-phosphochloridate¹¹ ou encore le FMN avec l'acide adénylique en présence de carbodiimine¹². Dans les deux cas les rendements sont très mauvais, mais le FAD se retrouve parmi les produits de condensation et on peut considérer sa structure comme définitivement établie.

¹¹ S. M. H. CHRISTIE, G. W. KENNER et A. R. TODD, *J. Chem. Soc.* 1954, 46.

¹² F. M. HUENNEKENS et G. L. KILGOUR, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6716.

HCN pour donner un complexe caractéristique de cette classe de produits, et très stable. Les bases organiques s'associent aussi avec le noyau métallique des porphyrines. Avec l'hème et les porphyrines ferreuses on obtient l'hémochromogène XX, avec l'hémine et les porphyrines ferriques on obtient la parahématine XXII après passage par l'hématine XXI comme produit intermédiaire.

Tous les produits dont nous venons de parler possèdent des spectres caractéristiques. L'hème, ou son complexe avec l'oxyde de carbone, présente un bande principale d'absorption vers 420 m μ et des maxima secondaires vers 540 et 570 m μ (fig. 5). Ces bandes sont dé-

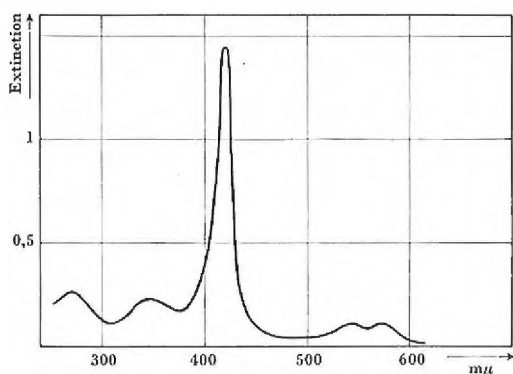


Fig. 5. Spectre du complexe CO-hémoglobine d'après O. WARBURG, *Angew. Chem.* 45 (1932) 1

signées sous le nom de α , β et γ . La région des 400 m μ , renfermant les bandes γ , est appelée région de Soret, celle des 550-600 m μ , renfermant les bandes α et β , région de STOKES. Fait intéressant à signaler, les bandes de STOKES se déplacent et s'estompent si on oxyde les porphyrines ferreuses en porphyrines ferriques.

Si maintenant nous examinons le spectre obtenu par la lumière traversant une culture de levures vivantes ou le corps translucide d'un insecte, nous aurons la surprise d'obtenir un spectre assez proche de celui des ferroporphyrines avec une bande importante dans la région de Soret et plusieurs bandes secondaires dans le domaine

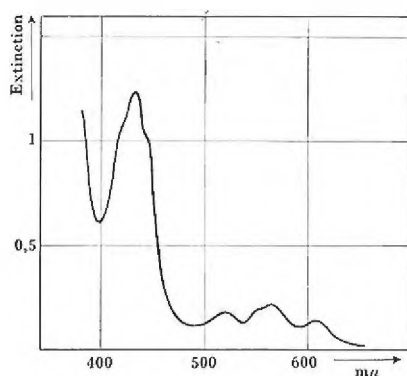


Fig. 6. Spectre du système transporteur d'électrons: cytochromes a , b , c et cytochrome-oxydase d'après E. G. BALL, C. F. STRITTMATTER et O. COOPER, *J. Biol. Chem.* 193 (1951) 635

de STOKES (fig. 6). Comme dans le cas de l'hème, la netteté des bandes de STOKES s'estompe si on oxyde les tissus et réapparaît si on les réduit. Sans entrer dans les détails, nous pouvons indiquer qu'il y a là un mélange de spectres des cytochromes a , b , c et du ferment respiratoire (Atmungsferment) ou cytochrome-oxydase.

De tous ces ferments le cytochrome c et la cytochrome-oxydase ont été les mieux étudiés; ce sont les seuls que nous traiterons dans cet exposé car, bien qu'assez rudimentaire, la chimie des coenzymes de ces deux ferments est mieux connue que celle des cytochromes a et b , à peu près inexistante.

Tout d'abord il nous faut faire une différence nette entre les coenzymes étudiés jusqu'ici et les coenzymes que nous allons traiter maintenant. Dans les déshydrogénases, cytochrome-réductases et autres, le coenzyme n'est pas lié fermement à l'apoenzyme et on peut l'en séparer par des méthodes douces sans dégrader ni l'un ni l'autre des deux constituants de l'enzyme. Les cytochromes et le ferment respiratoire se comportent autrement, tout comme l'hémoglobine. Là, le coenzyme n'est libéré que sous l'action de réactifs assez forts, tels une solution acétique d'un hydracide (HCl ou HBr), une solution basique, etc. Il semble dans ce cas que le pigment porphyrine est lié à la partie protidique du ferment par des valences chimiques homéopolaire. Il est alors préférable d'utiliser le terme groupement prosthétique plutôt que coenzyme pour désigner la fraction de la molécule douée d'activité catalytique.

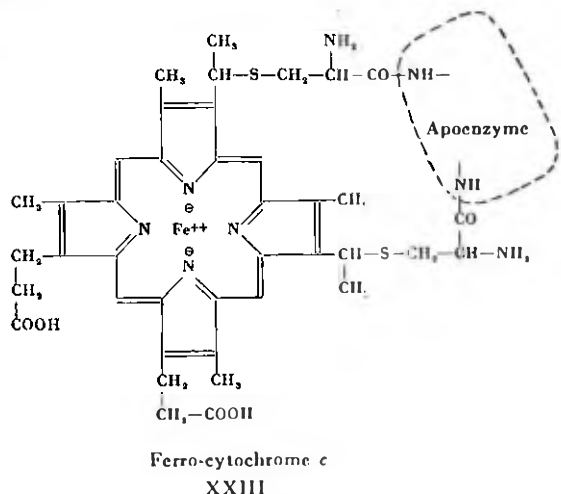
A. Cytochrome c. Le cytochrome c est de tous les cytochromes celui qui se laisse le plus facilement isoler. Il se présente sous forme d'une protéine rouge, un peu plus pâle que l'hémoglobine, difficilement soluble dans l'eau où il donne des suspensions colloïdales.

Lorsqu'on hydrolyse brutalement le cytochrome c en milieu acide, on en détache une hématoporphyrine isomère de l'hématoporphyrine sanguine XVII, mais douée de pouvoir rotatoire. La pyrolyse de ces deux porphyrines conduit à la même protoporphyrine XVI ce qui démontre l'identité de leur structure¹³. Si au contraire on soumet le cytochrome c à une hydrolyse acide douce, on obtient une porphyrine optiquement active renfermant 2 molécules de cystéine; une hydrolyse pepsique ou trypsique conduit à une porphyrine reliée à deux chaînes polypeptiques par 2 molécules de cystéine¹⁴. Il ne fait aucun doute que la porphyrine est liée à la molécule protidique du cytochrome c par l'intermédiaire de ces deux chaînes peptidiques (XXIII). On admet que les deux molécules de cystéine saturer les 2 doubles liaisons vinyliques de la protoporphyrine XVI pour donner naissance à une sorte d'hématoporphyrine possédant deux carbones asymétriques. On comprend alors que l'hydrolyse acide du cytochrome XXIII puisse libérer une hématoporphyrine dotée de 2 fonctions alcool se-

¹³ K.-G. PAUL, *Acta Chem. Scand.* 5 (1951) 389.

¹⁴ H. TUPPY et G. BODO, *Mh. Chem.* 85 (1954) 1024; S. PALEUR, A. EHRENBERG et H. TUPPY, *Acta Chem. Scand.* 9 (1955) 365.

conculaire asymétriques et possédant un pouvoir rotatoire.



Le spectre du cytochrome c réduit (fig. 7) indique que le ferment renferme un noyau ferreux comme l'hémoglobine. Effectivement on peut mettre le fer en évidence dans le cytochrome c, tout comme dans les autres ferments qui l'accompagnent dans les cellules: cytochromes a et b, cytochrome-oxydase.

Le cytochrome à fer divalent est désigné sous le nom de ferro-cytochrome. Contrairement à l'hémoglobine il ne donne de complexe ni avec CO ni avec O₂. On ne peut oxyder le ferrocyclochrome c au contact de l'oxygène de l'air. Seuls certains substrats, capables d'enlever un électron du noyau ferreux, l'oxydent en ferri-cytochrome c. Là encore on ne connaît pas de complexe du ferri-cytochrome c avec HCN. Il semble que la liaison chimique porphyrine-apoenzyme produise une telle imbrication du groupement prosthétique dans la molécule protidique que les noyaux ferreux ou ferriques s'en trouvent complètement protégés.

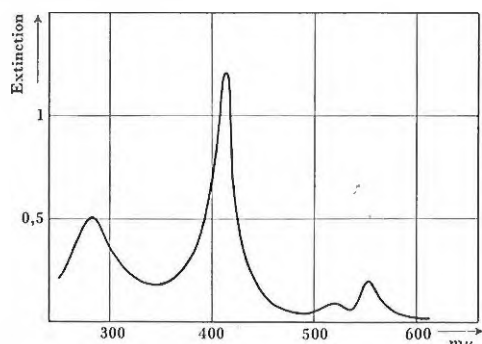
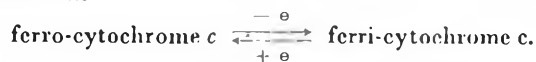


Fig. 7. Spectre du cytochrome c d'après H. THEORELL et A. AKESON, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 1812

La réduction chimique du ferri-cytochrome c en ferro-cytochrome est assez aisée. Nous sommes donc en présence d'un nouveau système naturel oxydo-réducteur mettant en jeu un déplacement d'électron qu'on schématise ainsi



B. Cytochrome-oxydase (ferment respiratoire). Nous savons peu de chose sur le groupement prosthétique du ferment respiratoire et les quelques notions que nous possédons, sont surtout dues aux travaux de WARBURG sur ce sujet. Si on traite à l'obscurité une suspension de cellules vivantes, dépourvues d'hémoglobine, par du CO, on constate que la respiration des cellules est inhibée. Si on éclaire cette suspension inhibée par de la lumière monochromatique, la respiration se rétablit plus ou moins fortement selon la longueur d'onde de la lumière

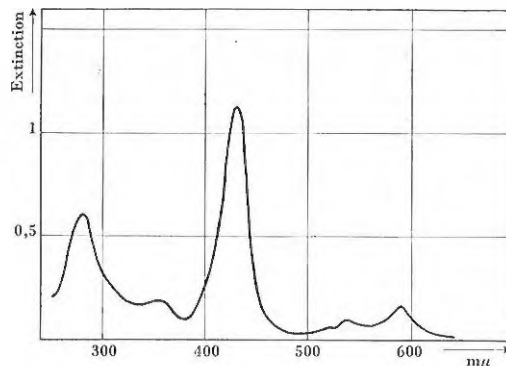
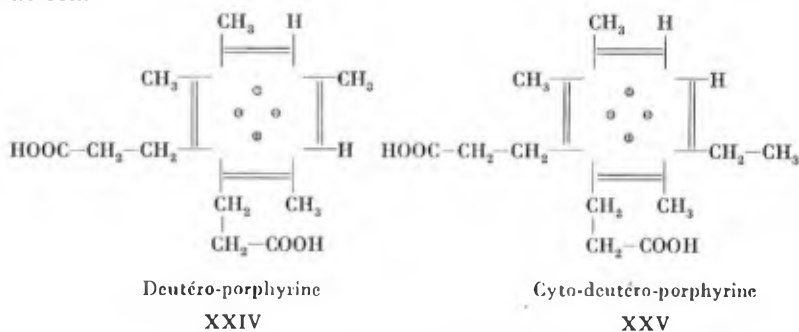


Fig. 8. Spectre de la cytochrome-oxydase d'après O. WARBURG, *Angew. Chem.* 45 (1932) 1

incidente. Si on construit la courbe de réactivation de la respiration en fonction de la longueur d'onde, on obtient un spectre caractéristique de ferro-porphyrine (fig. 8). C'est ainsi que WARBURG mit en évidence la présence du ferment respiratoire chez les êtres vivants¹⁵. Il réussit par la suite à isoler le groupement prosthétique de ce ferment sous forme de ferri-porphyrine. Comme lui, nous désignerons cette ferri-porphyrine sous le nom de cytohémine, la forme ferreuse réduite étant le



cytohème. L'analyse élémentaire montre que la cytohémine renferme plus de carbone, d'hydrogène et d'oxygène que l'hémine, mais moins de fer et d'azote¹⁶. L'hémine possède 34 atomes de carbone, la cytohémine en posséderait 48¹⁷. Pour obtenir quelques renseignements supplémentaires sur la structure de la cytohémine, WARBURG l'a transformée en cyto-deutéro-porphyrine.

¹⁵ O. WARBURG et E. NEGELEIN, *Bioch. Z.* 193 (1928) 339; *ibid.* 204 (1929) 495; O. WARBURG, *Angew. Chem.* 45 (1932) 1.

¹⁶ O. WARBURG et H. S. GEWITZ, *Z. physiol. Chem.* 208 (1951) 1.

¹⁷ O. WARBURG, *Naturwiss.* 40 (1953) 493.

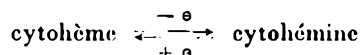
On appelle deutéro-porphyrine XXIV la protoporphyrine exempte des deux fonctions vinyliques. On constate alors que la cyto-deutéro-porphyrine diffère de la deutéro-porphyrine par un groupeméthylène $-\text{CH}_2-$ en plus¹⁸. O. WARBURG et H. S. GEWITZ ont proposé pour la cyto-deutéro-porphyrine la formule XXV en s'appuyant sur les constatations suivantes:

Le spectre du cytohème, semblable au spectre de l'hème, en diffère par la position des bandes α , β et γ . Les bandes α et β de l'hème sont situées dans le domaine du vert (maxima à 540 et 570 $m\mu$), celles du cytohème dans celui du jaune (maxima à 550 et 590 $m\mu$).

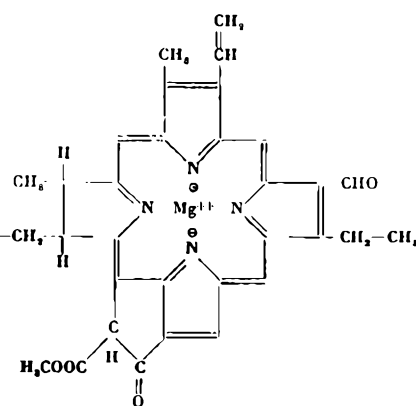
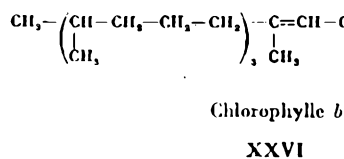
Si on compare maintenant le spectre du cytohème avec celui obtenu en substituant le fer au magnésium dans la molécule de chlorophylle *b* (XXIV), on est frappé par leur identité.

Il semble que la cyto-porphyrine est plus proche de la porphyrine de la chlorophylle *b* que de la protoporphyrine. La cyto-porphyrine doit posséder une chaîne carbonée, encore inconnue chez les autres porphyrines naturelles; de même elle doit renfermer sur un des cycles pyrroliques une fonction formylée, caractéristique de la chlorophylle *b* et responsable de la présence de la bande α dans le jaune. Ces porphyrines formylées sont appelées porphyrines vertes par opposition aux porphyrines rouges dont la bande α est localisée dans le vert.

Le couple cytohème-cytohémine forme un nouveau système oxydo-réducteur naturel mettant en jeu un déplacement d'électron:



¹⁸ O. WARBURG et H. S. GEWITZ, *Z. physiol. Chem.* 292 (1953) 174.



Dans la cytochrome-oxydase le fer ne semble pas aussi protégé que dans le cytochrome *c*. On connaît les complexes très stables de CO avec le cytohème et de HCN avec la cytohémine.

Conclusion

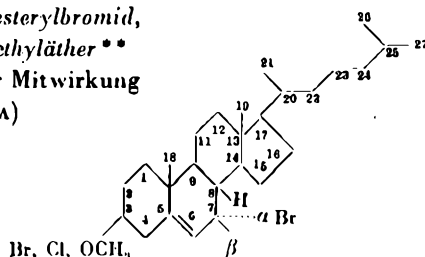
Nous avons essayé de présenter le plus succinctement possible l'essentiel de ce qu'il est indispensable de connaître sur la chimie des coenzymes d'oxydo-réduction pour aborder avec succès l'étude du mode d'action de ces coenzymes dans la chaîne respiratoire. Nous avons évité d'entrer dans les détails dont le seul résultat eut été un alourdissement de notre exposé, mais le lecteur dont l'attention aura été éveillée par le côté passionnant de cette partie de la biochimie organique voudra bien se reporter aux quelques références que nous avons mentionnées. Il y trouvera l'amorce de toute une littérature qui l'incitera peut être à consacrer quelques efforts personnels à la poursuite de l'étude des ferments et de leurs coenzymes.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Direkte röntgenographische Konstitutionsbestimmung von 7 α -Bromcholesteryl-bromid, -chlorid und -methylläther, von Erythralin und Kristallstrukturbestimmung der Phtalsäure*

a) 7 α -Bromcholesteryl-bromid, -chlorid und -methylläther**
(H. BÜRKI, unter Mitwirkung von G. F. BONSMÄ)



Für einen Substituenten (z. B. Br) am C₇ des Sterinmoleküls gibt es zwei Möglichkeiten α [oder β], *trans* [oder *cis*] zum H am C₈ (oder zur Methylgruppe C₁₈ am C₁₀) orientiert. Die zwei C₇-Epimere sind stark links- (= I) bzw. schwächer rechtsdrehend (= II). Die Frage

* Vorgetragen am 23. September 1956 anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel; vorläufige Mitteilungen.

** Vgl. *Z. Kristallogr.* 108 (1956), im Druck.

war, ob die linksdrehende Verbindung I die Konfiguration α oder β aufweist. Das Problem konnte röntgenkristallographisch durch Untersuchung von 7-Bromcholesteryl bromid (= S_1); -chlorid (= S_2) und Methyläther (= S_3), die sich als isotyp erwiesen, gelöst werden. Die Gitterkonstanten sind:

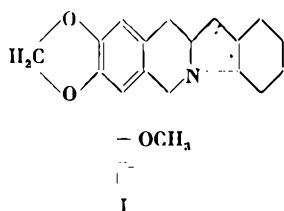
| | a | b | c | β | Raumgruppe | Z |
|-------|-------|------|---------|----------|--------------|-----|
| S_1 | 12,05 | 8,75 | 12,57 Å | 101° 19' | $C_2^2-P2_1$ | 2 |
| S_2 | 11,95 | 8,78 | 12,54 Å | 101° 11' | | |
| S_3 | 12,46 | 8,88 | 12,32 Å | 99° 10' | | |

PATTERSON-Projektionen ergaben die Lagen der vier Br-Atome. Durch Anwendung der Methode des schweren Atomes, des isomorphen Ersatzes (Vergleich von S_1 und S_2), der Kombination beider Methoden und der PATTERSON-Superpositionsmethode konnten die Vorzeichen für eine FOURIER-Projektion // b für S_1 und S_2 erhalten werden. Die Projektionen wiesen zum Teil eine beachtenswert gute Auflösung der meisten Atome auf und zeigten eindeutig, daß in den Verbindungen S_1 und S_2 (Typus I) das Br-Atom am C_7 sich in α -Stellung (d. h. trans zum H am C_6) befindet.

Die lange Achse des Moleküls liegt ungefähr in (010); die mittlere Ringebene ist um etwa 20° um die Richtung [201] aus der Ebene (010) herausgedreht. Die Moleküle bilden daher Schichten //(010), welche durch die 2₁-Schraubenachsen übereinander gelagert sind. Die Kristall- und Molekülstruktur von S_1 und S_2 ist derjenigen von Cholesteryljodid (Form B) (CARLISLE-CROWFOOT) sehr ähnlich.

b) Erythralin·HBr (G. F. BONSMMA)

Die Konstitution des Curare-Alkaloids Erythralin ($C_{18}H_{19}O_3N$) wurde während mehrerer Jahre von organischen Chemikern (FOLKERS, PRELOC und Mitarbeitern) untersucht. Ursprünglich war eine lange Formel vorgeschlagen worden (I).



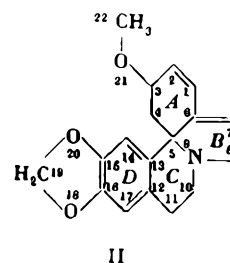
Im Jahre 1950 begannen wir mit einer Röntgenuntersuchung des Hydrobromides: $a = 13,36$, $b = 10,46$, $c = 11,67$ Å, Raumgruppe $D_2^2 - P2_12_12_1$, $Z = 4$ Moleküle pro Zelle. Die Kristalle sind optisch negativ mit $n_a = b$, $n_\beta = c$, $n_\gamma = a$ und weisen eine ausgezeichnete Spaltbarkeit //(010) auf¹. Es war schwierig, vier solche lange

¹ W. NOWACKI, *Angew. Chem.* 62 (1950) 124.

Moleküle mit ihrer Hauptebene //(010) in der Zelle unterzubringen.

PATTERSON-Projektionen // a , b und c ergaben die Lagen der vier Br-Atome, welche durch FOURIER-Projektionen verbessert wurden. Hierauf wurde eine dreidimensionale PATTERSON-Superpositionssynthese (über die 4 Bromlagen superponiert) unter Subtraktion der (Br-Br)-Vektoren berechnet, welche 24 (nicht 22, wie es $18C + 3O + 1N$ entspräche) hohe Maxima lieferte. Sauerstoffe wurden in drei Maxima, welche einer neuen chemischen Formel von V. PRELOC und Mitarbeitern² entsprach, eingesetzt und Kohlenstoffe in allen übrigen 21 Maxima. Hätte man überall C-Atome eingesetzt, wäre das Resultat schlußendlich sehr wahrscheinlich dasselbe geblieben.

Unter dieser Voraussetzung wurden die Phasenwinkel bzw. A - und B -Werte ($F = A + iB$) für etwa 2100 Reflexe berechnet. Diese Phasenwinkel zusammen mit den beobachteten $|F|$ -Werten ermöglichten eine dreidimensionale FOURIER-Synthese, welche eindeutig die Konstitution (II) ergab, in Übereinstimmung mit den neuesten chemischen Resultaten³. Darüber hinaus ergab sich mit Sicherheit die Stellung der Methoxygruppe am C_3 und die cis-Stellung dieser Gruppe zum tertiären Stickstoffes am C_5 .



Eine Verfeinerung zur Gewinnung genauer Atomabstände ist im Gange.

c) Phtalsäure (H. JACCI)

Phtalsäure kristallisiert monoklin: $a = 5,04$, $b = 14,30$, $c = 9,59$ Å, $\beta = 93^\circ 11'$, Raumgruppe $C_{2h}^2 - C2/c$, $Z = 4$ Moleküle pro Zelle. WEISSENBURG-Aufnahmen mit CuK-Strahlung ergaben etwa 800 Reflexe, deren Intensitäten auf unitäre Strukturamplituden U_{hkl} umgerechnet wurden. Durch Anwendung der Methode der Ungleichungen und der statistischen Verfahren von COCHRAN-SAYRE-ZACHARIASEN konnte von etwa 200 Reflexen das Vorzeichen ermittelt werden. Damit wurde eine erste dreidimensionale FOURIER-Synthese ausgeführt, welche durch eine zweite verfeinert wurde. Die bis auf einen Sauerstoff der Carboxylgruppen ziemlich planaren Moleküle werden durch H-Bindungen der Länge 2,68 Å zu einer Art Zickzackkette im Raum zu-

² *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 453, 34 (1951) 1601, 1969.

³ V. PRELOC und Mitarbeiter, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 498.

sammeng gehalten. Die Bindungslängen und -winkel stimmen recht gut mit den theoretischen und experimentellen Werten, wie sie für ähnliche Moleküle gefunden wurden, überein.

Von T. G. D. VAN SCHALWIJK⁴ liegt eine Untersuchung der Struktur der Phtalsäure vor (Verwendung von nur zweidimensionalen Daten; nur Angabe der [O-H...O]-

⁴ *Acta Cryst.* 7 (1954) 775.

Länge = $2,67 \pm 0,05$ Å), die mit unserer in Einklang zu sein scheint.

Sämtliche Berechnungen für die drei Strukturbestimmungen wurden mit Hilfe von IBM-Lochkartenmaschinen (insbesondere Tabulator Typ 420, Rechenlocher 602A und 604) ausgeführt.

W. NOWACKI, H. BÜRKI, G. F. BONSMÄ und H. JAGGI

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Bern
Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre

Zur Mikrotitration organischer Verbindungen

Teil V: Vollautomatische Anlage zur Mikrobestimmung von Dissoziationskonstanten*¹

1. Einleitung

Zur Charakterisierung von organischen Verbindungen werden in zunehmendem Maße physikalisch-chemische Kenngrößen verwendet, von denen sich einige auf theoretischer Basis aus der Konstitution und Konstellation der betreffenden Verbindung eindeutig ableiten lassen. Für eine Gruppe anderer Kenngrößen ist dies jedoch nicht der Fall, so daß letztere höchstens zur Klassifikation von organischen Verbindungen herangezogen werden können. Eine solche Verwendung bedingt jedoch, daß die betreffenden Größen mit hoher Reproduzierbarkeit bestimmt werden können und daß für sie eine möglichst eng abgestufte Skala zur Verfügung steht.

Obschon die Dissoziationskonstante einer Säure im Prinzip eine Größe wohldefinierter thermodynamischer Bedeutung ist, kann sie bekanntlich selbst in wässrigen Medien nur unter Verwendung von nichtthermodynamischen Annahmen bestimmt werden. Die aus Messungen in nichtwässrigen Medien errechenbaren Dissoziationskonstanten hängen in noch weit bedeutenderem Maße von solchen Annahmen ab. Zudem wird die Änderung der freien Enthalpie der Säure-Basen-Reaktion, die selbstverständlich die Dissoziationskonstante bestimmt, nicht nur durch die Struktur der Säure und der konjugaten Base, sondern auch in hohem Grade durch das verwendete Lösungsmittel-System festgelegt. Aus diesen Gründen ist auch dann eine nur mehr oder weniger empirische Korrelation der Struktur einer Säure mit ihrer Dissoziationskonstanten möglich, selbst wenn letztere unter den günstigsten experimentellen Bedingungen gemessen wurde.

Unglücklicherweise müssen bei der systematischen Anwendung der Bestimmung von Dissoziationskonstanten in der Analyse organischer Naturstoffe gewisse ein-

schränkende Bedingungen berücksichtigt werden, von denen die folgenden die wichtigsten sind:

- a) Die Anwendung von Lösungsmittel-Systemen mit hohem Gehalt an organischer Phase, was durch die geringe Löslichkeit der meisten organischen Verbindungen in Wasser bedingt wird.
- b) Die extrem kleinen Substanzmengen, die normalerweise zur Verfügung stehen und die nur etwa 500 γ betragen.

Diese Tatsachen bringen mit sich, daß nur scheinbare Dissoziationskonstanten erfaßt werden können, d. h. Konstanten, die mit Hilfe einer bestimmten Methodik gemessen werden. Diese Methodik muß derart standardisiert werden, daß eine Parallelität zwischen den nicht erfaßbaren thermodynamischen und den scheinbaren Dissoziationskonstanten erwartet werden darf. Wie die untenstehende Gleichung zeigt, sind diese scheinbaren Dissoziationskonstanten K^* , bzw. ihre negativen dekadischen Logarithmen (pK^* -Werte) Funktionen einer großen Zahl von Variablen:

$$pK^* = pK^* (\text{Struktur, Lösungsmittel, Konzentration, Elektrodensystem, Meßmethodik}) \\ \text{Druck, Temperatur} = \text{konstant}$$

In der Literatur sind viele solche pK^* -Werte² zu finden, aber die große Zahl der verschiedenen verwendeten Lösungsmittelsysteme und Bestimmungsmethoden³ verunmöglicht einen systematischen Vergleich der Werte weitgehend. Die Definitionsgleichung zeigt, daß ein pK^* -Wert ermittelt werden kann, der von der Struktur der untersuchten Verbindung allein abhängt, wenn es gelingen sollte, alle andern Variablen streng konstant zu

² Vgl. z. B.: L. MICHAELIS und M. MIZUTANI, *Z. physik. Chem.* A 116 (1925) 135, M. MIZUTANI, *ibid.* (1925) 350. Vgl. auch H. C. BROWN, D. H. MCDANIEL und O. HÄFLIGER in *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, herausgegeben von E. A. BRAUDE und F. C. NACHOD, S. 567-662, New York 1955.

³ T. V. PARKE und W. W. DAVIS, *Anal. Chem.* 26 (1954) 642, beschreiben z. B. eine Meßanordnung zur Bestimmung von scheinbaren Dissoziationskonstanten in wässrigen wie auch nichtwässrigen Medien an Substanzmengen von etwa 5 μg . W. INGOLD, *Helv. Chim. Acta* 29 (1946) 1929; *Mikrochemie* 36 (1951) 276, berichtet über eine Apparatur, die sich bei der manuellen Mikrotitration organischer Verbindungen in nichtwässrigen Medien gut bewährt hat.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen anlässlich des XV. Internationalen Kongresses für Reine und Angewandte Chemie in Lissabon (9. bis 16. September 1956) und anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel (22. und 23. September 1956).

¹ Teil I: W. SIMON, E. KUVÁTS, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1872. Teil II: W. SIMON und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 508. Teil III: W. SIMON, DORIS MEUCHE und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 290. Teil IV: W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 883.

halten. In der Praxis ist dies aus offensichtlichen Gründen leider nur teilweise möglich, da sich einige Variablen, wie z. B. das Elektrodensystem, im Laufe der Zeit ändern, was besonders in nichtwässrigen Systemen der Fall ist, und da andere Variablen jeweils der Messung angepaßt werden müssen.

Eine Lösung kann dadurch erhalten werden, daß die Variablen als Faktoren in der Terminologie der statistischen Versuchsplanung⁴ betrachtet werden und daß ein nützlicher Bereich der Niveaus dieser Faktoren so abgegrenzt wird, daß im entsprechenden Parameterfeld keine signifikante Änderung der Varianz durch funktionelle Abhängigkeit der pK° -Werte von diesen Faktoren hervorgerufen wird. Eine solche statistische Untersuchung zeigte eindeutig (vgl. Teil I dieser Reihe von Veröffentlichungen), daß es unumgänglich ist, die für eine Bestimmung von scheinbaren Dissoziationskonstanten notwendigen Operationen so weitgehend wie nur möglich zu standardisieren. Am einfachsten kann dies durch eine Automatisierung der Meßmethodik erreicht werden. Aus diesem Grunde und zufolge der großen Zahl auszuführender Einzelversuche wurde in unserem Laboratorium eine Anlage entwickelt, die Mi-

krobestimmungen von scheinbaren Dissoziationskonstanten in wässrigen wie auch nichtwässrigen Medien an Substanzmengen der Größenordnung von 100 γ und mehr ausführt. Die Maschine soll es ermöglichen, in kurzer Zeit ein umfangreiches Tatsachenmaterial unter möglichst identischen Bedingungen zu sammeln, das dann zur mehr oder weniger empirischen Korrelation der Konstitution und Konstellation von Verbindungen mit ihren scheinbaren Dissoziationskonstanten verwendet werden kann.

2. Apparatur

Die zu untersuchenden Verbindungen werden vollautomatisch titriert und der scheinbare pH -Wert der Meßlösung in

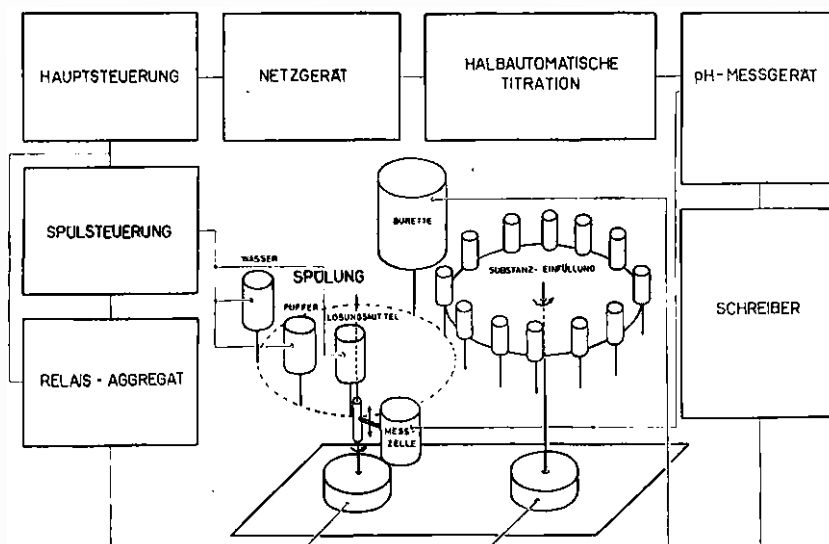


Abb. 1. Schematische Darstellung der Titrationsanlage

⁴ Vgl. z. B. O. L. DAVIES, *Design and Analysis of Industrial Experiments*, Edinburgh/London 1954. A. LINDER, *Planen und Auswerten von Versuchen*, Basel 1953.

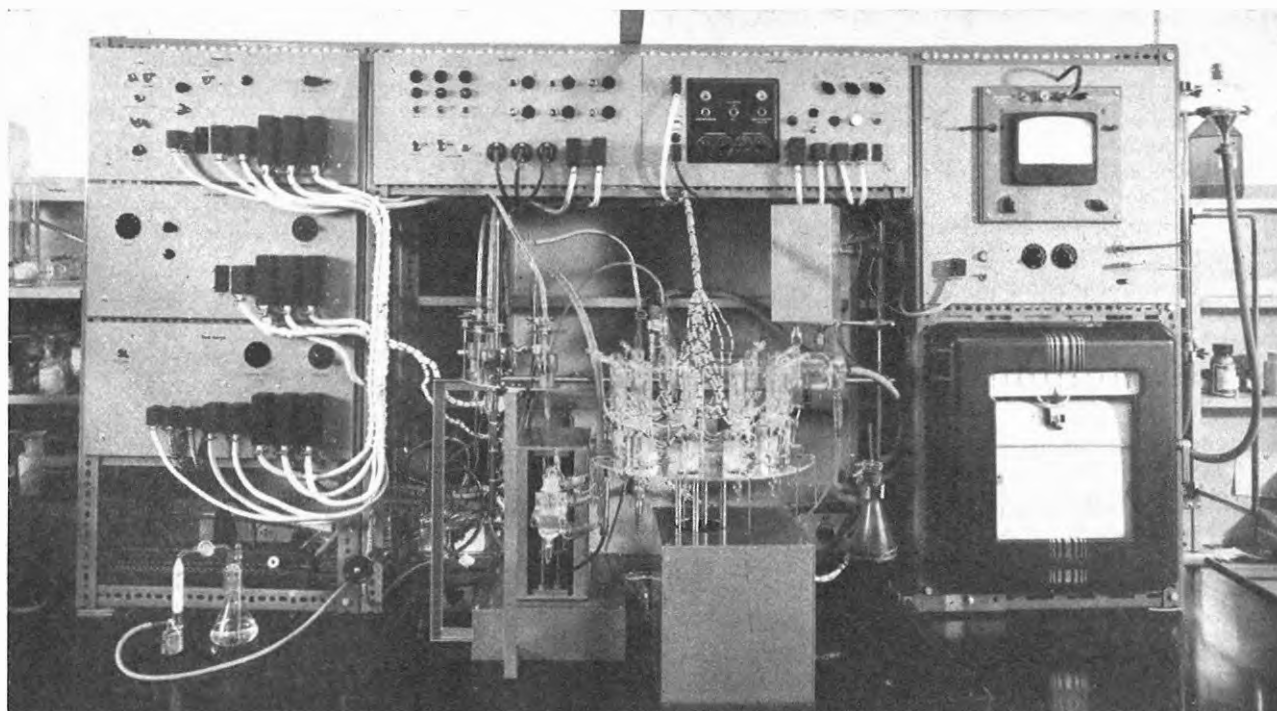


Abb. 2. Ansicht der vollautomatischen Mikrotitrationsanlage (die Lage der einzelnen Einheiten entspricht der schematischen Darstellung von Abb. 1)

Funktion der zugegebenen Menge Titrationsflüssigkeit aufgezeichnet. Einzig die Substanzen müssen von Hand eingewogen werden. Die Anlage kann bis zu zwölf Proben aufnehmen, die vollautomatisch in unmittelbarer Folge gemessen werden (Zeitspanne für eine Einzelbestimmung etwa 40 Minuten).

Die Abb. 1 stellt den schematischen Aufbau der Titrationsanlage dar. Das Programm, das für den ganzen Meßvorgang durch die Hauptsteuerungseinheit geliefert wird, ist durch Verdrahtung von zwei Schrittschaltwerken mit je 30 Positionen festgelegt worden. Das Unterprogramm für den Spülprozeß liefert die Spüleinheit. Das Relaisaggregat dient lediglich zur Umformung der Impulse aus den beiden Steuereinheiten in Netzspannungsimpulse, und das Netzgerät dient zur Stromversorgung der ganzen Anlage. Aus rein praktischen Gründen ist die Einheit zur Steuerung einer zweiten Anlage, welche für halbautomatische Mikrotitrations bestimmt ist, in den Aufbau des Vollautomaten eingefügt worden. Die Meßzelle besteht aus einer thermostatierten Glaselektrode vom Typus der Napfelektrode⁶, die zugleich als Meßgefäß dient, und aus einer gesättigten Kalomelektrode als Referenzelektrode. Das Potential zwischen der Glas- und der Kalomelektrode wird vom pH-Meßgerät gemessen und in Funktion der Menge zugeführter Titrationsflüssigkeit auf dem Schreiber laufend aufgezeichnet. Wie in Abb. 1 angedeutet ist, wird die ganze Meßzelle von zwei Servomotoren um eine vertikale Achse rotiert und entlang dieser Achse auf und ab bewegt. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die Meßzelle an eine der fünf Stationen zu bringen, an denen entsprechende Operationen durchgeführt werden. An den Stationen 1 bis 3 wird das Elektrodensystem mit Wasser, Pufferlösung bzw. organischem Lösungsmittel gespült. An der vierten Station wird die Substanz, die in einer bestimmten Menge organischem Lösungsmittel gelöst ist, eingefüllt, und an der fünften und letzten Station wird die eigentliche Titration mittels einer Mikrobürette⁸ ausgeführt. Während eines Meßprozesses werden folgende Operationen in unmittelbarer Folge vollautomatisch durchgeführt:

- a) Spülung der Meßzelle mit Wasser
- b) Spülung der Meßzelle mit Pufferlösung
- c) Eichung von Schreiber und pH-Meßgerät gegen Pufferlösung
- d) Spülung der Meßzelle mit Wasser
- e) Spülung der Meßzelle mit organischem Lösungsmittel
- f) Einfüllen der Substanz
- g) Einschalten von pH-Meßgerät und Schreiber
- h) Öffnen der Bürette
- i) Aufnahme der Titrationskurve
- k) Schließen der Bürette
- l) Ausschalten von pH-Meßgerät und Schreiber
- m) Spülen der Meßzelle mit Wasser.

Sind mehrere Substanzen im Einfüllsystem vorhanden, so beginnt der Zyklus sofort von neuem, bis sämtliche Proben gemessen sind.

⁶ P. M. T. KERRIDGE, *Biochem. J.* 19 (1925) 611; *J. Sci. Instr.* 3 (1926) 404. Vgl. auch Teil I¹, -⁶ Vgl. Teil IV¹.

3. Reproduzierbarkeit der Messungen

Die Arbeit des Automaten wurde einer statistischen Untersuchung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden Bernsteinsäure, Benzoesäure, 2- und 4-Aminopyridin im Lösungsmittelsystem 80 Gew.% Methylcellosolve/20 Gew.% Wasser titriert. Jeweils etwa $3,5 \cdot 10^{-6}$ Mol jeder Substanz (0,164 mg Bernsteinsäure; 0,455 mg Benzoesäure; 0,350 mg 2-Aminopyridin; 0,352 mg 4-Aminopyridin) wurden in jede der zwölf Einfüllpipetten gefüllt und die Messungen wie oben angegeben durchgeführt. Der Standardfehler für eine Einzelmessung an der 95%-Sicherheitsschwelle⁷ beträgt:

$$\begin{aligned} &\pm 0,06 \text{ } pK_{MCS}^* \text{-Einheiten}^8 \text{ und} \\ &\pm 4,9\% \text{ für die Bestimmung der Äquivalentgewichte} \end{aligned}$$

Werden lediglich die Titrations von Benzoesäure berücksichtigt, und berechnet man aus der Varianz der Resultate die Standardfehler für eine Einzelmessung an der 95%-Sicherheitsschwelle, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} &\pm 0,02 \text{ } pK_{MCS}^* \text{-Einheiten} \\ &+ 1,4\% \text{ im Äquivalentgewicht} \end{aligned}$$

Die Fehler, die früher bei der halbautomatischen Mikrotitration von Benzoesäure im gleichen Lösungsmittelsystem bestimmt worden waren⁹, betragen:

$$\begin{aligned} &\pm 0,07 \text{ } pK_{MCS}^* \text{-Einheiten} \\ &\pm 4,0\% \text{ im Äquivalentgewicht} \end{aligned}$$

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, daß in der vollautomatischen Bestimmung eine deutliche Abnahme der Meßfehler um einen Faktor von etwa 3 eingetreten ist.

4. Zusammenfassung

Es wird eine Mikrotitrationsanlage beschrieben, die es ermöglicht, vollautomatische Bestimmungen von Dissoziationskonstanten in wässrigen wie auch in nichtwässrigen Medien an Substanzmengen der Größenordnung 500 γ mit einer Reproduzierbarkeit durchzuführen, die für eine Anwendung in der Analyse organischer Naturstoffe weitaus genügend ist. Die Anlage kann bis zu dreißig Messungen je Tag durchführen und wird somit die Möglichkeit geben, in kurzer Zeit ein umfassendes Tatsachenmaterial unter weitgehend identischen Bedingungen zu sammeln, das für eine mehr oder weniger empirische Korrelation der Struktur von Verbindungen mit ihren scheinbaren Dissoziationskonstanten eingesetzt werden soll.

W. SIMON und E. HEILBRONNER

Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

⁷ Die hier angegebenen Fehlergrenzen an der 95%-Sicherheitsschwelle sind um einen Faktor von etwa 2 größer als die üblicherweise verwendeten Standardfehlergrenzen.

⁸ Der untere Index MCS bezieht sich auf das verwendete Lösungsmittel (MCS = Methylcellosolve).

⁹ Vgl. Teil I dieser Reihe¹.

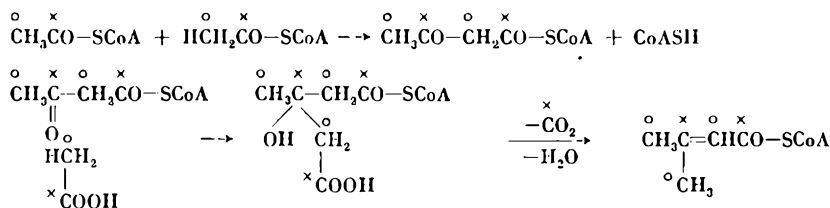
Neues über die Beteiligung der Essigsäure am Aufbau des β -Carotins*

Wie schon früher gezeigt wurde, werden von *Mucor hiemalis* die C-Atome der Essigsäure zum Aufbau des

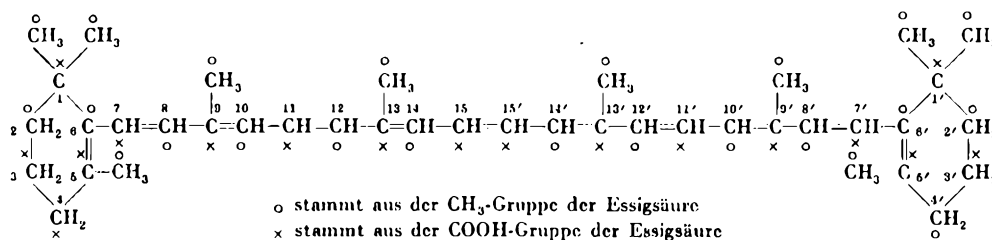
* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. September 1956 unlänglich der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel. Ausführliche Mitteilung erscheint in der *Helv. Chim. Acta.* - ¹ E. C. GRON, W. H. SCHOFFER und G. G. PORETTI, *Int. Z. Vitaminforsch.* 23 (1952) 484.

β -Carotins verwendet¹. Um festzustellen, auf welche Weise die C-Atome in das β -Carotinmolekül eingebaut werden, haben wir dem genannten Schimmel ¹⁴C-markierte Essigsäure (CH₃ bzw. COOH-markiert) verabreicht. Dadurch sind wir in der Lage, prüfen zu können, in welche Positionen des β -Carotins die CH₃- bzw. die

COOH-Gruppen der Essigsäure eintreten. Die Anordnung der bis dahin untersuchten C-Atome^{2,3} ließen als eine weitere Vorstufe des β -Carotins die β -Methylcrotonsäure vermuten, welche sich nach den heutigen Vorstellungen auf folgendem Wege aus Essigsäure bilden kann:



Würde die Synthese der β -Methylcrotonsäure von einer vollständig markierten Essigsäure ausgehen, so müßte nach dem obigen Schema ebenfalls eine vollständig markierte β -Methylcrotonsäure entstehen, die 3 CH_3 -Gruppen und 2 COOH -Gruppen von der Essigsäure erhalten hat. Betrachten wir nun die β -Methylcrotonsäure bzw. deren Aldehyd als Baustein des β -Carotins, so ergibt sich folgende Verteilung der Essigsäure C-Atome:



In der Tat fügen sich alle bis heute untersuchten C-Atome in dieses Schema ein. Aus der COOH -Gruppe der Essigsäure stammen die Atome: C_5 , C_9 , C_{11} , C_{13} , C_{15} bzw. C_5' , C_9' , C_{11}' , C_{13}' , C_{15}' , und aus der CH_3 -Gruppe: C_{10} , C_{14} bzw. C_{10}' , C_{14}' , ferner die seitenständigen CH_3 an C_6 , C_9 , C_{13} bzw. C_5' , C_9' , C_{13}' . In neuen Versuchen, deren Ergebnisse hier mitgeteilt werden, haben wir die Herkunft der C-Atome 3, 4 und 6 bzw. 3', 4' und 6' bestimmt. Nach dem oben angegebenen Schema müßte das C_3 aus der COOH -Gruppe, die C-Atome 4 und 6 aus der CH_3 -Gruppe der Essigsäure stammen.

Um die genannten C-Atome zu erfassen, haben wir das durch *Mucor* aus CH_3 bzw. COOH -markierter Essigsäure gebildete β -Carotin nach der Methode von KARRER⁴ oxydativ gespalten. Dabei sind die Oxydationsprodukte α,α -Dimethylbernsteinsäure und α,α -Dimethylglutarsäure gefaßt worden. Diese beiden Säuren ließen sich papierchromatographisch leicht voneinander trennen. In der α,α -Dimethylbernsteinsäure sind die Atome 3 und 6 und in der α,α -Dimethylglutarsäure die C-Atome 4 und 6 des β -Carotins als COOH -Gruppen enthalten.

Decarboxyliert werden die beiden Dicarbonsäuren nach der SCHMIDTSchen Reaktion⁵, wobei einerseits die entsprechenden Diamine und andererseits CO_2 als Reaktionsprodukte auftreten. Das abgespaltene CO_2 wurde durch Einleiten in Barytlaug in BaCO_3 übergeführt, und die

Radioaktivität des letzteren bestimmt. Diese Untersuchungen haben zu folgendem Ergebnis geführt, das in der untenstehenden Tabelle festgehalten ist.

Aus dem Versuch mit COOH -markierter Essigsäure geht hervor, daß einzig das C-Atom 3 von der COOH -Gruppe der Essigsäure stammt. Beim Versuch mit CH_3 -markierter Essigsäure ist das aus α,α -Dimethylbernsteinsäure und das aus α,α -Dimethylglutarsäure abgespal-

tene BaCO_3 radioaktiv. Die Aktivität des BaCO_3 aus der Dimethylglutarsäure ist doppelt so groß wie dasjenige aus der Dimethylbernsteinsäure. Da das C_3 , wie wir gesehen haben, aus der COOH -Gruppe der Essigsäure stammt, enthält das BaCO_3 der Dimethylbernsteinsäure nur die Radioaktivität des C-Atomes 6. Dieselbe Aktivität muß auch im BaCO_3 der Dimethylglutarsäure enthalten sein, zusätzlich des ungefähr gleichgroßen Betrages aus C_4 .

| Decarboxylierte Säure | Erfasste C-Atome | BaCO_3 aus $\overset{\times}{\text{C}}\text{OOH}$ Essigsäure | BaCO_3 aus $\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_3$ Essigsäure |
|---|-----------------------------|---|--|
| α,α -Dimethylbernsteinsäure | C_3 ; C_6 | $A = 15,9$ ipm/mg aktiv | $A = 34,3$ ipm/mg aktiv |
| α,α -Dimethylglutarsäure | C_4 ; C_6 | $Z = 0,5 \pm 0,78$ ipm/mg inaktiv | $A = 76,8$ ipm/mg aktiv |

Also fügen sich auch die C-Atome 3, 3'; 4, 4' und 6, 6' des β -Jononringes in das postulierte Verteilungsschema ein.

E. C. GROB und R. BÜTLER
Botanisches Institut der Universität Bern

² E. C. GROB und R. BÜTLER, *Experientia* 10 (1954) 250; *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1908; *id.* 38 (1955) 1313.

³ E. C. GROB, *Chimia* 10 (1956) 73.

⁴ C. SCHUERCH und E. HUNTRESS, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2233.

⁵ P. KARRER, A. HELFENSTEIN, H. WEHRLI und A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 1084.

Neue Äthylenimin-Derivate in der Chinonreihe*

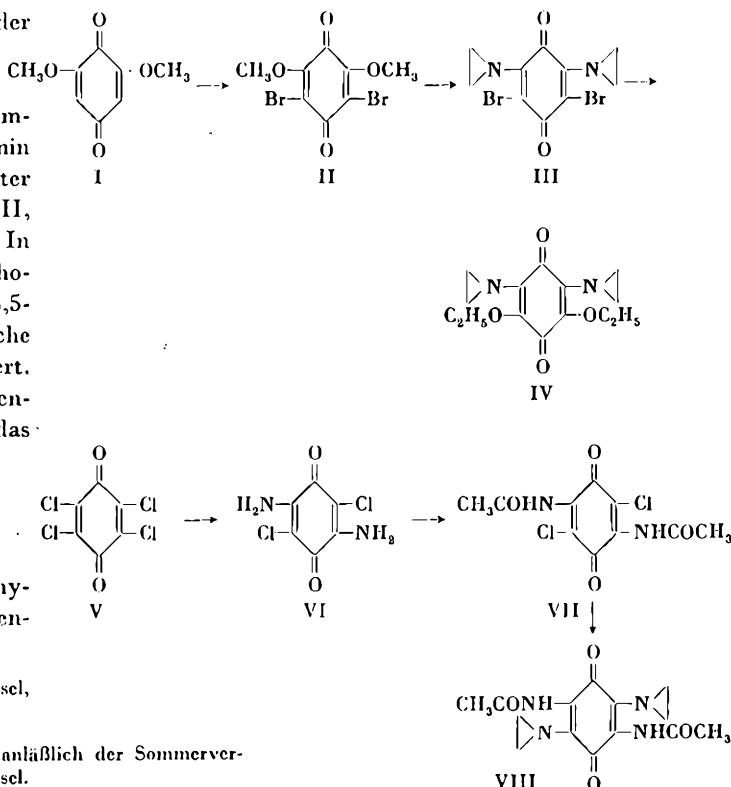
2,6-Dimethoxybenzochinon (I) setzt sich nicht in der erwarteten Weise mit Äthylenimin um. Bei Zimmertemperatur oder Temperaturen bis zu 55° tritt keine Reaktion ein. Das aus I hergestellte 3,5-Dibrom-2,6-dimethoxy-benzochinon (II) reagiert mit Äthylenimin nicht, wie erwartet, mit den Bromatomen, sondern unter Elimination der OCH₃-Gruppen zur Verbindung III, dem 3,5-Dibrom-2,6-bisäthylenimino-benzochinon. In diesem lassen sich die Bromatome gegen Natriumalkoholaten gegen Alkoxygruppen austauschen (z. B. IV, 3,5-Diäthoxy-2,6-bisäthylenimino-benzochinon). Mögliche Gründe für die Entstehung von III werden diskutiert.

Zur Darstellung von Amino-substituierten Äthylenimino-chinonen gingen wir von Chloranil (V) aus, das über das Dichlor-diamino-benzochinon (VI) in das 2,5-Dichlor-3,6-bis-acetamino-benzochinon (VII) übergeführt wurde. Im Gegensatz zu VI sind in VII die Chloratome wieder gegen Amine austauschbar (die Gründe werden diskutiert), und wir erhielten mit Äthylenimin das 2,5-Bisäthylenimino-3,6-bis-acetamino-benzochinon.

A. MARXER

Forschungslaboratorien der Ciba AG, Basel,
Pharmazeutische Abteilung

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. September 1956 anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.



Partielle asymmetrische Synthese von Derivaten des *p*-substituierten Phenylalanins*

Was hier berichtet wird, steht mit den Studien über die Synthese des *p*-Di-(2-chloräthylamino)-phenylalanins im Zusammenhang.

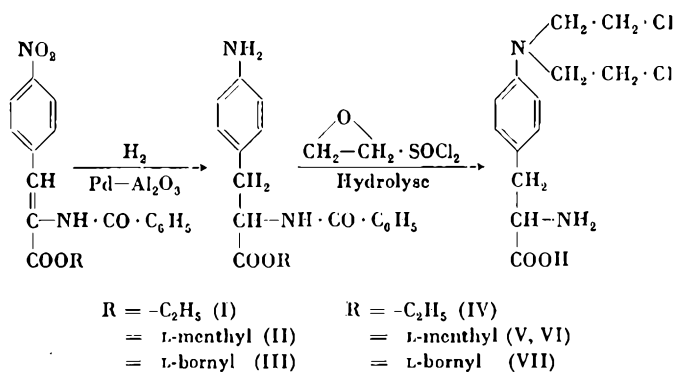
Das obengenannte Produkt und die entsprechenden optischen Antipoden können, nach F. BERGEL und J. A. STOCK¹, auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden: a) aus DL-, L- und D-Phenylalanin; b) aus 2-*p*-Nitrobenzyl-2-acetamino-malonsäure-diäthylester.

Da beide Methoden sich für präparative Zwecke in der Regel nicht eignen, zog der Verfasser vor, den 4-Amino- α -benzoylamino-hydrozimtsäure-äthylester (IV) durch Hydrierung des vom entsprechenden Oxazon gewonnenen 4-Nitro- α -benzoylamino-zimtsäure-äthylester (I) herzustellen.

Das durch Kondensation von IV mit Äthylenoxyd gebildete N,N-Dihydroxyäthyl-Derivat ergibt bei Chlorierung und Endhydrolyse das gewünschte Produkt.

Ein ähnliches Verfahren mit Menthyl- und Bornyl-estern führt zu einer partiellen asymmetrischen Syn-

these der 4-Amino- α -benzoylamino-hydrozimtsäure-menthyl- und -bornyl-estern.



Das 2-Phenyl-4-aminobenzal-oxazon-5 wird ohne Schwierigkeiten durch Kondensation des Nitrobenzaldehyds mit der Hippursäure gewonnen. Die Alkoholyse des fünfgliedrigen Ringes findet in Gegenwart von Schwefelsäure unter fast quantitativer Bildung von α -Benzoylamino-*p*-nitro-zimtsäure-äthylester statt.

Diese Verbindung (I) wird durch Anwendung von 5prozentigem Pd-Al₂O₃ bei Luftdruck und 60°C ohne Schwierigkeiten und mit sehr guten Ausbeuten reduziert.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 22. September 1956 anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.

¹ J. Chem. Soc. 1954, 2409.

Die Reduktion und Hydrierung des Mentylesters II liefert eine Gesamtausbeute von 92%; durch fraktionierte Kristallisation des reduzierten Produktes werden 30% V vom Smp. 175 bis 176°C und 60% VI vom Smp. 127 bis 135°C erhalten. Die höher schmelzende Fraktion ist linksdrehend mit $[\alpha] = -9$ ($c = 0,5$ in abs. Alkohol). Bei saurer Hydrolyse und Entfernung des Menthols scheidet, nach Verdampfen des Wassers, ein hygroskopisches Chlorhydrat ab, woraus das *p*-Aminophenyl-D-alanin vom Smp. 245 bis 248°C und $[\alpha] = +45$ ($c = 1,5$ in Wasser) gewonnen wird. Durch gleiche Behandlung liefert das bei 130 bis 136°C schmelzende Produkt mit $[\alpha] = -47,5$ ($c = 0,5$ in abs. Alkohol) ein *p*-Aminophenyl-L-alanin vom Smp. 244 bis 247°C und $[\alpha] = -42$ ($c = 1,5$ in Wasser). Um die Daten dieser Verbindungen zu vergleichen, wurde reines L-Phenylalanin der Nitrierung und Reduktion unterzogen. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei 248 bis 251°C und ergibt ein $[\alpha] = -46$ ($c = 1,6$ in Wasser).

So ist der Beweis erbracht, daß durch Hydrierung der Doppelbindung des Mentylesters der α -Benzoylamino-*p*-nitro-zimtsäure und gleichzeitige Reduktion der Ni-

troggruppe eine partielle asymmetrische Synthese erreicht wird, wobei die linksdrehende Form überwiegt. Die Trennung der Diastereomere ist äußerst einfach; durch Behandlung mit Äthylenoxyd, Chlorierung und Endhydrolyse der beiden Produkte werden die entsprechenden rechts- und linksdrehenden Formen des *p*-Di-(2-chloräthylamino)-phenylalanins gewonnen ($[\alpha] = -1,29$ [$c = 0,7$ in Methanol] und $[\alpha] = -28$ [$c = 0,67$ in Methanol]).

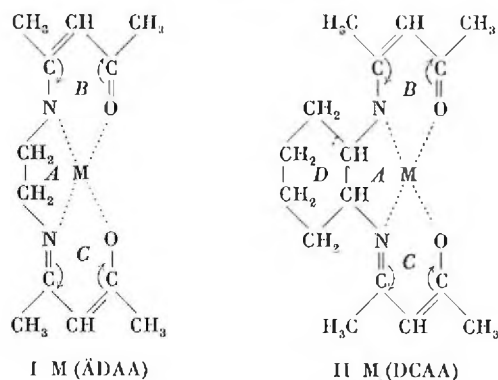
Durch Reduktion des L-Bornylesters III wird ein einziges Produkt vom Smp. 70 bis 103°C erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt es bei 74 bis 76°C und enthält eine Molekel von Kristallbenzol und ergibt, bei saurer Hydrolyse, ein praktisch inaktives *p*-Aminophenylalanin ($[\alpha] = -1,2$ [$c = 1,5$ in Wasser]).

A. PEDRAZZOLI

Istituto Sieroterapico Milanese, Milano

Sterisch behinderte Metallkomplexbildung*

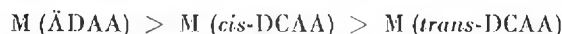
Das Kondensationsprodukt von Äthylendiamin mit zwei Molen Acetylaceton (ÄDAA) lagert sich bei der Komplexbildung an Metallkationen bevorzugt derart an, daß die vier Ligandatome N,N und O,O in eine Ebene zu liegen kommen. Der Komplexbildner eignet sich deshalb besonders gut für die zweiwertigen Kationen von Cu, Ni, Pd und Pt, die eine quadratische Koordinationssphäre ausbilden können. Bei Koordinationsoktaedern, z. B. Co, bleiben zwei zueinander in *trans*-Stellung befindliche Stellen von ÄDAA unbesetzt. Die Formel I gibt die Verhältnisse auch geometrisch ungefähr richtig wieder, indem die drei Chelatringe A, B und C in einer Ebene liegen. Durch diese Anordnung wird in den Acetylacetonanteilen der Molekel eine möglichst große Resonanzstabilisierung erreicht.



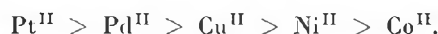
Eine derartige coplanare Einstellung der Chelatringe ist nun aber bei den Kondensationsprodukten von 1,2-

* Vorgetragen am 23. September 1956 anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel. Ausführliche Angaben erscheinen im Januarheft der *Helv. Chim. Acta* 1957.

Diaminocyclohexan (DCAA) nicht mehr möglich, weil dabei die Methylgruppen in II mit dem Cyclohexanring zur Überlappung kämen. Wie Kalottenmodelle zeigen, ist diese sterische Behinderung der Coplanarität beim Bisacetylacetonat des *trans*-Diaminocyclohexans (*trans*-DCAA) größer als beim Derivat des *cis*-Isomeren (*cis*-DCAA). Sie bewirkt eine Verringerung der Stabilität der Metallkomplexe, so daß diese gemäß der folgenden Reihe abnimmt:



Betrachtet man andererseits die verschiedenen Metallkationen, so kann man folgende Stabilitätsreihe feststellen:



Das macht den Befund der Tab. I verständlich, wo vermerkt worden ist, welche Komplexe präparativ dargestellt werden konnten. Es handelt sich in allen Fällen um wohl ausgebildete blätterige Kristalle, deren Farbe ebenfalls in Tab. I angegeben ist.

Tab. I

| Komplexbildner | ÄDAA | <i>cis</i> -DCAA | <i>trans</i> -DCAA |
|------------------------|--------------|-------------------|--------------------|
| Kobalt (II)-Komplex | gelb-braun | nicht darstellbar | nicht darstellbar |
| Nickel (II)-Komplex | rötlich-gelb | oliv-braun | nicht darstellbar |
| Kupfer (II)-Komplex | violett | grün | nicht darstellbar |
| Palladium (II)-Komplex | kanariengelb | gelb | gelb |
| Platin (II)-Komplex | gelb | gelb | gelb |

Besonders auffallend ist der Farbunterschied der beiden Kupferkomplexe: Cu(ÄDAA), violett und Cu(*cis*-DCAA), grün. Die Lichtabsorption ist dabei sicher auf das Metallkation zurückzuführen und dürfte von einem Übergang des Elektrons innerhalb der *d*-Orbitale herühren, der deshalb möglich ist, weil die Entartung der fünf 3-*d*-Zustände durch das von den Ligandatomen ausgeübte Feld aufgehoben wird. Da es sich beim violetten und grünen Komplex um dieselben Ligandatome handelt, so kann der Farbunterschied nur durch deren geometrische Anordnung bedingt sein, die bei Cu(ÄDAA)

streng quadratisch, bei Cu(*cis*-DCAA) wegen der Unmöglichkeit der Coplanarität aber leicht pyramidal ist. Eine analoge Abweichung von der quadratischen Symmetrie wie im Cu(*cis*-DCAA) können wir durch die Anlagerung eines fünften Ligandatoms an das Kupfer von Cu(ÄDAA) erreichen. Dieser violette innere Komplex bildet ein Monohydrat Cu(ÄDAA)H₂O, welches nun ebenfalls grün ist und den Kristallen von Cu(*cis*-DCAA) täuschend ähnlich sieht.

G. SCHWARZENBACH und M. HONDA
Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich

Das Absorptionsspektrum von TaCl₅-Dampf in Abhängigkeit von der Temperatur*

Das Absorptionsspektrum von dampfförmigem TaCl₅ wird in einem möglichst großen Temperaturbereich und bei verschiedenen Sättigungsdrücken¹ (0,05 bis einige 100 mm) mit einem HILGERSCHEN Quarzspektographen und mit einem registrierenden Gitter-Spektrometer von Leeds & Northrup aufgenommen. Die mit der Temperatur variierenden Absorptionskurven zeigen – innerhalb der ziemlich großen Fehlergrenze – den aus früheren Untersuchungen² erwarteten Verlauf: Absinken des Absorptionsmaximums und Ansteigen der Flügel der glockenförmigen Absorptionskurve mit steigender Temperatur. Die logarithmischen Werte des Extinktionskoeffizienten ϵ betragen beim Absorptionsmaximum (247 m μ) 4,5 cm⁻¹ (Mol/l)⁻¹ für 230°C und 4,2 cm⁻¹ (Mol/l)⁻¹ für 650°C. Bei Kenntnis der temperaturbedingten Änderung des Extinktionskoeffizienten, die sich graphisch leicht auf höhere Temperaturen extrapolieren läßt, kann die thermische Zersetzung von TaCl₅-Dampf absorptionspektrographisch bestimmt werden. Hierzu werden kleine, genau eingewogene Mengen von TaCl₅

im Hochvakuum in Quarzgefäße von bekanntem Volumen eingefüllt, so daß die Anfangskonzentration c_0 bekannt ist.

Reiner TaCl₅-Dampf beginnt bei etwa 800°C thermisch zu zerfallen, was sich in einem Rückgang der für TaCl₅ charakteristischen Absorption zeigt. Bei 950°C ist nur noch etwa der zwanzigste Teil der ursprünglich vorhandenen Konzentration c_0 nachweisbar, beim Wiederabkühlen bildet sich aber der Dampf bis auf 50% des ursprünglichen Wertes c_0 zurück. Der Rest dürfte durch Reaktion mit dem ersichtlich angegriffenen Quarzrohr verlorengegangen sein.

Die hier vorgelegten Versuche beweisen, daß trotz einer bei hohen Temperaturen einsetzenden Trübung der mit TaCl₅ beschickten Quarzrohre sich ein ungefährtes Bild über die thermische Stabilität von dampfförmigem Tantalum-Pentachlorid gewinnen läßt. Die Messungen sind indessen zu wenig genau, um Aussagen über die Entstehung der Zerfallsprodukte (Chlor und niederwertige Tantalum-Chloride) machen zu können.

Diese Untersuchung ist mit Mitteln des Schweizerischen Nationalfonds und der Ciba ausgeführt worden, wofür diesen beiden Gesellschaften der beste Dank ausgesprochen sei.

K. WIELAND

Physikalische Anstalt der Universität Basel

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. September 1956 anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.

¹ Der Dampfdruck von TaCl₅ ist sehr sorgfältig gemessen worden von ALEXANDER und FAIRROTHER, *J. Chem. Soc.* 5 (1949) Suppl. 223.

² P. SULZER und K. WIELAND, *Helv. Phys. Acta* 25 (1952) 653. P. SULZER, Dissertation ETH, Zürich 1951.

Über die Decarboxylierung von dehydrierten Reduktonen*

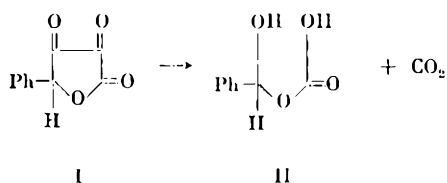
Bei der Dehydrierung der durch Konjugation stabilisierten Endiolgruppe $-C(OH)=C(OH)-C=O$ (Reduktiongruppe) entstehen 1,2,3-Tricarbonylverbindungen, meist in Form von Hydraten $-CO-C(OH)_2-CO-$. Stoffe dieses Typus werden durch Alkali, in einigen Fällen auch durch Säure decarboxyliert, wobei häufig Umla-

gerungen oder Folgereaktionen zu beobachten sind (z. B. α,β -Diketobuttersäure \rightarrow Milchsäure; Dioxyweinsäure \rightarrow Tartronsäure; Diphenyl-triketon \rightarrow Benzoin; α,β -Diketo-butyrolacton \rightarrow Brenztraubensäure; Alloxan \rightarrow Dialursäure + Parabansäure; Trichinoyl \rightarrow Krokonensäure + Rhodizonsäure).

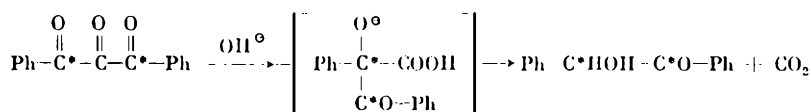
Bei den beiden letztgenannten Beispielen ist die Decarboxylierung von einem Austausch der Oxydationsstufen zwischen primärem Decarboxylierungsprodukt

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. September 1956 anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.

und Ausgangsmaterial begleitet. Ein solcher Austausch ist auch bei der Decarboxylierung des Diketolactons I anzunehmen, bei der aus 1 Mol I etwa 1 Mol CO₂ und 0,35 Mol II nachgewiesen werden konnten¹. Offenbar wird ein Teil von I um mehr als 1 C-Atom abgebaut.



Das Diketopyranderivat III² liefert beim Erhitzen in Wasser oder Säure in 85% Ausbeute das Lacton IV + CO₂. ROBERTS³ fand bei der Decarboxylierung von Diphenyl-triketon, daß die *mittlere* Carbonylgruppe als CO₂ herausgespalten wird (Umlagerung vom Benzilsäure-Typus).



Eine analoge Umlagerung (Wanderung einer Carboxyl- oder Carbaldehydgruppe) wurde bei der alkalischen Decarboxylierung von α,β -Diketobuttersäureestern zu Milchsäure festgestellt⁴. Im Fall von III konnte durch Indizierung mit ¹⁴C gezeigt werden, daß die Reaktion anders verläuft: es wird ausschließlich die *endständige* Carbonylgruppe (Lactongruppe) abgespalten; die Aktivitätsausbeute betrug $99 \pm 1\%$. Ein Mechanismus, der hiermit in Einklang steht, umfaßt die folgenden Stufen: Hydratisierung der mittleren Carbonylgruppe und Öffnung des Lactonrings; Decarboxylierung, vermutlich nach dem für β -Ketosäuren nachgewiesenen

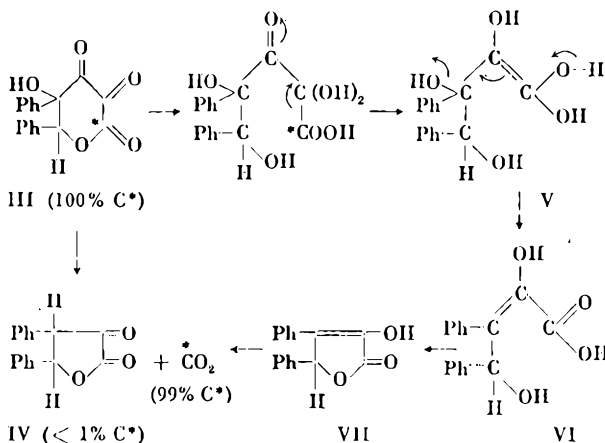
¹ H. DAHN und H. HAUTH, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1366.

² H. DAHN, R. FISCHER und LOTTE LOEWE, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1774.

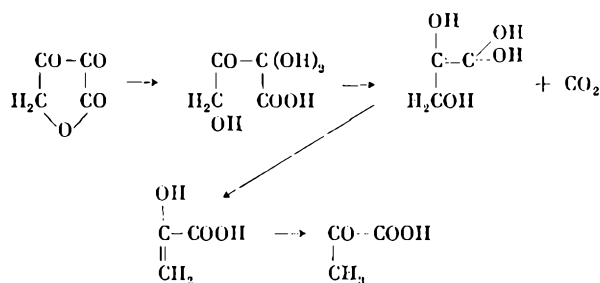
³ J. D. ROBERTS, D. SMITH und C. LEE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 618.

⁴ H. DAVIS, E. GROVE-STEIN und O. K. NEVILLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3304.

zyklischen Mechanismus⁵; Wasserabspaltung aus dem En-triol V zur ungesättigten Säure VI (statt dieser allylartigen Umlagerung wäre auch eine «Ketisierung» zur α,β -Dihydroxysäure und anschließende Wasserabspaltung \rightarrow VI denkbar); Ringschluß zum Lacton VII, der Enolform von IV.



Ein analoger Mechanismus gestattet auch die Deutung der früher aufgefundenen⁶ Decarboxylierung von α,β -Diketo-butylolacton (VIII) zu Brenztraubensäure:



H. DAHN und H. HAUTH

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

⁵ B. R. BROWN, *Quart. Rev.* 5 (1951) 131.

⁶ F. MICHEEL und F. JUNG, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 67 (1934) 1660.

Zur Autoxydation mehrkerniger Systeme (Teil A) und von α,β -ungesättigten Ketonen (Teil B)*

A 1) Bereits 1940 fanden wir, daß flüssiges Tetrahydroacenaphten (abgekürzt *Tetraphten*) C₁₂H₁₄ (I) erheblich schneller als Tetralin Sauerstoff absorbiert unter Ab-

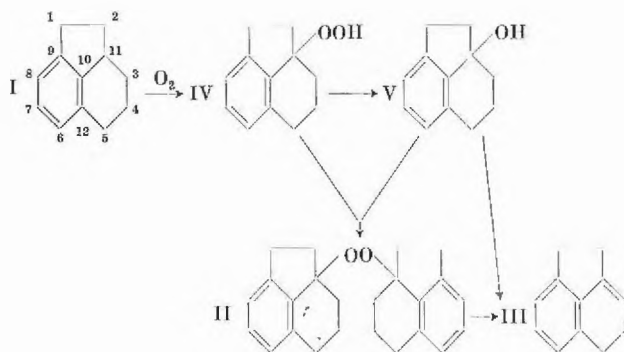
* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. September 1956 anläßlich der Somerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel. Die ausführliche Arbeit erscheint in der *Chem. Ber.*

scheidung eines sehr beständigen schwerlöslichen *Peroxyäthers* C₂₄H₂₆O₂ (II) vom Smp. 187°, der beim Erhitzen über 200° oder mit heißem Eisessig ein sehr sauerstoffempfindliches und polymerisables *Dihydroacenaphten* C₁₂H₁₂ (III) vom Smp. 36° gab, woraus der tertiäre Charakter beider Tetraphtenylreste von II gefolgert wurde.

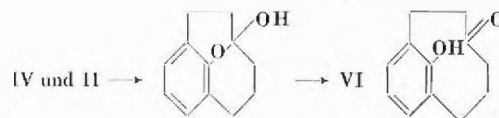
Dieser erste durch unkatalysierte Autoxydation eines Kohlenwasserstoffs erhaltene Peroxyäther II konnte entweder direkt aus zwei Tetraphtenylradikalen der autoxydativen Dehydrierung und molekularem Sauerstoff entstanden sein oder aus einem wenig beständigen Hydroperoxyd durch spontane Umwandlung. Durch Co^{II} -katalysierte Zersetzung hatten W. TREIBS und G. PELLMANN einige Hydroperoxyde in Peroxyäther übergeführt.

A2) Die Isolierung des überaus wärme-, lauge- und säureempfindlichen *Tetraphtenyl-hydroperoxyds*-(II) $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (III) gelang gemeinsam mit J. THÖRMER erst dann, als wir die Sauerstoffbegasung bei nur 40° im Quarz- und nicht im Glasgefäß durchführten. Durch Verteilung zwischen Petroläther (löst Tetraphthen) und 90prozentigem Alkohol (löst Hydroperoxyd) wurde III in 85prozentiger Reinheit (CRIGEE-Test, ZEREWITNOFF, Jodtitration) erhalten und mittels Natriumsulfit zum Tetraphthenol-(II) (V) (beständiger Chromsäureester) reduziert. Der säureempfindliche tertiäre Alkohol V wurde nunmehr auch aus dem Peroxyäther II durch Spaltung mittels metallischem Natrium in 65prozentiger Ausbeute erhalten. Er dehydratisiert äußerst leicht zum Dihydro-acenaphten III.

Als letztes Glied der Beweisführung gelang uns die Synthese des Peroxyäthers II durch Erwärmen eines molaren Gemisches von Tetraphthenol-(II) V und Tetraphthenyl-hydroperoxyd-(II) IV ohne Katalysator (Mineralsäuren wirken dehydratisierend) in 45prozentiger Ausbeute. Die beschriebenen Abwandlungen und den Autoxydationsverlauf gibt die Formelreihe wieder:



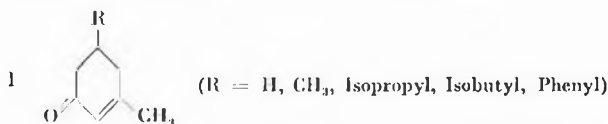
A3) Bekanntlich läßt sich Cumylhydroperoxyd nach HOCK durch Mineralsäuren in Phenol und Aceton spalten. Nach vielen vergeblichen Versuchen (Säureempfindlichkeit) gelang die Darstellung und Isolierung einer festen laugelösllichen Verbindung (Smp. 78°) der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ mit Ketonigenschaften aus autoxydiertem Tetraphthen, die die aus dem Hydroperoxyd IV entstandene Ansa-Verbindung VI sein dürfte.



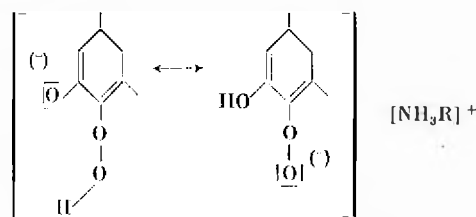
Die Untersuchungen, auch mit analogen Systemen, werden fortgesetzt.

B1) Aus α,β -ungesättigten Ketonen entstehen nach E. WEITZ (1921) mittels H_2O_2 in alkoholisch-alkalischer Lösung, nach W. TREIBS (1928–1935) durch Autoxydation im gleichen Milieu α -Oxydoketone bzw. deren Abwandlungsprodukte. In der Annahme, daß in beiden Fällen laugeunbeständige Peroxyde die Primärprodukte seien, ersetzte W. TREIBS bei der Reaktion von WEITZ die Lauge durch Ammoniak und erhielt aus 1,3-Dimethylcyclohexanon (Formel I; $\text{R} = \text{CH}_3$) 1935 das erste kristallisierte *Ketonperoxydammoniakat* der Bruttoformel ($\text{Keton}, \text{O}_2, \text{NH}_3$).

B2) Mit H. SEGEL gelang die Verallgemeinerung dieser Umsetzung. Während mit Ammoniak meist keine Ausscheidung eintrat, ließen sich ähnlich gebaute 6-Ringketone (Formel I) mit H_2O_2 und vielen primären Aminen (Methyl- bis Octadecylamin, Cyclohexylamin), nicht aber mit Anilin, sekundären Aminen (eine Ausnahme) und tertiären Aminen zu analogen kristallisierten Verbindungen ($\text{Keton}, \text{O}_2, \text{R-NH}_2$) umsetzen.



Die Peroxydammoniakate sind recht unbeständig. Als Ursache ihrer (wenn auch geringen) Stabilisierung nehmen wir Resonanz der beiden enolisch-anionischen Formen an:



Da alle bisher dargestellten Peroxydammoniakate (je 1 Mol) mit α,β -ungesättigten Ketonen (je 1 Mol) in alkalisch-alkoholischer Lösung jeweils zwei Mol der entsprechenden α -Oxydoketone geben, sind für die Reaktion von WEITZ und die Autoxydationen von W. TREIBS analog gebaute peroxydische Verbindungen als Primärprodukte wahrscheinlich gemacht.

W. TREIBS

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität
in Leipzig

Neuere Synthesen auf dem Peptidgebiet*

Die Peptidantibiotika haben bisher allen Syntheserversuchen widerstanden. Das ist hauptsächlich dem zyklischen Bau dieser Verbindungen zuzuschreiben. Erst die Verwendung aktivierter Ester¹ zur Knüpfung der Peptidbindung hat die Synthese eines natürlich vorkommenden Cyclodekapeptides, des Gramacidin S² (Abb. 1), ermöglicht.

Wesentlich zum Gelingen der Reaktion hat die Entwicklung einer neuen Methode zur Herstellung aktivierter Phenylester beigetragen. Sie besteht in der Umsetzung einer Carbonsäure mit einem negativ substituierten Diphenyl-sulfit (I, -X = -NO₂, -SO₂CH₃, -CN usw.) in Gegenwart einer tertiären Base. Untersuchungen über den Verlauf der Reaktion deuten auf das Auftreten eines (unstabilen) gemischten Säureanhydrides (II) hin, welches sofort mit abgespaltenem Phenolat-ion (III) zum substituierten Carbonsäure-phenylester (IV) reagiert (Schema 1).

Auf diese Weise wurde N-Trityl-L-valyl-L-(N^δ-tosyl)-ornithyl-L-leucyl-D-phenylalanyl-L-prolyl-L-valyl-L-(N⁰-tosyl)-ornithyl-L-leucyl-D-phenylalanyl-L-prolin-p-nitrophenylester hergestellt. Die selektive Abspaltung der Tritylgruppe wurde bei -5° mit Trifluoressigsäure und Wasser bewerkstelligt. Die Zyklisierung gelang mit Ausbeuten von 25 bis 30 % nach der von uns früher beschriebenen allgemeinen Methodik in Pyridinlösung³. Das entstandene Ditosyl-gramacidin S ist eine schön kristallisierte Verbindung vom Smp. 320°. Sie wurde mittels Ionenaustauscher von offenkettigen Peptiden abgetrennt. Endgültige Reinigung erfuhr sie durch multiplikative Verteilung im System 85prozentiges Methanol – Tetrachlorkohlenstoff. Sie erwies sich als identisch mit Material, welches aus authentischem Gramacidin S (uns in freundlicher Weise von R. L. M. SYNGE überlassen) hergestellt worden war. Durch Abspaltung der Tosyl-

gruppen mit Natrium in flüssigem Ammoniak wurde Gramacidin S erhalten. Das Di-hydrochlorid war identisch mit authentischem Material und zeigte gleiche antibiotische Wirksamkeit.

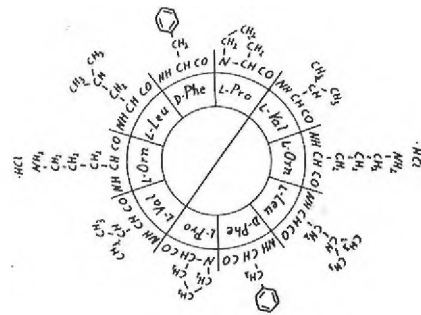
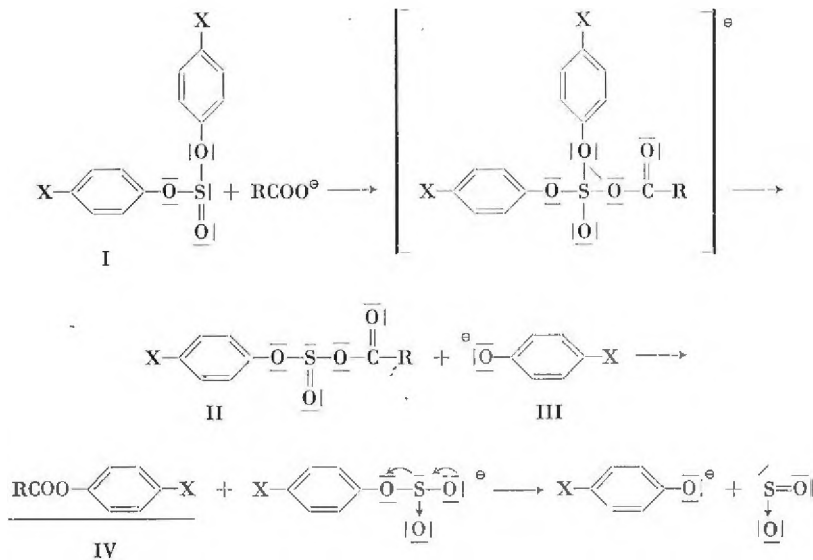


Bild 1. Gramacidin S

gruppen mit Natrium in flüssigem Ammoniak wurde Gramacidin S erhalten. Das Di-hydrochlorid war identisch mit authentischem Material und zeigte gleiche antibiotische Wirksamkeit.

Aktivierter Phenylester – nach unserer neuen Sulfit-Methode hergestellt – erlaubten ebenfalls (W. RITTEL, B. ISELIN und H. KAPPELER) die Synthese eines biologisch wirksamen, offenkettigen Dekapeptides mit der Aminosäuresequenz des Blutdruckregulators Hypertensin I, des Aspartyl-arginyl-valyl-tyrosyl-valyl-histidyl-prolyl-phenylalanyl-histidyl-leucins.



Schema 1. Sulfit-Methode

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. September 1956 anlässlich der Somerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.

¹ R. SCHWYZER, B. ISELIN und M. FEURER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 69.

² Vgl. R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.* 39 (1945) 363 und spätere Arbeiten; R. SCHWYZER und P. SIEBER, *Angew. Chem.* 68 (1956) 518.

³ R. SCHWYZER, B. ISELIN, W. RITTEL und P. SIEBER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 872.

R. SCHWYZER und P. SIEBER

Forschungslaboratorien der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, Pharmazeutische Abteilung

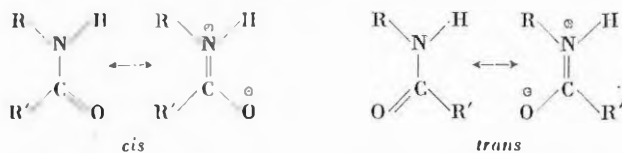
Neue Beiträge zur organischen Stickstoffchemie*

A) Zur Konfiguration der Peptid-Bindung (mit H. WALZ und H. BRADÉ)

B) Die Arylwanderung bei der Beckmann-Umlagerung (mit I. UGI, M. ASSEMI, J. WITTE, H. WALZ und W. JIRA)

C) Die Lösung eines klassischen Problems der organischen Stickstoffchemie (mit I. UGI)

A) Das N-monosubstituierte Säureamid, das Strukturelement der Peptide, vermag in bezug auf die Reste R und R' in zwei geometrisch isomeren Plankonfigurationen aufzutreten, wobei die Röntgenanalyse der Acylaminosäuren und Dipeptide für den kristallisierten Zustand die *trans*-Konfiguration sicherstellte.

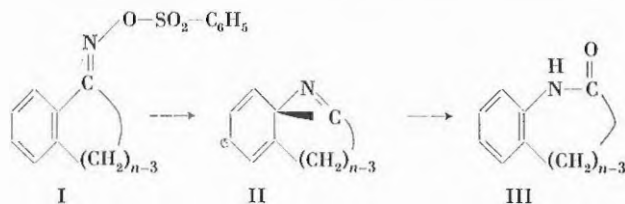


Zu dem bislang fehlenden, vergleichenden Studium *cis*- und *trans*-konfigurierter Amide fand der Verfasser in der homologen Reihe der Lactame mit 5 bis 19 Gliedern ein geeignetes Modell. In den Lactamen niedriger Ringgröße findet sich zwangsläufig die *cis*-Konfiguration fixiert, während in den höheren Homologen der Ring auch über die *trans*-Positionen gespannt werden kann. Die Konzentrationsabhängigkeit der Molpolarisation in Benzol zeigt eindeutig, daß die Lactame mit 5 bis 9 Gliedern *cis*-, vom 10-Ring an aufwärts *trans*-konfiguriert sind. Nur die *cis*-Amide vermögen nämlich dimere zyklische Brückenassoziate unter Verminderung des elektrischen Moments zu bilden; die *trans*-Amide liefern Kettenassoziate unter Momentvergrößerung. Die Dipolmomente der monomeren Lactame sind für *cis*- und *trans*-konfigurierte Vertreter annähernd gleich. Auch die Löslichkeiten, UV- und IR-Spektren lassen den *cis-trans*-Übergang in der homologen Lactamreihe erkennen.

B) Die Oxim-benzolsulfonate I zeigen von $n=5$ bis $n=8$ einen steilen Anstieg in der Geschwindigkeit der Beckmann-Umlagerung. Dieses Phänomen zusammen mit der alten Erfahrung, daß bei der Beckmann-Umlagerung Aryl unter milderer Bedingungen wandert als Alkyl, legten nahe, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das verbrückte Ion II als Zwischenstufe der Arylwanderung auftritt. Die treibenden Kräfte der Bildung von II entsprechen denen der Bildung des Phenonium-Ions, wengleich II spannungsmäßig durch die Doppelbindung im dreigliedrigen Ring noch stärker belastet ist. II ist ein Spiransystem mit die *o*-Positionen verbindender Polymethylenkette. Die oben angeführte Reihe I steigender Ringgröße ist die Reihe zunehmender sterischer Eignung zur Bildung von II.

II entspricht der Zwischenstufe einer elektrophilen aromatischen Substitution. Daß die Beckmann-Arylwanderung tatsächlich eine solche einschließt, zeigt die

kinetische Untersuchung der Chapman-Umlagerung substituierter Acetophenon-oxim-trinitrophenyl-äther. Elektronenliefernde Substituenten erhöhen, elektronenanziehende vermindern die Tendenz zur Umlagerung. Die



Wanderungsgeschwindigkeiten von *p*-Nitrophenyl- und *p*-Methoxyphenyl verhalten sich z. B. wie 1 : 1 000 000; in der Größenordnung ist das bereits der Substituenteneffekt der elektrophilen Substitution.

C) Die zunehmende Stabilität gegenüber Säuren und Oxydationsmitteln in der Reihe Pyrrol, Pyrazol, Triazol, Tetrazol löste schon früh den Wunsch aus, im Pentazol das Endglied dieser aromatischen Reihe zu bereiten. Von zahlreichen, erfolglosen Versuchen ist der von HANTZSCH bemerkenswert, der aus Benzol-diazoniumsalz und Natriumazid nicht Phenyl-pentazol, sondern Phenylazid und Stickstoff erhielt.

Trotz des glatten Ablaufs – die Reaktion des Benzol-diazonium-chlorids mit Lithium-azid in Methanol gibt 100 % Diazonium-Stickstoff und 98,5 % Phenylazid – ist eine kinetisch indizierbare Reaktionsverzweigung vorhanden. Vereinigt man die Komponenten bei -51° in Methanol, dann treten 75 % des Diazonium-Stickstoffs in einer unimolekularen Reaktion mit Halbwertszeit von 4,2 min aus. Erst beim Aufwärmen im 0° -Bad folgen die restlichen 25 %, ebenfalls in Reaktion erster Ordnung mit Halbwertszeit von 13,7 min.

Das Verhältnis der primären und sekundären Stickstoffentwicklung hängt etwas vom Lösungsmittel ab. In Wasser beträgt es 65 : 35 %, wie die graphische Approximation eines volumetrisch verfolgten 0° -Versuchs zeigt. Hier tritt eine bemerkenswerte Zahlenbeziehung zu einem von CLUSTUS und HÜRZELER 1954 beschriebenen Versuch mit ^{15}N -Markierung auf, wobei die Prozentzahlen das Schicksal der Markierung wiedergehen:

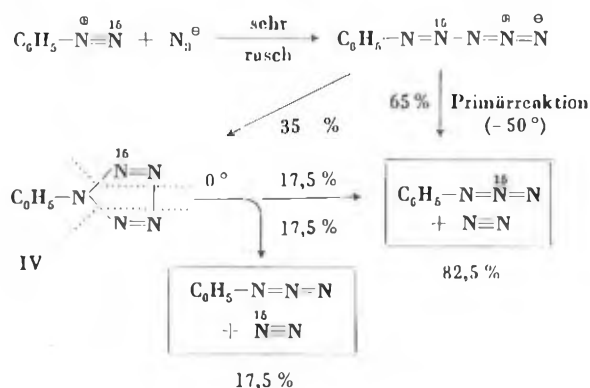


Für die Hauptreaktion postulierten diese Autoren die Stickstoffabspaltung aus dem primär gebildeten Benzoldiazo-azid, während die Nebenreaktion, die zur Markierung des molekularen Stickstoffs führt, unklar blieb.

Die kinetischen Versuche des Verfassers legen folgendes Reaktionsschema nahe, bei dem das als Zwischen-

* Vorgetragen am 18. Oktober 1956 vor der Basler Chemischen Gesellschaft.

stufe gebildete Phenyl-pentazol für die sekundäre Stickstoffentwicklung verantwortlich ist. Das Phenyl-pentazol kann beim Zerfall bei 0° nicht länger zwischen seinen Ringpositionen 2 und 5 unterscheiden, wird also mit gleicher Chance die beiden in IV gekennzeichneten Zerfallswege nutzen.



Das Experiment, das die Symmetric-Eigenschaften der für den «Sekundär-Stickstoff» verantwortlichen Zwischenstufe eindeutig beweist, wurde im Laborato-

rium des Verfassers in Zusammenarbeit mit dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführt. Endständig ^{15}N -markiertes Benzol-diazoniumchlorid wurde mit Lithium-azid in Methylglykol in der Hochvakuumapparatur umgesetzt. Der bei -25° gesammelte Stickstoff der Primärreaktion erwies sich als frei von Markierung. Der anschließend bei 0 bis 10° aufgefangene «Sekundär-Stickstoff» zeigte die für Pentazol als Zwischenstufe zu erwartende Verdünnung der Markierung mit dem Dreifachen an natürlichem Stickstoff.

Die Isolierung der Aryl-pentazole wird von I. UGI im Laboratorium des Verfassers angestrebt. Im Phenyl-pentazol konkurrieren Pentazol- und Anilin-Mesomerie um das freie Elektronenpaar am dreibindigen Stickstoff. Je weniger infolge elektronenliefernder Substitution besagtes Elektronenpaar am Stickstoff vom Arylrest beansprucht wird, um so stabiler ist das aromatische Pentazol-System. Die Bildungs- und Zerfallstendenz der Aryl-pentazole in Abhängigkeit vom Aryl steht mit dieser Voraussage in Einklang.

R. HUISGEN

Institut für Organische Chemie
der Universität München

Chronique Chronik Cronaca

Comité Suisse de la Chimie. Les trois sociétés qui sont représentées au Comité Suisse de la Chimie ont renouvelé leurs délégations pour la période 1956-1961 comme suite: Société Suisse de Chimie: M. M. GUYER et CHERBULIEZ. M. le Professeur STOLL, un des deux délégués de cette société et en même temps président du Comité, a été nommé Président de l'UICPA et a quitté en raison de ce fait le comité. Société Suisse des industries chimiques: M. M. U. SIEBER et R. C. VETTER. Société Suisse de Chimie analytique et appliquée: M. M. HÖGL et ACHERMANN. M. WENGER, actuellement Recteur de l'Université de Genève a demandé à être relevé de ses fonctions de délégué au Comité. Le Comité a désigné comme Président M. CHERBULIEZ, comme vice-Président M. VETTER et comme Secrétaire M. ACHERMANN. Aux séances de Comité prennent part avec voix consultatives également les présidents des trois sociétés, actuellement M. le Professeur GUYER pour la Société Suisse de Chimie (déjà membre du Comité), M. le Dr WILHELM pour la Société Suisse des industries chimiques et M. le Dr JAAG pour la Société Suisse de Chimie analytique et appliquée.

Chemische Gesellschaft Zürich. Anlässlich der Generalversammlung vom 31. Oktober 1956 wurde der Vorstand für das Jahr 1956/57 wie folgt bestellt: Prof. Dr. H. GÜNTARD, Präsident; PD Dr. C. H. EUGSTER, Vizepräsident; PD Dr. N. IBL, Sekretär; Dr. H. GÄUMANN, Kassier. Der Mitgliederbestand belief sich am 10. Oktober 1956 auf 183 ordentliche Mitglieder und 79 Kollektivmitglieder.

Université de Genève. M. le Professeur PAUL-E. WENGER, Directeur des Laboratoires de Chimie Analytique et de Microchimie, a été nommé Recteur de l'Université de Genève pour la période de 1956-1958.

Kolloquium über Eiweißchemie. Das Zentrallaboratorium des Blutspendedienstes des Schweizerischen Roten Kreuzes hat vom 24. bis 26. Oktober im Theodor-Kocher-Institut in Bern unter der Leitung von Prof. Dr. HANS NITSCHMANN (Bern) ein

Kolloquium über die Chemie der menschlichen Bluteiweiße durchgeführt, an dem sich 70 Mediziner und Eiweißchemiker aus acht europäischen Ländern beteiligten. Es kamen die Methoden der technischen Blutplasmafraktionierung und die klinische Verwendung von Plasmafraktionen, ferner das komplexe Gebiet der Blutgerinnungschemie sowie die physikalisch-analytischen Methoden der Proteinchemie zur Sprache.

Nobelpreisträger 1956

Der Nobelpreis für Chemie wurde dem britischen Professor SIR CYRIL NORMAN HINSHELWOOD sowie dem russischen Professor NIKOLAI NIKOLAJEWITSCH SEMENOW für Forschungen über den «Mechanismus der chemischen Reaktionen» verliehen.

SIR CYRIL NORMAN HINSHELWOOD, Professor an der Universität Oxford, wurde 1897 in London geboren. Er absolvierte seine Studien am Balliol-College in Oxford. 1920 wurde er Professor am Trinity- und am Balliol-College. Seit 1950 bekleidet HINSHELWOOD das Amt eines Sekretärs der «Royal Society» für Beziehungen mit dem Ausland.

Professor NIKOLAI NIKOLAJEWITSCH SEMENOW, Direktor des Instituts für chemische und physikalische Forschung an der Akademie der Wissenschaften in Moskau, wurde 1896 in Saratow geboren. Seine Studien absolvierte er an der Universität in Leningrad, wo er von 1920 bis 1924 Assistent und von 1928 bis 1931 Professor war. Im Jahre 1931 wurde er zum wissenschaftlichen Direktor ernannt, hierauf zum Direktor des Institutes für chemische und physikalische Forschung an der Akademie der Wissenschaften in Leningrad. 1943 übersiedelte SEMENOW ans Institut in Moskau, wo er dessen Reorganisation vornahm. 1941 wurde ihm der Stalin-Preis verliehen und 1945 der Lenin-Preis.

Der Nobelpreis für Physik wurde den drei amerikanischen Wissenschaftlern Dr. WALTER H. BRATTAIN, Professor JOHN

BARDEEN und Dr. WILLIAM SHOCKLEY für ihren Beitrag an die Erfindung und Entwicklung des «Transistors», der für die Elektrotechnik von großer Bedeutung ist.

Der Nobelpreis für Physiologie und Medizin ist gemeinsam Professor A. COURNAUD (New York), Dr. W. FORSSMANN (Bad Kreuznach) und Professor D. W. RICHARDS jr. (New York) zugesprochen worden. Die Verleihung des Preises an diese drei Wissenschaftler erfolgte für ihre Entdeckungen auf dem Gebiete der pathologischen Kreislaufstörungen und der Herzkrankheiten.

Atomkraftwerk Calder Hall. Am 17. Oktober wurde in Cumberland das erste Atomkraftwerk Großbritanniens in Betrieb gesetzt. Es handelt sich um das erste wirtschaftlich bedeutende Atomkraftwerk der Welt. Die Energieproduktion beträgt vorläufig 92 000 Kilowatt, soll aber auf 300 000 Kilowatt gesteigert werden. Bei Einbezug des Preises für Plutonium, das als Nebenprodukt entsteht, kommt der Energiepreis etwa gleich hoch zu stehen wie bei den andern Kraftwerken in Großbritannien.

Internationale Atomenergiebehörde. Die von 82 Nationen beschickte Statutenkonferenz für die Schaffung einer Internationalen Atomenergiebehörde hat am 23. Oktober in New York einstimmig beschlossen, den permanenten Sitz der Behörde in Wien zu errichten. Die Behörde wird ihre Arbeit aufnehmen, sobald die Parlamente von 18 Ländern die ausgearbeiteten Statuten ratifiziert haben werden.

Strahlenkonferenz. Am 22. Oktober 1956 trat in New York das wissenschaftliche Komitee zum Studium der atomischen Strahlenwirkungen zu seiner zweiten Tagung zusammen, in der die von den einzelnen Regierungen eingesandten wissen-

schaftlichen Beiträge geprüft wurden. Vom Eidgenössischen Gesundheitsamt ist ein Bericht über die in der Schweiz durchgeführten Untersuchungen, begleitet von zahlreichen Publikationen, eingeschickt worden. Die Konferenz befaßt sich in verschiedenen Arbeitsgruppen mit genetischen Fragen, mit den Wirkungen von radioaktiven Strahlungen, die von außen auf den Organismus einwirken, sowie von Strahlungen, die im Organismus absorbierte Isotopen aussenden. Ferner prüft sie die Einflüsse der natürlichen Radioaktivität und der Bestrahlung bei medizinischer Behandlung sowie die Folgen der Verunreinigungen des Milieus durch Atomexplosionen und Atomenergieanlagen. Im Komitee, das von der Generalversammlung der Vereinten Nationen eingesetzt wurde, sind folgende 16 Länder vertreten: Ägypten, Argentinien, Australien, Belgien, Brasilien, England, Frankreich, Japan, Indien, Irland, Kanada, Mexiko, Rußland, Schweden, Tschechoslowakei und Vereinigte Staaten von Amerika.

Dr. François Débat, Generaldirektor der gleichnamigen Laboratorien und Gründer der Zeitschrift *Arts et Médecine* ist Mitte Oktober in Paris im Alter von 74 Jahren verstorben. Er war Mitglied der Kunstakademie.

Amedeo Avogadro. Am 9. Juli 1956 war es 100 Jahre her, seit AMEDEO AVOGADRO DI QUAREGNA in Turin verstarb. Aus diesem Anlaß fanden in Italien Gedenkfeiern verschiedener wissenschaftlicher Gesellschaften statt. In Vercelli, wo AVOGADRO in den Jahren 1809 bis 1819 am Lyzeum unterrichtet und wo er seine bekannte Hypothese über die Proportionalität der Gasdichten und der Molekulargewichte aufgestellt hatte, wurde am 8. September aus Anlaß des 100. Todestages ein Denkmal mit seiner Büste eingeweiht.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 29. November: Prof. Dr. A. W. JOHNSON (University of Nottingham), The Chemistry of Vitamine B₁₂.

Berner Chemische Gesellschaft. 6. Dezember: PD Dr. R. SCHWYZER (Ciba, Basel), Zyklische Peptide.

Chemische Gesellschaft Zürich. 28. November: Prof. Dr. A. W. JOHNSON (University of Nottingham), The Chemistry of Vitamine B₁₂. – 12. Dezember: Prof. Dr. R. BOISSONNAS (Université de Genève), Synthese hormonaler Peptide.

Photographisches Kolloquium der ETH. 22. November: Dr. Ing. G. WOLF (Institut für den wissenschaftlichen Film, Göttingen), Stand und Entwicklungslinien des wissenschaftlichen Films (mit Vorführungen). – 6. Dezember: Dr. W. JAENICKE (Dozent am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie an der TH Karlsruhe), Photographische Entwicklung als Elektrodenvorgang. – 20. Dezember: PD Dr. H. AMMANN (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Der Reifprozeß in der photographischen Emulsionstechnik.

Die Volkshochschule des Kantons Zürich veranstaltet vom 11. Januar bis 15. Februar 1957, je Dienstag abends, einen Vortragszyklus über «Die schweizerische chemische Industrie». Es werden sprechen: Dr. E. GANZONI (Zürich) über die Bedeutung der chemischen Industrie in der Schweiz, Dr. K. RÖHNER (Basel) über die Stellung der schweizerischen chemischen Industrie in der Weltwirtschaft, Dr. E. JÜCKER (Basel) über Arzneimittel pflanzlichen Ursprungs, PD Dr. A. MARXER (Basel) über die synthetischen Arzneimittel, Dr. W. WINKELMANN (Basel) über Vitamine und Hormone als Heilmittel, Dr. H. RAUCH (Bern) über Industrie und Diätetik, Dr. P. MÜLLER (Basel) über die Entwicklung der Schädlingsbekämpfung und der Agrochemie, Dr. G. SCHETTY (Basel) über die Farbstoff- und Textilhilfsmittelindustrie, Dr. E. MERIAN (Basel) über die

technische Bedeutung der Azofarbstoffe, PD Dr. A. BIELER (Zürich) über Hochschule und Industrie.

Abwasserbiologischer Einführungskurs. Die Bayrische biologische Versuchsanstalt führt in der Zeit vom 4. bis 8. März 1957 in München unter der Leitung von Prof. Dr. R. DEMOLL und Prof. Dr. H. LIEBMANN einen Abwasserbiologischen Einführungskurs durch. Es werden folgende Themen behandelt: Einführung, Methodik, die Leitformen bei Gewässerunreinigungen, Mechanische und biologische Abwasserreinigung, Wasserhygiene. Am 7. März findet eine Exkursion statt. Kursgebühr DM 50.–. Anmeldungen bis am 25. Februar 1957 an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Veterinärstraße 13, München 22.

Rassemblement des Arts Chimiques 1956. Über die vom 18. November bis zum 3. Dezember 1956 in Paris stattfindenden Veranstaltungen ist bereits in *Chimia 10* (1956) 65 und 140 hingewiesen worden.

Fatipec-Kongreß 1957. Die Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker organisiert in Luzern den vom 23. bis 27. September stattfindenden 4. Kongreß der Fédération d'Associations de Techniciens des Industries des Peintures, Vernis, Emaux et Encres d'Imprimerie de l'Europe Continental. Das Thema des Kongresses lautet: Chemie und Technologie ausgewählter synthetischer Lackbindemittel. Das Vortragsprogramm umfaßt: A. Polyesterharze: Durch Addition bzw. Kondensation vernetzbare Systeme; durch Polymerisation vernetzbare Systeme. Sektion B: Epoxyharze: Vernetzbare Systeme; Systeme aus veresterten Typen. Sektion C: Polymerisationsharze: Fertig vorgebildete Systeme für physikalische Filmbildung; Partiiell vorgebildete weiter vernetzbare Systeme. Die Anmeldung von Vorträgen hat bis zum 1. Dezember 1956 an den Präsidenten der wissenschaftlichen Kommission, Dr. G. H. OTT, c/o Ciba AG, Basel, zu erfolgen. Die druckfertigen Manuskripte sind bis am 1. Mai 1957 einzureichen.

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 22. und 23. September 1956 in Basel

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hielt ihre Sommerversammlung im Rahmen der Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft im Bernoullianum in Basel ab. Der Nachmittag des 22. September und ein Teil des Vormittags des 23. September waren den 15 Vorträgen gewidmet, über welche nachstehend referiert wird.

An der den Vorträgen sich anschließenden geschäftlichen Sitzung begrüßte der Präsident, Professor GUYER (Zürich), die Teilnehmer und insbesondere die Herren Professor KARRER (Zürich) als Vertreter der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Dr. JAAG (Biel) als Vertreter der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Professor HOPFF (Zürich) als Vertreter der Gesellschaft Deutscher Chemiker sowie Professor CHERBULIEZ (Genf) als neugewählten Präsidenten des Schweizerischen Komitees für Chemie.

Das Protokoll der Winterversammlung vom 26. Februar 1956 in Neuenburg, das den *Helvetica Chimica Acta* im Druck beigelegt worden ist, wurde diskussionslos genehmigt.

Die nächste Winterversammlung wurde auf Samstag, den 23. Februar 1957, in Bern angesetzt.

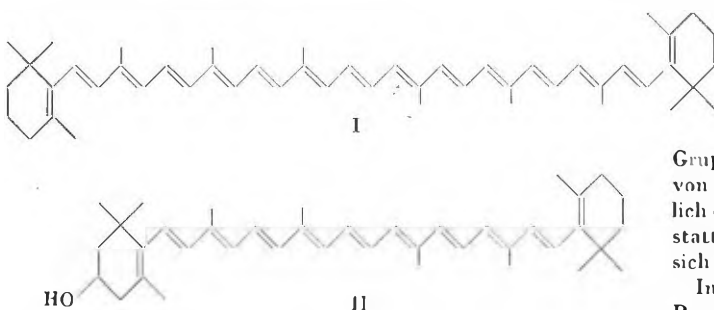
Der Vorstand legte der Versammlung einen Antrag auf Revision von Artikel 7 der Gesellschaftsstatuten vor, welcher die Zuwendungen an einen Fonds für die Ausrichtung von Beiträgen an Aufgaben gemeinnützigen Charakters betrifft. Der revidierte Artikel soll der nächsten Winterversammlung zur endgültigen Beschlußfassung unterbreitet werden.

Professor CHERBULIEZ orientierte die Versammlung über Zusammensetzung und Tätigkeit des Schweizerischen Komitees für Chemie und machte als Präsident des Redaktionskomitees der *Helvetica Chimica Acta* einige Angaben über die Herausgabe dieser Zeitschrift.

Nach Schluß der Versammlung trafen sich 70 Teilnehmer zu einem gemeinsamen Mittagessen im Stadt-Casino. A. BIELER

O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. RYSER, G. SAUCY und P. ZELLER (Basel), *Neue Synthesen in der Carotinoidreihe*

Decapreno- β -carotin I wurde nach dem Aufbauprinzip $C_{19} + C_{12} + C_{10} = C_{50}$ aus dem Acetal des β - C_{19} -Aldehyds und einem C_{12} -Dienoläther synthetisiert.



Kryptoxanthin II wurde in Fortführung früherer Arbeiten erstmals totalsynthetisch gewonnen.

Ester des Bixins und Crocetins wurden aus symmetrischen Dialdehyden und α -Bromessig- bzw. α -Brompropionestern in vorzüglicher Ausbeute hergestellt.

Die bisherigen Befunde über die Strukturspezifität der Vitamin-A-Wirkung in der Carotinoidreihe wurden dargelegt.

Autoreferat

W. NOWACKI und J. N. SILVERMAN (Bern), *Die Kristallstruktur von basischem Zinkchlorid II*

Basisches Zinkchlorid II (= Zinkhydroxychlorid II) (B_2) der Zusammensetzung $Zn_5(OH)_6Cl_2 \cdot H_2O$ wurde aus ZnO und $ZnCl_2$ synthetisiert. B_2 verliert das Kristallwasser und nimmt es reversibel wieder auf (sehr langsam). Die rhomboedrische Struktur [$a_H = 6,34$, $c_H = 23,64$ Å; $Z = 3$; $D_{3d}^5 - R3m$] ist eine Schichtstruktur bestehend aus (Zn-OH)-Hauptschichten (HS) vom $C6$ -Typ (deformiert), bei denen $\frac{1}{4}$ der Zn (= Zn_{II}) beidseitig senkrecht aus der Schicht verschoben sind, Cl und H_2O in der Mitte zwischen den HS sich befinden; Koordination der Zn_I (in HS) = oktaedrisch-heteropolar (OH), der Zn_{II} = tetraedrisch-kovalent (O, Cl) [geordnete Doppelschichtenstruktur mit undeformierten Metallionenschichten mit Lücken (FEITKNECHT)]. Diese Struktur darf als Prototyp eines bei Hydroxysalzen recht weit verbreiteten Strukturtyps gelten.

Autoreferat

W. NOWACKI, H. BÜRKI, G. F. BONSMA und H. JAGGI (Bern), *Direkte röntgenographische Konstitutionsbestimmung von 7-Bromcholesteryl bromid, -chlorid und -methyläther, von Erythrolin und Kristallstrukturbestimmung der Phthalsäure* (als vorläufige Mitteilung auf S. 254 veröffentlicht)

W. SIMON und E. HEILBRONNER (Zürich), *Vollautomatische Anlage zur Mikrobestimmung von Dissoziationskonstanten* (als vorläufige Mitteilung auf S. 256 veröffentlicht)

E. KOVÁTS und E. HEILBRONNER (Zürich), *Standardsubstanz-Technik zur gas-chromatographischen Charakterisierung organischer Verbindungen* (erscheint als vorläufige Mitteilung im Dezemberheft der *Chimia*)

E. C. GROB und R. BÜTLER (Bern), *Neues über die Beteiligung der Essigsäure am Aufbau des β -Carotins* (als vorläufige Mitteilung auf S. 258 veröffentlicht)

A. DE BARBIERI und A. PEDRAZZOLI (Mailand), *Partielle asymmetrische Synthese von Derivaten des p-substituierten Phenylalanins* (als vorläufige Mitteilung auf S. 260 veröffentlicht)

A. MARXER (Basel), *Neue Äthylennimin-Derivate in der Chinonreihe* (als vorläufige Mitteilung auf S. 260 veröffentlicht)

J. KOLLONITSCH, V. GÁBOR und A. HAJÓS (Budapest), *Neuere Peptidsynthesen mit Hilfe von Alkylmercaptoformylderivaten*

Wie wir schon in einer vorläufigen Mitteilung veröffentlicht haben¹, kann die von EHRENSVÄRD für die Zwecke der Peptidsynthese empfohlene Phenylmercaptoformyl-(Phenylthiocarbonyl)-Gruppe² mit Abbau durch Persäure mit befriedigenden Ausbeuten entfernt und so für die Zwecke der Peptidsynthesen verwendet werden. Da die Phenylmercaptoformyl-

Gruppe nur in Aminosäureestern einführbar ist (bei der Reaktion von Phenylmercaptochlorid mit Aminosäureanionen tritt nämlich die Bildung von Carbonyl-bis-aminosäuren ein³), haben wir statt ihr die Benzylmercaptoformyl-Gruppe verwendet, welche sich als eine sehr vielseitig verwendbare Schutzgruppe erwies.

In unseren neueren Untersuchungen haben wir statt des Benzylmercaptoformylchlorids, welches bei empfindlicheren Personen allergische Symptome verursachen kann, für die Verwendung des Butylmercaptoformylchlorids (BuMF-Chlorid)

¹ J. KOLLONITSCH, V. GÁBOR, und A. HAJÓS, *Nature* 177 (1956) 841-2.

² G. C. H. EHRENSVÄRD, *Nature* 159 (1947) 500.

³ W. H. SCHULLER, C. NIEMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3425; D. G. CAOSBY und C. NIEMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4458.

Versuche durchgeführt. Mit BuMF-Chlorid können die Aminosäuren, Aminosäureester und Peptide ausgezeichnet acyliert werden. Die gut kristallisierenden BuMF-Abkömmlinge können mit gutem Ergebnis als acylierende Komponenten für die Synthese von BuMF-Peptiden verwendet werden. Diese können mit der oben erwähnten Persäuremethode zu den entsprechenden Peptiden abgebaut werden. Der Vorzug dieser Abkömmlinge ist, daß sie, mit der Carboxygruppe kombiniert, sehr vorteilhaft für die Synthese der polyfunktionellen Peptidabkömmlinge verwendbar sind. Die BuMF und Carboxygruppen sind in beliebiger Reihenfolge in die Diaminocarbonsäuren (z. B. Lysin bzw. Ornithin) einführbar, und sind in der Reihenfolge nach dem Bedürfnis unabhängig von einander auch entfernbar, da die BuMF-Gruppe mit essigsaurem Bromwasserstoff nicht reagiert, die Carboxygruppe aber mit Persäure stabil ist. Die Abkömmlinge des Lysins bzw. Ornithins sind so einfach herstellbar, zwischen ihnen auch solche, welche mit anderen Methoden nicht oder nur auf sehr komplizierter Weise erhaltbar sind. Solche Abkömmlinge und ganz allgemein Diamino-carbonsäure-Derivate von ähnlichem Typ können in der Synthese von Peptiden mit antibiotischer Wirkung wahrscheinlich eine wichtige Rolle spielen.

Autoreferat

G. SCHWARZENBACH und M. HONDA (Zürich), *Sterisch behinderte Metallkomplexbildung* (als vorläufige Mitteilung auf S. 261 veröffentlicht)

K. WIELAND (Basel), *Das Absorptionsspektrum von $TaCl_5$ -Dampf in Abhängigkeit von der Temperatur* (als vorläufige Mitteilung auf S. 262 veröffentlicht)

H. DAHN und H. HAUTH (Basel), *Über die Decarboxymethylierung von dehydrierten Reduktionen* (als vorläufige Mitteilung auf S. 262 veröffentlicht)

K. TREINS (Leipzig), *Zur Autoxydation mehrkerniger Systeme und α, β -ungesättigter Ketone* (als vorläufige Mitteilung auf S. 263 veröffentlicht)

H. BEYER und TH. PYL (Greifswald), *Über die Bildung substituierter 1,2,4-Triaza-cyclooctatetraene*

Aus ω -Brom-acetophenon und Aminoguanidin entsteht in alkoholischer Bromwasserstoffsäure das Hydrobromid des ω -Brom-acetophenon-guanylhydrazons. Suspensiert man dieses Salz in absolutem Methanol und versetzt mit schwachen Basen (Ammoniak, Natrium- oder Ammoniumacetat) im Überschuß, so erhält man eine tiefgelbe Lösung, aus der beim Erwärmen

Die neue Verbindung besitzt die Bruttoformel $C_{17}H_{14}N_4$. Sie muß formal aus zwei Molekeln ω -Brom-acetophenon-guanylhydrazon-hydrobromid unter Verlust von vier Molekeln HBr und einer Molekel Aminoguanidin entstanden sein. Für die Dimerisation von ω -Halogen-acetophenon unter dem Einfluß von Basen finden sich in der Literatur einige Beispiele. So erhielt W. M. BOGOSLOWSKI¹ bei der Einwirkung wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf ω -Brom-acetophenon das *trans*-Dibenzoyläthylen. Später haben N. CAMPBELL und N. M. KHANNA² dieses Verfahren zur Synthese von 1,2-Dibenzoyläthylendervivaten verwendet. Eine ähnliche Reaktion führten vor kurzem W. HEFFE und F. KRÖHNKE³ mit Hilfe sekundärer Amine durch. Ferner konnten D. Y. CURTIN und E. W. THURSTON⁴ zeigen, daß aus ω -Brom-acetophenon und Phenylhydrazin das 1,3,6-Triphenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin entsteht.

Diese Tatsachen berechtigen zu der Annahme, daß auch im vorliegenden Falle eine Verknüpfung zweier Brommethylgruppen des Guanylhydrazons unter Austritt von Bromwasserstoff erfolgt. Anschließend muß Ringschluß und Abspaltung einer Molekel Aminoguanidin eintreten. Unter dieser Voraussetzung kann dem von uns erhaltenen Produkt mit obiger Bruttozusammensetzung nur die Konstitution des 1,2,4-Triaza-3-amino-5,8-diphenyl-cyclooctatetraens (I) zukommen. Den Beweis für das Vorliegen dieses neuartigen heterozyklischen Acht-rings ergaben eine Reihe chemischer Umsetzungen und das IR-Spektrum.

Obwohl bisher keine Zwischenprodukte gefaßt wurden, möchten wir nachstehendes Reaktionsschema, das über die Azo-vinylverbindung (V) führt, für sehr wahrscheinlich halten.

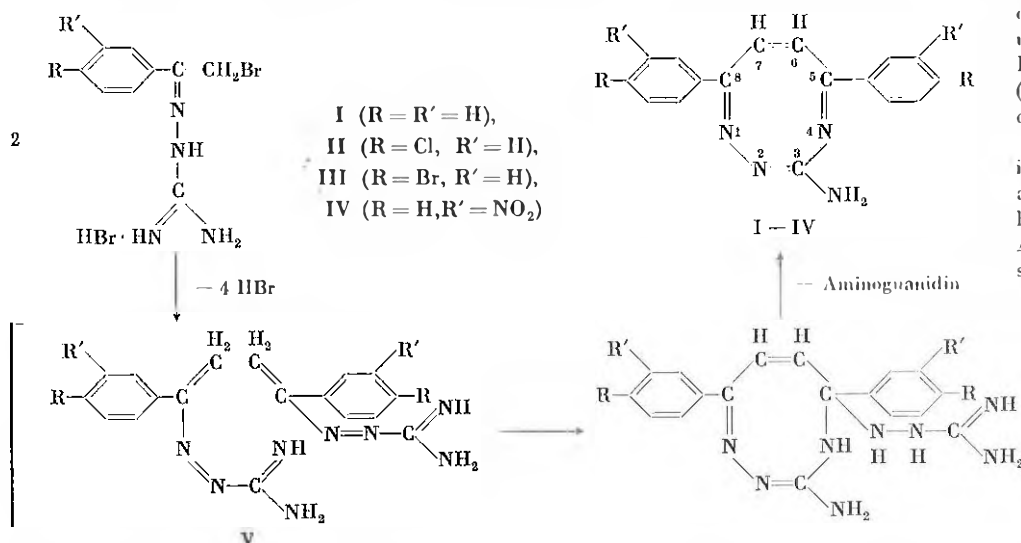
Der gleiche Reaktionsverlauf findet statt, wenn der Phenylkern im ω -Brom-acetophenon-guanylhydrazon-hydrobromid durch Chlor oder Brom (*p*-Stellung) bzw. die Nitrogruppe (*m*-Stellung) substituiert ist, und führt zu den orangegelben, krist. Verbindungen II, III und IV (siehe Schema).

Der Nachweis der primären Aminogruppe am C-Atom 3 gelingt einmal durch Umsetzen mit Phenylsenföhl bzw. Phenylisocyanat, wobei z. B. aus I der N-Phenyl-N'-[1,2,4-triaza-5,8-diphenyl-cyclooctatetraenyl-(3)]-thioharnstoff bzw. -harnstoff entsteht. Ferner geben I bis IV mit Acetanhydrid bzw. Benzoylchlorid in Pyridin ein N-Acetyl- bzw. N-Benzoyl-derivat. Für das teilweise Vorliegen der tautomeren Iminoform von I spricht die Umsetzung mit Isoamylnitrit, bei der ein krist. in Säuren und Alkalien lösliches Nitrosoderivat mit der Gruppierung $=N-NO \rightleftharpoons -N=NO$ isoliert wurde. Bei der Oxydation von I

(z. B. mit Wasserstoffperoxyd in alkalischem Medium) entsteht aus 2 Molekeln I das tiefgelbe 3,3'-Azo-(1,2,4-triaza-5,8-diphenyl-cyclooctatetraen).

Die C=C-Doppelbindung in I läßt sich durch Bromaddition nachweisen. Hierbei bildet sich unter HBr -Abspaltung das Monobromsubstitutionsprodukt von I.

Autoreferat



unter Braunfärbung orangefarbene Prismen (Ausbeute etwa 45%) ausfallen.

R. SCHWYZER und P. SIEBER (Basel), *Neuere Synthesen auf dem Peptidgebiet* (als vorläufige Mitteilung auf S. 265 veröffentlicht)

¹ J. Allg. Chem. (UdSSR) 14 (1944) 993.

² J. Chem. Soc. (London) (S) 1949, 22.

³ Chem. Ber. 89 (1956) 822.

⁴ J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) 5238.

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Qualitative Analyse. Von R. WALT. 125 Seiten. Verlag Vogel, Winterthur 1956. Gebunden Fr. 12.—. — «Ein Hilfsbuch für das analytisch-chemische Praktikum» nennt der Verfasser sein Buch. Er hat damit nicht eine Anleitung für den selbständig arbeitenden Anfänger (z. B. Hochscholstudenten), sondern einen Leitfaden für Schüler geschaffen, mit denen der Stoff erst durchbesprochen wird, und deren praktische Arbeit ständig überwacht wird (z. B. Technikumschüler). Zwar ist das erste Kapitel (Vorproben) bewußt ausführlich gehalten, um den Schüler einzuführen; auch widmet sich ein ganzer Abschnitt mit klaren Figuren den wichtigsten Handgriffen des Analytikers, wie Fällen, Filtrieren usw., aber die Einzelreaktionen auf die Ionen sind für einen selbständig Lernenden zu knapp beschrieben. So fehlen mit seltenen Ausnahmen Angaben über Milieu, Empfindlichkeit, besonders aber Störungen und deren Behebung. Dafür ist didaktisch sicher wertvoll, daß alle Reaktionen den heutigen Anschauungen gemäß formuliert werden, selbst kompliziertere Formulierungen mit organischen Reagenzien. Der Student prägt sich so die Theorie gleichzeitig mit dem Experiment ein. Zu beglückten sind auch die klug ausgearbeiteten Tüpfelreaktionen. In einem gesonderten Abschnitt wird klar und übersichtlich der Analysengang dargestellt; für die Kationen bleibt der klassische Gang (ohne Vermeidung von H_2S oder von Trennungen überhaupt), für die Anionen ist der Versuch eines Trennungsganges gemacht, der jedoch nur die Hälfte der Anionen zu erfassen vermag. Besondere Erwähnung gebührt einer Zusammenstellung der Spezialreagenzien sowie einem ausführlichen Schlagwortverzeichnis. Über seinen Zweck als Lehrmittel hinaus dürfte das Buch dem abgeschlossenen Chemiker als handlicher, knapper Leitfaden bei seinen gelegentlichen analytischen Arbeiten dienlich sein.

CHR. LÜTHI

Die ätherischen Öle. Par F. GILDEMEISTER et Fr. HOFFMANN. 4^e édition entièrement remaniée par W. TREIBS et K. BOURNOT. Vol. IV, partie B. XXXII + 720 pages. Akademie-Verlag, Berlin 1956. Relié DM 55.—. — Depuis la parution de la troisième édition de *Die ätherischen Öle* en 1928–1931, 25 ans se sont écoulés pendant lesquels des progrès gigantesques ont été réalisés en chimie et en physique. Dans le domaine des huiles essentielles, qui sont les matières premières de l'industrie de la parfumerie et de la savonnerie, il était évident que l'œuvre de GILDEMEISTER et HOFFMANN commençait à vieillir et la nécessité d'un ouvrage moderne se faisait sentir chaque jour davantage. C'est pourquoi la parution du volume IV, partie B, qui est le premier de la quatrième édition de *Die ätherischen Öle* à sortir de presse, sera accueillie avec empressement par les chimistes, botanistes et biologistes. Cette nouvelle édition est notablement plus importante que la précédente; le nombre de pages passera de 3000 à 5000. Il ne s'agit pas, à vrai dire, d'une nouvelle édition, mais bien plutôt d'une œuvre entièrement nouvelle s'adressant à tous ceux, producteurs d'essences naturelles, pharmacologues, pharmaciens, chimistes, botanistes, qui sont intéressés d'une façon ou d'une autre à l'étude des huiles essentielles. — Le volume qui vient de paraître est le premier de la deuxième partie qui est consacrée à l'étude botanique et géographique ainsi qu'aux méthodes de production, aux propriétés, à la composition et à l'utilisation des huiles essentielles; cette deuxième partie comprendra quatre volumes. Le présent volume décrit les essences des cryptogames, des bactériacées aux polyodiées et celles des phanérogames, des taxacées aux monimiées. Il convient de noter que le genre des phanérogames contient la famille des graminées dont les membres produisent les essences de citronnelle, de *lemongrass*, de *vétiver* et de *térébenthine* qui sont parmi les plus importantes de celles qu'utilise l'industrie des parfums. Ce sont en tout une soixantaine de familles qui sont étudiées dans ce livre; il ne fait aucun doute qu'il rencontrera partout un accueil favorable.

P. BACHMANN

Kolorimetrische Analyse. Von B. LANGE. 5., neubearbeitete und erweiterte Auflage unter Mitwirkung von H. HINSCHMÜLLER und K. MENZEL. 482 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1956. Gebunden o. P. — Die rasche Entwicklung der photometrischen Methoden und das Interesse, das die vergriffene vierte Auflage fand, veranlaßte den Verfasser, eine Neuauflage herauszugeben. Im ersten Kapitel wird das Grundsätzliche und Apparative behandelt, wobei auch auf Wechsellichtphotometer, Strahlungsquellen und Strahlungsempfänger eingegangen wird. Neue Abschnitte behandeln die Meßgefäße, Farbfilter, Spannungsgleichschalter und Diagrammpapier für kolori-

metrische Arbeiten. Die Kapitel II bis V mit den eigentlichen Methoden und Arbeitsvorschriften sind durch zahlreiche neue Verfahren erweitert worden. Ausführliche Literaturverzeichnisse gestatten das rasche Auffinden der Originalarbeiten. Besonders starke Berücksichtigung fand die Flammenphotometrie, die heute als schnellste und genaue Arbeitsmethode an Bedeutung sehr gewonnen hat. Ein besonderer Vorzug des Buches besteht darin, daß fertige Arbeitsvorschriften gesammelt und wiedergegeben werden, welche einem die große Mühe der Ausarbeitung einer Methode ersparen. Das vorliegende Buch gehört in jedes Laboratorium, in dem kolorimetrisch bzw. photometrisch gearbeitet wird.

P. URECH

Deutsche Chemiker in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Von W. PRANDTL. 352 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1956. Gebunden DM 29.50. — Das Buch enthält kurze Biographien und Besprechungen der wichtigsten Arbeiten von neun deutschen Chemikern aus dem Anfang und der Mitte des letzten Jahrhunderts. Neben den großen Förderern der Chemie, DÖBEREINER, LIEBIG, WÖHLER und SCHÖNBEIN, finden auch die zum Teil weniger bekannten Forscher FUCHS, VON KOBELL, MITSCHERLICH, HEINRICH ROSE und MAGNUS ihre Würdigung. In klarer und lebendiger Darstellung vermittelt das Buch interessante Einblicke in die Zusammenhänge zwischen Anlage und Charakter des Forschers und seiner wissenschaftlichen Leistung und seinem Erfolg. Aus der Lektüre des Buches wird deutlich, wie sehr der in der zweiten Hälfte einsetzende Aufschwung der Chemie in Deutschland durch einige wenige Forscher, in erster Linie durch LIEBIG und WÖHLER, ausgelöst wurde. Die Schrift ist ein wertvoller Beitrag zur Geschichte der Chemie.

W. FEITKNECHT

Nouveau Traité de Chimie Minérale. Herausgegeben von P. PASCAL. Masson & Cie, Paris 1956. — Seit dem Erscheinen des ersten *Traité de Chimie Minérale* vor 25 Jahren hat sich auf dem Gebiete der Chemie einiges gewandelt. Der *Nouveau Traité de Chimie Minérale* schließt sich deshalb in seinem Aufbau mit der Unterteilung nach Metallen und Nichtmetallen nicht seinem Vorgänger an, sondern bezieht sich im wesentlichen auf das Periodensystem der Elemente, indem die vertikalen Gruppen der Reihe nach behandelt werden. In 19 Bänden soll bis 1960 das ganze Handbuch herausgegeben werden, an dem über 60 der maßgebenden französischen Fachleute mitarbeiten. Die Herausgabe der einzelnen Bände richtet sich nicht nach ihrer numerischen Reihenfolge. Bei dem Auftrieb, der die anorganische Chemie mit der Entwicklung der Atomforschung erhalten hat, ist es außerordentlich wertvoll, ein Nachschlagewerk zur Hand zu haben, in dem die neueste Entwicklung angemessen berücksichtigt ist.

Band I: XII + 1102 Seiten, gebunden sfr. 8400.—, geheftet sfr. 7500.—. — Der erste Band enthält in einem allgemeinen Teil zusammenfassende Kapitel über die im Handbuch benutzten graphischen Darstellungen sowie über die Strukturen der Atome und Ionen, die chemischen Bindungen und die Strukturen von Komplexen, Molekülen und Kristallen (P. PASCAL), ferner eine Übersichtstabelle über stabile und radioaktive Isotopen (M. HAÏSSINSKY). Im speziellen Teil werden vorweg die Luft und das Wasser behandelt (P. PASCAL). Es folgen Wasserstoff (P. PASCAL), Deuterium und Tritium (R. VIALARD) sowie das Helium und die anderen Edelgase (G. PANNETIER), die Emanation (G. BUISSIÈRES und M. HAÏSSINSKY) mit eingeschlossen.

Band X: XI + 964 Seiten, gebunden sfr. 7500.—, geheftet sfr. 6600.—. — Der 10. Band bringt eine kurze Übersicht über die Elemente der V. Gruppe (P. PASCAL). Drei Viertel des Raumes werden vom Stickstoff und seinen Verbindungen beansprucht (P. PASCAL). Einbezogen ist die Beschreibung der Ammoniumsalze sowie eine physikochemische Studie der Stickstoffindustrie. Dem Abschnitt Phosphor (R. DUBRISAY) ist ein Kapitel über die organischen Phosphorverbindungen (P. PASCAL) angegliedert.

Die Autoren haben sich bemüht, aus der Unzahl von Originalarbeiten eine kritische Auswahl zu treffen. Neben der Beschreibung der Stoffe, ihrer Präparation und ihrer Reaktionen wurde besonders Gewicht auf die Wiedergabe der physikalischen und physikalisch-chemischen Daten gelegt, so daß das Handbuch eine Sammlung aller Konstanten und physikalischen Größen enthält, deren der Chemiker bedarf. Nach jedem Abschnitt gibt eine umfassende Bibliographie Auskunft über die Originalarbeiten. Dem Chemiker in Wissenschaft und Technik wird hier in zahllosen Formeln, Zahlen, Tabellen und Figuren die Arbeit von Generationen in konzentrierter Form zu einem bescheidenen Preise dargeboten.

B.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Light Scattering in Physical Chemistry. Von K. A. STACEY, Ph. D. VIII + 230 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1956. Gebunden 40s.

Steric Effects in Organic Chemistry. Herausgegeben von M. S. NEWMAN. VII + 710 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden \$ 12 50.

Oxydation von Metallen und Metallegierungen. Von KARL HAUFFE. VII + 389 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden DM 48.-.

Praktische Warenkunde. Von W. BÜTTIKER. XII + 295 Seiten. Rascher-Verlag, Zürich 1956. Gebunden DM 21.-.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System Nr. 32: Zink. Herausgegeben vom Gmelin-Institut, Clausthal-Zellerfeld. XXXVI + 1025 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1956. Kartoniert DM 570.-, gebunden DM 575.-.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse zeigen für die Monate August und September 1956 folgendes Resultat:

| Warengruppe | August 1956 | Sept. 1956 | Januar bis September 1955 | |
|---|-----------------------------|------------|---------------------------|---------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 42 391 | 38 872 | 337 075 | 361 299 |
| b) Chemikalien* | 12 456 | 13 846 | 113 594 | 129 178 |
| c) Farbwaren | 27 497 | 25 024 | 216 910 | 215 359 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 2 175 | 2 940 | 23 836 | 24 758 |
| Total | 84 519 | 80 682 | 691 415 | 730 594 |
| Zum Vergleich 1955 | 72 886 | 74 038 | | |

* ohne Zollpositionen 1084-7

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der schweizerischen Ausfuhren, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, für die ersten neun Monate 1956 aufgeführt. Zu Vergleichszwecken wird auch die Korrespondenzperiode des Jahres 1955 angegeben.

Am 14. September 1956 sind mit Israel Vereinbarungen getroffen worden, welche einerseits die Konsolidierung des bisherigen Handelsvolumens bezwecken sowie Möglichkeiten einer weiteren Ausdehnung des Güteraustausches schaffen sollen. Der Zahlungsverkehr wickelt sich nach wie vor in freien Devisen ab. Ein während einer gewissen Zeit bestandenes privates Clearingsystem befindet sich in Liquidation.

| Exportgruppen | 9 Monate 1956 | 9 Monate 1955 |
|----------------------------------|-----------------|---------------|
| | in 1000 Franken | |
| a) Maschinenindustrie | 1 009 937 | 916 360 |
| b) Uhrenindustrie | 829 151 | 735 476 |
| c) Chemische Industrie | 730 594 | 691 415 |
| d) Textilindustrie | 693 884 | 658 184 |
| e) Übrige Industrien | 1 149 868 | 1 019 794 |
| Total | 4 413 434 | 4 021 229 |

Im August dieses Jahres unternahm der Delegierte für Handelsverträge, Minister Dr. E. STOPPER, erneut eine Goodwill-Mission in einzelne lateinamerikanische Staaten. So besuchte er unter anderem Venezuela, Peru, Mexiko und Brasilien. Seine Bestrebungen gingen insbesondere dahin, nach geeigneten Maßnahmen zur Förderung des gegenseitigen Warenaustausches zu suchen.

Ende September trat die französisch-schweizerische gemischte Kommission zur Besprechung einiger seit Monaten offenen Fragen zusammen. Im Chemiesektor sind es speziell die Ausfuhren von Teerfarbstoffen nach Frankreich, die immer noch einer befriedigenden Regelung harren. Leider zeigten die französischen Delegierten auch diesmal kein Verständnis, so daß die Besprechungen unterbrochen werden mußten.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Saure Monoazofarbstoffe

Ciba AG, Basel:

314327 (52). Aus 1-Diazobenzol-2-methylsulfon und 1-Di-(β-oxyäthyl)-amino-3-methyl-6-methoxybenzol. Lichtechte scharlachrote Töne auf Acetatseide und Nylon.

314641 (53). Umwandlung von sulfonsäuregruppenhaltigen o,o'-Dioxy- und o-Oxy-o'-aminoazofarbstoffen mit Phosphorhalogenverbindungen in die entsprechenden Sulfonsäurehalogenide. Letztere lassen sich leicht in die wertvollen Sulfonsäureamide und Sulfonsäureester überführen. - Die Reaktion erfolgt unter intermediärem Schutz der o,o'-Oxy- bzw. -Aminogruppen.

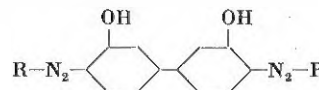
J. R. Geigy AG, Basel:

314919 (53). Durch saure Kupplung von diazotiertem 2-Aminobenzol-1-sulfonsäure-arylethern mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure. Rote Töne auf Wolle und Polypeptidfasern.

2. Dis- und Polyazofarbstoffe

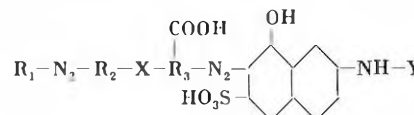
Ciba AG, Basel:

312722 (52). Farbstoffe der allgemeinen Formel



worin R den Rest einer in 2-Stellung kuppelnden 1-Oxynaphthalin-3-sulfonsäure darstellt, welche in β-Stellung eine Arylamino-sulfonsäureamidgruppe enthält. Für natürliche und regenerierte Cellulose, metallisierbar.

312962 (52). Direktziehende Farbstoffe der allgemeinen Formel



worin R_1 , R_3 und Y Benzolreste, R_2 einen aromatischen Rest und X eine Harnstoff- oder Triazinbrücke darstellt. Für Cellulosefasern. Metallisierbar.

314329 (53). Kupplung von kupplungsfähigen Azofarbstoffen der Formel $R_1-N_2R_2$ (R_1 = Rest einer Diazokomponente, R_2 = ein in 2-Stellung an die Azogruppe gebundener Naphtalinrest mit einer auxochromen Gruppe in 1- und einer Oxygruppe in 8-Stellung und mit 1 bis 2 Sulfonsäuregruppen) mit Diazoverbindungen von Aminoazofarbstoffen der Formel $R_3-NH-OC-R_4$ (einer der Reste R_3 und R_4 ist ein Aminobenzolrest, der andere ein azogruppenhaltiger Rest). Zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide und Leder sowie von natürlicher und regenerierter Cellulose. Echte grüne, ätzbare Töne.

Sandoz AG, Basel:

312964 (52). Kupplung von 1 Mol 1,3-Dioxybenzol mit der Diazoverbindung aus 1 Mol 4-Amino-4'-(4'-oxyphenyl-1'-azo)-1,1'-stilben-2,2'-disulfonsäure, Weiterkupplung mit 1 Mol 2-Diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure und Kupferung. Auf Chromvelourleder braune schleifechte Töne.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

314328 (P 51). Aus diazotierter Amino-8-oxynaphtalinsulfonsäure und 2 Mol Diazoverbindungen, von denen mindestens eine eine diazotierte Aminodiphenylamin-sulfonsäure sein muß. Große Farbstärke, satte Brauntöne.

3. Azopigmente

Ciba AG, Basel:

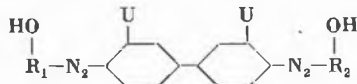
313170 (52). Herstellung von Säureamidderivaten von Azoverbindungen, durch Kondensation von löslichmachenden Gruppen freien Aminen mit mindestens zwei reaktionsfähigen Aminogruppen mit von löslichmachenden Gruppen freien Carbonsäurehalogeniden, von denen mindestens eines eine Azogruppe trägt. Für Polyvinylfolien, auch im Druck, sowie zum Spinnfärben von Kunstseide, Viscose und für Lacke.

4. Beizenfarbstoffe

a) Für Baumwolle

Ciba AG, Basel:

315560 (53). Behandlung von estergruppenhaltigen Diazofarbstoffen der allgemeinen Formel

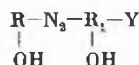


worin U eine metallkomplexbildende Gruppe oder den Rest $YO \cdot O_2S \cdot O$ bedeutet (Y = Kation) und die Reste R_1 und R_2 Naphtalinmonosulfonsäure bedeuten, wobei mindestens einer noch die Gruppe $YO \cdot O_2S \cdot O$ -alkyl-NH- enthält, mit nickel- oder kupferabgehenden Mitteln. Für natürliche und regenerierte Cellulose. Reine echte Töne.

Ciba AG, Basel:

b) Für Wolle

312961 (52). Verkettung von 2 Mol eines von Sulfonsäure- und Carboxylgruppen freien Farbstoffes der allgemeinen Formel



worin R einen Rest der Benzol-, R_1 einen Rest der Naphtalinreihe und Y eine substituierte Sulfonsäureamidgruppe bedeutet, durch 1 Atom Kobalt. Zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide, Superpolyamiden und Leder. Gute Echtheiten.

313558 (52). Verkettung von 2 Mol des von Sulfonsäure- und Carboxylgruppen freien Farbstoffes der allgemeinen Formel



worin R einen Rest der Benzolreihe und R_1 den Rest eines 1-Oxy-naphtalin-sulfonsäureamids bedeutet und wobei im Farbstoffmolekül mindestens eine substituierte Sulfonsäureamidgruppe vorhanden ist, mit 1 Atom Kobalt. Zum Färben und Bedrucken von Wolle, Leder und synthetischen Fasern. Sehr gute Lichtechtheit.

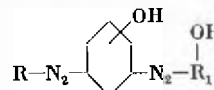
314918 (53). Einwirkung Kobalt abgehender Mittel auf sulfonsäure- und carboxylgruppenfreie Monoazofarbstoffe der Formel $R-N_2-A-NH-Y$ (R = Rest einer Diazokomponente mit einer HO-Gruppe in ortho zu N_2 , Y = Alkyl oder Aryl, A = Naphtalinrest mit einer HO-Gruppe in ortho zu NH). Wasserlösliche Farbstoffe für Wolle und Superpolyamide; sehr echte Töne.

Sandoz AG, Basel:

312963 (53). Aus 1 Mol der Diazoverbindung aus einem *o*-Oxy- bzw. *o*-Carboxy-aminobenzol und 1 Mol eines 1-Amino-7-naphtols, dessen Aminogruppe durch den Rest $-\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{R}$ substituiert ist, und Behandlung des Farbstoffes mit Chrom- oder Kobaltverbindungen. Licht-, wasch- und walkechte Töne.

313559 (53). Aus 1 Mol diazotiertem 1-Oxy-2-aminobenzol-sulfonsäure-morpholid und 1 Mol einer sulfonsäure- und carboxylgruppenfreien, eine *o*-ständige Hydroxylgruppe aufweisenden Azokomponente und Metallisierung. Aus neutralem oder schwach saurem Bad echte volle Töne. Auch geeignet für Polyamide, Acetylcellulose, Leder und Lacke.

314009 (53). Chromierung von wasserlöslichen, sulfongruppenfreien Farbstoffen der allgemeinen Formel



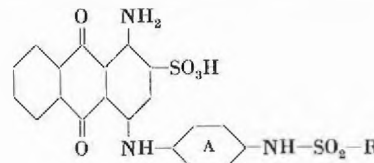
Aus neutralem bis schwach saurem Bad volle, sehr echte Töne. Auch für Polyamide und Leder geeignet.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Saure Wollfarbstoffe

Sandoz AG, Basel:

313562 (53). Alkylierung von Verbindungen der Formel



worin R einen Kohlenwasserstoffrest der Benzolreihe bedeutet und der Kern A substituiert sein kann. Blaue Egalisierfarbstoffe.

2. Küpenfarbstoffe

a) Anthrimide und Carbazole

Ciba AG, Basel:

312724 (53). Carbazolierung von Anthrachinonverbindungen, welche mindestens 4 in linearer Anordnung durch NH-Brücken miteinander verbundene Anthrachinonkerne enthalten, wobei mindestens eine NH-Brücke als Glied eines Carbazolkernes vorliegt. Zum Färben und Bedrucken von natürlicher und regenerierter Cellulose. Auch als Pigment verwendbar.

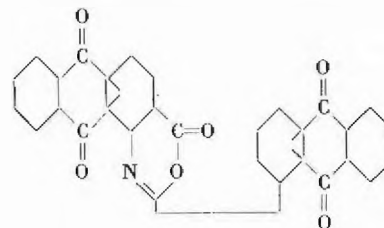
313171 (53). Carbazolierung von linearen Polyanthrimiden, welche mindestens vier Anthrachinonkerne und mindestens eine in *p*-Stellung zu einer Anthrimidbrücke stehende Acylaminogruppe enthalten. Zum Färben und Bedrucken von natürlicher und regenerierter Cellulose. Echte graue bis braune Töne.

b) Andere Ringsysteme

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

312723 (P 51). Umsetzung von 4-Oxy-7,8-phtaloylennolinen mit primären Aminen, deren Aminogruppe an einem Ringkohlenstoffatom sitzt. Echte violette, braune oder schwarze Töne mit gutem Egalisiervermögen.

315128 (P 53). Küpenfarbstoffe für Baumwolle, durch Umsetzung von Metoxazonen der Formel



mit Ammoniak oder primären Aminen, wobei vermutlich Pyrimidone entstehen.

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

314010 (P 52). Kondensation von 2-Amino-3,4-phthaloylacridon mit einem 1-(3'-Halogen-benzoylamino)-anthrachinon. Echte grüne Töne auf Cellulosematerial.

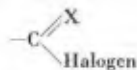
Imperial Chemical Industries Ltd, London:

314330 (P 51). Kondensation von 11-Amino-benzanthronpyrazol-anthron mit einem 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäurehalogenid und Reduktion der Nitrogruppe. Echte tiefschwarze Töne auf Cellulosematerial, besonders echt gegen siedende Sodalösung.

c) Acylamino-anthrachinone

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

313561 (P 51). Kondensation von 1-Amino-2-acetylanthrachinon mit einer weiteren Aminogruppe in α -Stellung, mit einer Verbindung, welche mindestens einmal die Gruppierung



enthält (X = Sauerstoff oder heterozyklisch gebundener Stickstoff). Auf Cellulose und Polyamiden rote bis schwarze Töne von hoher Chlorochtheit.

C. Andere Farbstoffe

1. Diphenylmethanfarbstoffe

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

315127 (P 51). Saure grüne Diphenyl-indolylmethan-farbstoffe. Durch Umsetzung der Kondensationsprodukte aus 4-Chlorbenzophenon-2'-sulfonsäure und 1-Alkyl-2-phenyl-indolen mit Monoalkylaminobenzolen. Für Wolle und Polyamidfasern. Lassen Effekte aus Baumwolle und Acetatseide rein weiß.

2. Triphenylmethanfarbstoffe

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

314287 (P 51). Unsymmetrische Xantheniumverbindungen, durch Umsetzung von 9-Phenyl-xanthidrol-2'-sulfonsäuren mit aromatischen Aminen. Auch als Zwischenprodukte für Farbstoffe verwendbar.

3. Perinaphthindandione

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

313380 (P 51). Umsetzung von Perinaphthindandionen mit einem Aldehyd, dessen Aldehydgruppe nicht an einen Benzolkern gebunden ist. Je nach Art des Aldehyds für Papier, Fette, Kautschuk oder zum Spinnfärben von Viscose und vollsynthetischen Kunststoffen.

4. Phthalocyanine

General Aniline & Film Corp., New York:

313770 (P 50). Metallphthalocyanine, aus einer aromatischen *o*-disubstituierten Phthalocyaninzwischenverbindung, einem N-Lieferanten und einer metallliefernden Komponente, in Gegenwart eines Katalysators, einem flüssigen Verdünnungsmittel und einer die Gruppe =SO₂ enthaltenden Verbindung. Bessere Qualität und bessere Ausbeute.

Luminophore

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

314642 (P 52). Leuchtstoff für Leuchtschirme, mit stabiler Lumineszenz und einer Höchstmission zwischen 6000 und 6200 Å, enthaltend Zn, P, Si, Mn und O in bestimmten Mengenverhältnissen.

Kunstseide

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

312942 (P 51). Spinnen von Lösungen aus Polyacrylnitril durch Dispergieren des Polymers in Teilchengröße von 10 bis 100 μ im Lösemittel bei 0–20° C unter Vakuum, Lösen durch Erhitzen unter Gasausschluß und fortlaufendes Verspinnen.

314607 (P 48). Hochgekräuselte Viscosefäden, durch Verspinnen in ein Erstbad bestimmter Zusammensetzung, nachherigem Verstrecken des Fadens in bestimmter Zusammensetzung, nachherigem Verstrecken des Fadens derart, daß sich der größte Teil der Verstreckungskraft im Faden in reversible Spannung umsetzt, hierauf

Trocknen unter dauerndem Verstreckthalten, Schneiden, Falllassen der Schnitzel in ein Quellbad bestimmter Zusammensetzung, Entschwefeln und Waschen.

314885 (P 52). Mattierte Gespinste mit erhöhter Bausehelastizität aus linearen Hochpolymeren durch Schmelzspinnen. Man mischt vor dem Verspinnen in einer inerten Atmosphäre ein anderes Hochpolymeres zu, das sich bei der Schmelztemperatur des ersten noch nicht zersetzt und sich im fertigen Produkt fein dispers verteilt.

Perfolan Holding Trust, Vaduz:

313354 (52). Zersetzungsfreie Verarbeitung aus dem Schmelzfluß von hochpolymeren, empfindlichen Kunststoffen, durch Herstellung einer zersetzungsfrei schmelzenden Mischung mit einem andern Hochpolymeren und Weiterverarbeiten bei unter der Zersetzungstemperatur liegenden Temperaturen.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

313525 (P 51). Pigmentieren von Hochpolymeren und Verspinnen aus der Schmelze. Man dispergiert Pigment in dem dem Hochpolymeren entsprechenden Monomeren, polymerisiert durch Erhitzen und trägt die Dispersion in die Schmelze des Hochpolymeren ein.

E. I. Du Pont de Nemours & Comp., Wilmington:

313960 (52). Reißfeste Fäden aus Polyäthylenterephthalsäureestern. Abzugsgeschwindigkeit zwischen 2700 und 4800 m pro Minute. Die so erhaltenen gestreckten Fäden kräuseln sich bei höherer Temperatur von selbst.

314609 (P 52). Auspressen von weichmacherhaltigem Polyacrylnitril in der Wärme und Abziehen der Gebilde mit einer Geschwindigkeit, die, gemessen an der Stelle, wo das Material erstarbt ist, mindestens das Dreißigfache der Auspreßgeschwindigkeit beträgt. Gibt gekräuselte und elastische, wollähnliche Fäden.

Dr. Ing. Paul Halbig, Freiburg:

313961 (53). Naßspinnen einer Lösung von Polyacrylnitril in Salpetersäure. Zwecks Erzielung von Fäden mit erhöhter Knotenfestigkeit setzt man der Spinnlösung noch Polyacrylsäureamid zu.

Phrix-Werke AG, Hamburg:

313962 (P 50). Poröse Viscosefäden. Außer einem unter der Einwirkung des Fallbades gasentwickelnden Stoff enthält das Fallbad eine lösliche, unverseifbare organische Substanz, welche die Gasentwicklung dämpft und eine gute Porenverteilung in den Fäden bewirkt.

W. C. Heraeus GmbH, Hanau am Main:

314276 (P 52). Herstellung von Spinnköpfen. Auf Kernen von der Gestalt der Spinnöffnungen wird eine Chromschicht niedergeschlagen, das Kernmaterial herausgelöst und die Hüllkörper aus Chrom in Aussparungen der Spinnscheibe eingesetzt.

American Patents Corp., Panama:

314608 (52). Proteinfäden. Vor dem Härten mit Aldehyd werden die Fäden mit einem sauren, mindestens ein Alkali- oder Erdalkalisalz enthaltenden Bad behandelt.

Textile and Chemical Research Company Ltd., St. Peter Port (Guernsey):

314610 (P 52). Fein gekräuselte Fäden aus Polyacrylnitril. Man verspinnt die Lösungen in ein Bad, enthaltend das gleiche Lösungsmittel, Wasser und ein Salz, welches stark hydratisierende Ionen liefert, insbesondere Calciumchlorid.

Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke:

315104 (P 52). Viscoselösungen, welche unter Vermeidung eines Abbaues der Cellulose hergestellt wurden, mit einem Gehalt von 6% Cellulose und 3–5% Alkali und einer Viskosität von mindestens 300 poises und einem Gammawert von 70, werden in Bäder mit 30 g Schwefelsäure/Liter und mindestens 50 g Natriumsulfat/Liter versponnen und anschließend verstreckt. Gibt Fäden mit verbesserter Biegefestigkeit.

The Chemstrand Corp., Decatur (USA):

315284 (P 50). Faserspinnlösung, enthaltend ein mindestens 90% Acrylnitril enthaltendes, vinylpyridinreiches Polymer sowie ein mindestens 30% Vinylpyridin enthaltendes Polymer, wobei vom Gesamtgewicht der zu den genannten Polymeren polymerisierten Monomeren 2–10% Vinylpyridin sind, und ferner enthaltend 0,01 bis 3,0% Schwefelsäure, bezogen auf die Gesamtlösung, und ein Lösungsmittel. Gibt Fasern mit guter Farbstoffaffinität.

E. MEYER

Wirtschaftlicher Rück- und Ausblick

Ansprache des Präsidenten Dr. Dr. h. c. A. WILHELM

gehalten an der ordentlichen Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie
am 28. September 1956 in Zürich

Unsere Generalversammlung vereinigt alljährlich zur gemeinsamen freundschaftlichen Beratung die Exponenten der chemischen Wissenschaft mit den Vertretern der chemischen Industrie und des Chemikalienhandels aus allen Teilen unseres Landes. Dank dieser persönlichen Fühlungnahme ist im Laufe der Jahre ein starkes inneres Band der Zusammengehörigkeit zustande gekommen, das durch die mannigfaltigen Probleme, die uns beschäftigen, einen steigenden Einfluß auf unser kulturelles Leben und auf unsere Wirtschaft ausübt.

In diesem Jahr erweitert sich unsere Versammlung zu einem internationalen Forum. Wir begehen heuer die Hundertjahrfeier der Entdeckung des ersten synthetischen Farbstoffes aus den Derivaten des Steinkohlenteers. Diesem Ereignis kommt für das industrielle Leben unseres Landes symbolische Bedeutung zu. WILLIAM HENRY PERKIN, der während der Sommerferien 1856 in seinem zu Hause aufs primitivste eingerichteten Laboratorium hantierte, beobachtete im Reagenzglas einen unansehnlichen violetten Niederschlag, der Seide anfärbte. Man muß die Aufgeschlossenheit und die Internationalität des Seidenfärbers im alten Europa kennen, um zu begreifen, wie dieser in England zum Glimmen gekommene Funke sich rasch zur Flamme entzündete. Über die französische Textilmetropole Lyon schlug die Farbstoffsynthese eine Bresche in die von überlieferten Rezepturen beherrschte Basler Seidenfärberei und in die Usancen des Handels in Extrakten pflanzlichen und tierischen Ursprungs, der von der Rheinstadt aus in allen Richtungen der Windrose damals schon betrieben wurde. Im Laufe eines Jahrhunderts ist aus dieser glücklichen Symbiose alter Basler Gewerbe mit der modernen Wissenschaft eine der wichtigsten Wohlstandsquellen der schweizerischen Volkswirtschaft herangewachsen. Ihre heutige internationale Stellung wird uns bewußt, wenn wir hören, daß es der Schweiz als alleinigem Land unter allen europäischen Chemikalienproduzenten gelungen ist, ihren prozentualen Anteil an der scharf ansteigenden Weltchemieerzeugung seit 1938 zu halten und sogar ein wenig zu steigern. Alle großen europäischen Industrieländer, insbesondere Deutschland, Frankreich, England, Italien, sind in ihrem Weltmarktanteil hinter der imposanten Entwicklung der amerikanischen und russischen chemischen Industrie zurückgeblieben. Auf dem Gebiet der Teerfarben aber hat die Schweiz eine beson-

ders hervorragende Leistung vollbracht. Sie bekleidet unter den farbstoffexportierenden Ländern der Welt seit Jahrzehnten den zweiten Rang; im Gefolge des Zweiten Weltkrieges stand sie während beinahe einer Dekade sogar an erster Stelle.

In ihrem Aufstieg ist die schweizerische Teerfarbenindustrie den liberalen Organisationsprinzipien ihrer Gründungszeit treu geblieben. Nie hat sie staatliche Hilfe als Stütze ihrer Entwicklung beansprucht. Es ist deshalb besonders reizvoll, wenn meine diesjährigen Randbemerkungen zum abgelaufenen Geschäftsjahr einleitend einer industriellen Entwicklung gelten, die als Frucht der Kriegswirtschaft und als Kind der staatlichen Intervention die Aufmerksamkeit unserer Gesellschaft jahrelang beanspruchte und in periodischen Intervallen unsere Stellungnahme provozierte. Ich meine die Holzverzuckerung in Ems.

Wohl deshalb, weil der Glaube an die Durchschlagskraft der privaten Initiative in unserem Lande unerschüttert ist, wurde der Mut aufgebracht, gegen einen vom Parlament gutgeheißenen Bundesbeschuß das Referendum, dieses unsere staatliche Ordnung ganz besonders auszeichnende Institut der Bundesverfassung, zu ergreifen. Es galt, dem politischen Herrschaftsbereich einen Unternehmungskomplex zu entreißen, der sich als Erzeuger wichtiger chemischer Grundstoffe etablieren wollte und auf die Dauer eine untragbare Verfälschung unserer Rohmaterialgrundlage nach sich gezogen hätte, und zwar um so mehr, als dieses Beispiel bei der Struktur unseres föderativen Systems der Bundeshilfe Gefahr lief, auf breitester Basis Schule zu machen.

Es ist für die ganze schweizerische Industrie ein gutes Omen, daß wir der Interventionstätigkeit unserer Behörden durch unsere demokratischen Institutionen eine Grenze zu setzen vermochten. Die Stimmen, die uns aus dem Ausland über die Emser Abstimmung zu Ohren gekommen sind, kennzeichnen sich durch einen leisen Ton des Neides darüber, daß in anderen Staaten der Einsatz eines solch gediegenen Rechtsmittels unbekannt ist.

Die entscheidende Lehre, die der unvoreingenommene Beobachter aus der Emser Entwicklung ziehen muß, ist die, daß die freie Konkurrenz auf unser ganzes ökonomisches Leben eine eminent erzieherische Wirkung ausübt. Ein Unternehmen, oder auch nur Teile eines solchen, die aus der offenen Marktwirtschaft ausgegliedert

werden, verlieren ihren Kompaß, der ihnen durch die naturgegebenen Gesetze der Wirtschaft ein gesundes Verhalten aufzwingt. Anstelle des Bestrebens nach dem höchstmöglichen Nutzeffekt tritt beim staatlich gestützten Unternehmen das Rennen nach der ergiebigsten Quelle öffentlicher Subsidien. Das Sozialprodukt der Volkswirtschaft wird dadurch geschmälert. Es wird der Weg der Autarkie gesucht, der Weg, der die wirtschaftliche Vernunft verschüttet, der selbst große und starke Wirtschaftsgebiete nicht vor dem Ruin bewahrt hat und der deshalb auch bei uns in der Schweiz nicht ungestraft begangen werden kann.

Darum haben wir ohne Unterlaß dafür plädiert, industrielle Arbeitsgebiete zu meiden, die den internationalen Maßstäben der Produktivität nicht standhalten. Und dort, wo sich der Einsatz öffentlicher Mittel zur Wirtschaftsförderung aufdrängt, sind wir mit Verve dafür eingetreten, Initialzündung und Aktivierung ausschließlich den naturgegebenen Produktionselementen einer Landesgegend vorzubehalten.

Wer sich der überwältigenden Bedeutung dieses letzteren Gesichtspunktes in seinen wirtschaftlichen Auswirkungen für alle Bevölkerungsschichten eines Kantons bewußt werden will, der möge einmal seinen Blick auf die Kraftwerkbauten in Mauvoisin, an der Dixence, an der Gougra, der Lienne und der Visp richten. Eine Besichtigung dieser gigantischen Bauten ist dazu angetan, die hergebrachte Auffassung über die Armut der schweizerischen Produktivkräfte ins Wanken zu bringen. Man kommt beim Durchwandern dieser Talschaften nicht von dem Eindruck weg, daß sich heute wichtige schweizerische Entscheidungen gerade in unserer Alpenlandschaft vollziehen. Im Quellgebiet der Gougra oberhalb Grimentz und in Praflcuri im Vallée des Dix realisiert man mit Staunen, wie das hier in geologischen Zeiträumen aufgeschüttete Moränenmaterial, in dröhnenden Brechanlagen zermalmt und in riesigen Betontürmen mit Zement vermischt, sich in einen wertvollen Baustoff für die Errichtung von Staudämmen verwandelt. Gletscher, Firne und Wasserläufe werden bis hinauf zu den höchsten Alpenkämmen in das Einzugsgebiet der Stauseen eingliedert. Das Gefälle des Hochgebirges wird durch beständiges Höherlegen der Stauseen und durch gewaltige Erweiterung des Speicherraumes optimal und auch in gleichmäßiger Verteilung über die Jahreszeiten ausgenützt. Die Bauten wie auch die kostspieligen Installationen zeichnen sich überdies noch dadurch aus, daß sie maßgeblich schweizerischer Intelligenz und schweizerischer Ingenieurkunst entspringen, einer Kunst, die von unseren Unternehmen immer stärker auch im Ausland, zum Teil auch in überseeischen Gebieten, verwertet wird.

Warum verkünde ich von dieser Stelle aus die Bedeutung unserer Elektrizitätswirtschaft? Weil sie eines der ausschlaggebenden Fundamente auch der chemischen Industrie darstellt. Dies ist im Wallis besonders augenfällig, wenn man bedenkt, daß die Aluminiumhütte in

Chippis jährlich gleichviel elektrischen Strom verbraucht wie zum Betrieb des gesamten elektrifizierten Netzes der SBB erforderlich ist.

Ungewappnet würde man beim Anblick der sich hier vollziehenden Umgestaltung unserer Bergtäler der Euphorie des Autarkietraumes verfallen. Gerade darum muß man besonders auch im Lager der Chemie den warnenden Stimmen Gehör schenken, die darauf hinweisen, daß die übersetzten Baukosten der gegenwärtigen Hochkonjunktur im Verkaufspreis der Energie abgetragen werden müssen, daß der Energiepreis, verglichen mit den Kosten des Stromes aus ergiebigeren Quellen, an internationalen Maßstäben gemessen, Gefahr läuft, nicht mehr konkurrenzfähig zu sein. Andere ebenso gewichtige Stimmen weisen darauf hin, daß das Leistungsvermögen des Kapitalmarktes für weitere Investitionen im Kraftwerkbau die Grenze bereits erreicht habe. Hier hilft als Maßstab für ein objektives Urteil nur ein Blick in die fernere Zukunft der Kraftgrundlagen der europäischen Gesamtwirtschaft. Der letztjährige Fehlbetrag in der schweizerischen Stromerzeugung, der für die nächste und auch für die übernächste Wintersaison vorausgesagte Strommangel, die defizitäre Energiebilanz Europas im Kohlen-, Öl- und Erdgassektor, die für die elektrische Energieleistung der Schweiz für das Jahr 1965 geschätzte fehlende Kapazität im Ausmaße von 300 000 installierter kW, fordern von unseren die Elektrizitätswirtschaft betreuenden Unternehmen die Übernahme eines besonders hohen Einsatzes.

Diese Risiken müssen aber in einem Lande, in dem die Hilfe an die Bergkantone ein staatspolitisches Postulat erster Ordnung darstellt, auch unter einem weiteren Gesichtspunkt betrachtet werden. Ein Besuch der Walliser und anderer Bergtäler zeigt, daß kein noch so kleines Dorf und kein noch so unbedeutender Weiler weder im Agrar- noch im gewerblichen Sektor den wirtschaftlichen Auswirkungen dieser neuen Phase der Verwertung unseres Energieereichtums entgeht. Alle Bevölkerungsschichten unserer erwerbsarmen Talschaften werden direkt oder indirekt in den Strom der zusätzlichen Einkommensbildung einbezogen.

Nur die restlose Ausnützung unserer Wasserkräfte und nur der parallel dazu verlaufende Ausbau des schweizerischen Straßennetzes vermögen unsere notleidende Bergbevölkerung in den Rhythmus des Wirtschaftsaufstieges des zwanzigsten Jahrhunderts einzuschließen. Das blutspendende Kreislaufsystem unserer Verkehrsstraßen entspricht – was wir ja leider alle Tage erleben – bei weitem nicht mehr der heutigen Verkehrsdichte unseres Landes. Das Netz der italienischen Autobahnen hat im Tessin bis jetzt keinen Anschluß gefunden, und die vor der Vollendung stehende deutsche Autobahn trifft das gleiche Schicksal vor den Toren der Handels- und Verkehrsmetropole Basel. Verglichen mit dem allgemeinen Wohlstandsindex und mit dem Fortschrittskoeffizient unserer Wirtschaft sind wir durch unsere vorsätzliche Inaktivität auf diesem Sektor zu dem im

Straßenwesen am meisten zurückgebliebenen Land der westlichen Welt herabgesunken. Schon erleben wir es denn auch, daß der kommende Nachholbedarf im Straßenwesen der Rechtfertigung der direkten Bundessteuer Vorspann leistet. Wir müssen uns auch im klaren sein, daß uns die aufsteigende Generation den Vorwurf nicht ersparen wird, daß wir es in einem der vitalsten Organe unseres volkswirtschaftlichen Systems unterlassen haben, die moderne Welt zu der unsrigen zu machen.

Alle Lebensformen müssen in der Schweiz dem Stand des heutigen Kulturniveaus angepaßt bleiben. Es dürfen sich bei uns keine unterentwickelten Landesteile herausbilden. Nur so erhält sich die schweizerische Privatindustrie eine Plattform, um im Inland und auf internationaler Ebene gegen die Erschütterung der Rechtsbegriffe das Wort zu erheben, die die Fundamente unserer Gesellschaftsordnung im Wege der Beseitigung des individuellen Verantwortungsbewußtseins zu gefährden drohen. Das Berichtsjahr war in dieser Hinsicht ganz besonders reich an Erfahrungen. In Belgien hat sich eine Diskussion um den Weiterbestand der Holdinggesellschaften, in Italien eine solche um die Eigentumsverhältnisse der neuerschlossenen Erdöl- und Erdgasquellen entsponnen. In Indien ist das Schicksal ganzer Wirtschaftszweige in Frage gestellt, da ihre Expropriation nach dem Muster der im vergangenen Jahr erfolgten Nationalisierung der Lebensversicherungsgesellschaften befürchtet wird. Ägypten hat die Welt vor das *fait accompli* der Enteignung der Suezkanalgesellschaft gestellt, mit den weittragenden Ausstrahlungen auf die weltpolitischen und weltwirtschaftlichen Verhältnisse, deren unmittelbare Zeugen wir sind.

Daß gegen diese Tendenzen in Europa und anderswo gesunde Widerstandskräfte am Werke sind, beweisen die jüngsten Vorgänge in England, wo in allen Lagern eine fühlbare Ernüchterung in bezug auf die Opportunität der Verstaatlichung zu beobachten ist. Um die Produktivität der Basisindustrien zu erhöhen, ist die Stahlindustrie in den letzten Jahren zu zwei Dritteln ihrer Kapazität reprivatisiert worden. Auch die Raw Cotton Commission, der die Einfuhr und die Verteilung der Rohbaumwolle obliegt, sowie der Truckverkehr auf den englischen Landstraßen sind in den privaten Besitz zurückgeführt worden. In Amerika wurden im Berichtsjahr fünfundzwanzig während der Kriegszeit als Staatsbetriebe errichtete Fabriken für die Herstellung von künstlichem Kautschuk an Privatkonzerne verkauft. Diese gewaltige Transaktion bezweckt, die Substitution des aus den politisch gefährdeten Gebieten Ostasiens stammenden Naturkautschuks in möglichst kurzer Zeit durch eine leistungsfähige Privatindustrie sicherzustellen. In Indien hat eine durch den Staat eingesetzte Kommission von indischen Volkswirtschaftlern empfohlen, die sinkende Effizienz der öffentlichen Unternehmen durch Einsatz geeigneter Anreizmittel zu steigern.

Fast alle lebenswichtigen Zweige der Wirtschaft müssen sich heute – international gesehen – mit der Gefahr einer Verstaatlichung auseinandersetzen. Eine spezifische, unsere Industrie besonders exponierende Ausdehnung der öffentlich-rechtlichen Verfügungsgewalt bedroht die Chemie auf dem Gebiet der Verwertung der Atomenergie, wo sich für die staatliche Reglementierung eine neue und dazu äußerst ergiebige Schleuse aufgetan hat. Das Objekt ist so verführerisch, daß der Staat in einzelnen Ländern, ohne ernstlichen Hindernissen zu begegnen, große Bezirke entscheidender Forschungsaufgaben bereits mit Beschlag belegen konnte und sich sogar als Unternehmer für die aus der Forschung erwachsenden Produktionsprogramme in größtem Stile etablierte. Ein staatlich dirigiertes Kollektivdenken verdrängt hier die Verantwortung des Einzelindividuums und des Einzelunternehmers, wobei allerdings nicht verkannt werden darf, daß die militärische Bedeutung dieses Forschungsbezirkes die Grenzziehung zwischen öffentlicher und privater Sphäre besonders erschwert.

Auch unsere Behörden befassen sich zurzeit mit der verfassungsrechtlichen Verankerung der Gesetzgebung auf dem Gebiete der Atomenergie und des Strahlenschutzes sowie mit der Ausarbeitung eines Bundesbeschlusses über die friedliche Anwendung der Atomenergie. Wenn der vorgelegte Gesetzestext auch verspricht, daß die bei uns geplante Regelung zu den liberalsten Kodifikationen der Welt in dieser delikaten Materie gehört, so bleibt eben doch die Tatsache bestehen, daß die Schweiz, entblößt von nuklearenergetischen Rohstoffen, sich dem Monopol derjenigen Länder, die die radioaktiven Elemente kontrollieren, nicht entziehen kann. Vorläufig kann nur der Bund Uran kaufen. Er allein ist in der Lage, dem Verkäufer die Garantien zu bieten, die für die Verwendung dieser Stoffe im weiteren Produktionsprozeß ausbedungen werden. Er allein kann die für die Kontrolle erforderlichen Organe bestellen.

Wenn in dem Entwurf dank der Weitsicht des Gesetzgebers davon Abstand genommen wird, weitergehende Maßnahmen staatlicher Ingerenz in diese Zukunftsform der Energiegewinnung zu ergreifen, so kommt diese Haltung einem Appell an die Privatwirtschaft gleich, für diese neue Entwicklung ihre besten Kräfte einzusetzen, um im scharfen Wettbewerb mit den übrigen modernen Industriestaaten auch hier an der Spitze des Fortschrittes zu bleiben. Wenn unsere Kader dazu ungenügend sind, so sollten die in dem Bundesbeschluß erwähnten Mittel zur Förderung der Forschung in Hochschulen und wissenschaftlichen Instituten auch dazu eingesetzt werden, qualifizierte Kräfte zu berufen, die im Ausland bereits seit Jahren wertvolle Erfahrungen gesammelt haben. Deren Zusammenarbeit mit unseren Fachleuten würde den Abstand zu den Pionierländern in willkommener Weise verringern. Ein solches Programm hätte allerdings zur Voraussetzung, daß die zur Verfügung

stehenden Mittel keine Zersplitterung erfahren. Das muß bei der Ausarbeitung des Bundesbeschlusses über die Atomenergie vor allem bedacht werden. Zu Beginn des Jahres 1957 wird in Würenlingen mit der Inbetriebnahme des Swimming-Pool-Reaktors das erste Aggregat in der Schweiz für Ausbildungs- und Forschungszwecke zur Verfügung stehen. Dieses experimentelle Zentrum muß deshalb in erster Linie unter die Institute eingereiht werden, deren Forschung durch den Bundesrat gefördert werden soll. Da mit diesem Swimming-Pool-Reaktor die Reaktor AG in der glücklichen Lage ist, ihre Ausbildungstätigkeit zwei Jahre früher als ursprünglich vorgesehen aufzunehmen, wird auch der Betriebskostenbeitrag des Bundes an die veränderten Verhältnisse angepaßt werden müssen.

Es bleibt zu wünschen, daß andere Länder der Schweiz in ihrer liberalen Haltung hinsichtlich der Organisation dieses neuen Bereiches wissenschaftlicher und industrieller Betätigung folgen werden. Auf Grund der zwischenstaatlichen Vereinbarungen, die Amerika mit den Entwicklungsländern in weitblickender Weise auf dem atomenergetischen Gebiet abschließt, erhält die Welt erfreulicherweise Zugang zu einem Erfahrungspotential, das die Vereinigten Staaten bis jetzt einen Betrag von wohl über 20 Milliarden Dollar gekostet hat. Aber auch dieser Betrag ist nicht hoch genug, um daraus eine Rechtfertigung dafür abzuleiten, den Hebelarm der privaten Führung des künftigen atomphysikalischen und atomchemischen Geschehens außer Kraft zu setzen.

Eine faire Stellungnahme zur Frage der staatlichen Intervention wird in unserem Lande maßgeblich durch die Einsicht bestimmt, daß zahlreiche Betriebe der öffentlichen Hand und viele gemischtwirtschaftliche Unternehmen auf dem Gebiete der Warenerzeugung und der Erbringung von Dienstleistungen hervorragende Aktivposten unserer Wirtschaft darstellen. Wir benützen gerne den Anlaß unserer Generalversammlung, bei der viele führende Vertreter unserer Behörden unter uns weilen, um die Leistungen dieser Dienste für unseren eigenen Wirtschaftszweig und für das ganze Land öffentlich anzuerkennen. Es ist keine Frage, daß das schweizerische Prestige im Ausland zum Teil auf der sprichwörtlichen Zuverlässigkeit der reinen oder der gemischten Betriebe der öffentlichen Hand – der Post, der Eisenbahn, des Flugzeuges, der Kommunalbetriebe für Wasser, Gas und Elektrizität, der Kantonalbanken usw. – beruht. Dabei handelt es sich gerade bei diesen Anstalten vielfach um Unternehmungen, die, wenn sie internationalen Maßstäben standhalten wollen, besonders langfristige Investitionszeiten und besonders hohe Kapitalquoten auf die Waagschale zu legen haben.

Unsere Ausführungen sind in der heutigen Zeit der internationalen Spannungen mit Absicht darauf gerichtet, für die neuen Wachstumsperspektiven der schweizerischen Wirtschaft eine gesteigerte Interessensharmonie zwischen Staat und Wirtschaft herzustellen. Auf vielen Arbeitsgebieten ist das gelungen.

Als besonders eindrückliches Beispiel mag hier die Außenwirtschaftspolitik erwähnt werden, und zwar sowohl in ihrem multilateralen wie in ihrem bilateralen Bereich. In der OEEC und in der EPU verfolgen die eidgenössischen Behördevertreter und die Delegierten aus der Privatwirtschaft die gleichen liberalen Ziele. Man wird, ohne unbescheiden zu sein, feststellen können, daß der schweizerischen Vertretung in der OEEC ein bedeutender Platz zukommt. In der Person von Herrn Minister Bauer bekleidet unser Land gegenwärtig den Vorsitz des Exekutivausschusses, somit der wichtigsten ausführenden Behörde. Ferner sind wir durch Herrn Minister SCHAFFNER im Handelsdirektorium, diesem für die Erleichterung des Wirtschaftsverkehrs so bedeutsamen Organ, in autoritativer Weise vertreten. Auch in den Industriekommissionen arbeiten schweizerische Delegierte rege mit. Für den Bereich der Chemie beschicken wir regelmäßig durch eigene fachkundige Delegierte die Sitzungen des Plenarkomitees und seiner Arbeitsausschüsse für Farbstoffe, Kunststoffe, Stickstoffe, Lacke und Farben, Seifen und Waschmittel. Auf programmatischem Gebiet haben die schweizerischen Beiträge nicht selten zur Lösung schwieriger Probleme beigetragen. Ganz besonders aber in praktischen Fragen war es unseren Delegierten mit ihrer bewährten Erfahrung möglich, immer wieder positiv mitzuarbeiten. Zweifellos beruht der gute Ruf, den die schweizerischen Vertrauensleute im Château de la Muette genießen, in erster Linie auf der Tatsache, daß sie ein Land und eine Vielfalt von Industrien vertreten dürfen, welche sich traditionsgemäß immer redlich bemüht haben, eine liberale Denkweise nicht nur in der Theorie zu verfechten, sondern ihr auch in der Praxis zur Verwirklichung zu verhelfen.

In der Frage des allfälligen Beitrittes zum GATT und in dem dornenvollen Problem der Bildung eines einheitlichen Europamarktes werden die sich stellenden schwerwiegenden Fragen zwischen Verwaltung und Wirtschaft eingehend erörtert. Die Wirtschaftsverhandlungen werden mit den interessierten Industrien von langer Hand und unter Beizug von qualifizierten Experten vorbereitet. Wenn auch oft der Erfolg sich nicht in der gewünschten Weise einstellen will, so wissen wir doch und vertrauen darauf, daß unsere offiziellen Delegationen alles in ihrer Macht Liegende versuchen, um die berechtigten Begehren der Wirtschaft zu verwirklichen.

Auf einem Gebiet indessen läuft die Divergenz in den Auffassungen von Behörde und Industrie Gefahr, sich zum Malaise zu entwickeln. Wir meinen den Sektor der industriellen Alkoholversorgung. Sie ist durch ein öffentlich-rechtliches Monopol diktiert. Die Stellungnahme des Schweizervolkes im Emser Entscheid läßt die Hoffnung erwachen, daß uns das durch die Verfassung verbrieftete Recht des Bezuges von Alkohol zu den der Einfuhr zugrunde liegenden Sortenpreisen nicht mehr länger vorenthalten wird. Wir richten deshalb an unsere Behörden nochmals die Bitte, uns in bezug auf die Belieferung

mit diesem wichtigen Rohstoff gegenüber unseren ausländischen Konkurrenten nicht weiter zu diskriminieren. Unser mächtigster Konkurrent auf dem Weltmarkt ist Deutschland. Berücksichtigen wir die Rückvergütung, die die deutsche Industrie auf ihren für Exportprodukte verbrauchten Alkohol genießt, so beträgt der Schweizer Preis mehr als das Doppelte der Quotierung, die unsere deutsche Konkurrenz bezahlt. Auch der amerikanische Preis steht heute 30 % unter unserer Notierung. Es kann für uns kein Trost sein, wenn Frankreich einen Monopolverpreis bezahlt, der höher ist als der schweizerische, denn ein durch Zölle und Kontingente geschützter Inlandsmarkt, der unsinnige Monopolverpreise verträgt, kann ja nicht das Ziel einer vernünftigen Wirtschaftspolitik der Schweiz darstellen. Unsere Mahnung hat heute ein um so größeres Gewicht erhalten, als in der abgelaufenen Berichtsperiode mit Bewilligung und unter Kontrolle unserer Behörden Exporte von massiv verbilligtem Alkohol stattfanden. Ihr Mittelwert pro Hektoliter lag in der Tat bei Fr. 27.60, während der schweizerische Verbraucher für den Industriesprit damals Fr. 93.59 bezahlte und heute noch einen Preis von Fr. 82.63 zu legen hat. Auf Anfrage hin wurde eine Qualitätsabweichung geltend gemacht. Indessen ist der schweizerischen Industrie keine Gelegenheit geboten worden, diese Ware unter dem Gesichtspunkt ihrer Verwendung im Inlandsverbrauch auszuprobieren.

Dieses Verhalten steht in einem merkwürdigen Gegensatz zu den jüngsten behördlichen Appellen, in der Preisgestaltung im Interesse der Inflationsbekämpfung Maß zu halten. Für weite Gebiete der chemischen Industrie bedarf es allerdings dieser Aufforderung kaum, steht doch fest, daß die Preise zahlreicher schweizerischer chemischer Produkte, wie Pharmazeutika, Farbstoffe, Düngemittel und chemische Grundstoffe, in den letzten Jahren im Inland wie übrigens auch im Export entweder stabil geblieben oder dauernd gesunken sind. Dies war nicht zuletzt möglich dank großzügiger Modernisierung und Erneuerung unserer Fabrikationsanlagen, die nicht in erster Linie der Expansion, sondern der Rationalisierung und der Erhöhung der Schlagfertigkeit in einem sich dauernd verschärfenden Konkurrenzkampf dienten. Die chemische Industrie darf deshalb für weite Gebiete ihrer Betätigung für sich in Anspruch nehmen, daß die steigende Produktivität ihrer Anlagen durch sinkende Preise allen ihren weitverzweigten Absatzgebieten zu gute gekommen ist.

Wer die Entstehungsgeschichte unserer großen Konzerne auf dem Gebiete der Herstellung von Aluminium und anderen Metallen, von Uhren, Maschinen und Apparaten, von Erzeugnissen der Textil-, der Leder-, der Cellulose-, der Papier-, der Zement- oder Nahrungsmittelindustrie aufmerksam verfolgt, ist immer wieder erstaunt darüber, daß alle diese Zweige in ihrem Aufstieg ähnliche Bewährungsproben wie die chemischen Werke bestehen mußten. Der Kampf war um so härter, je größer der Prozentsatz der Gesamtproduktion ist, der

im Export abgesetzt werden mußte. Immer waren wir gegenüber der Konkurrenz durch hohe Kosten für Rohmaterialien und Energie, durch höhere Löhne, durch das Fehlen eines Rückhaltes an einem großen konstanten Inlandsmarkt benachteiligt. Und trotzdem verfügt die Schweiz unter allen Kleinstaaten Europas über den am besten integrierten industriellen Apparat, dessen ähnlich verlaufende Entwicklungsphasen ohne staatliche Vorausplanung, aber durch enge wechselseitige Befruchtung zu höchster Entfaltung gelangten.

Warum und wie hat sich diese eindruckliche Kongruenz auf so hoher Ebene verwirklicht? Vielleicht liegt die Antwort in einer Gegenfrage: Ist es im Lande ROUSSEAU ein Wunder, wenn durch das freie Streben des Individuums bei groß und klein, unter Technikern, Kaufleuten und Wissenschaftlern eine Harmonie entstand, die nicht *a priori* gesucht war und die doch im Endresultat zu einer vernünftigen Arbeitsteilung innerhalb der vielgestaltigsten Arbeitsgebiete geführt hat? Diese Harmonie wird noch durch die Tatsache erhärtet, daß die auseinanderstrebenden Interessen in kritischen Phasen immer wieder zu gemeinsamen Anstrengungen vereinigt werden konnten. Das Zustandekommen dieses Gleichgewichtes hat seine Parallele in der Biologie. Die physikalischen und chemischen Einzelvorgänge, die sich in den Zellen abspielen, hat man eingehend studiert und teilweise aufgeklärt. Wie aber die bunte Mannigfaltigkeit im reifen Organismus zustande kommt, warum ein harmonisches Zusammenspiel unter diesen heterogenen Teilen möglich ist und auf welche Weise dieser Wohlklang ein ganzes Leben andauern kann, darüber weiß man im Grunde genommen noch herzlich wenig. Ohne einen besonderen Aufwand unseres Willens gelangt ein alles bewegender Lebensstrom in der Natur zum Durchbruch und folgt damit einem Gesetz, dessen Ursprung und dessen Finalität unserem Geiste bis dahin verschlossen geblieben sind. Es wäre gut, wenn die Kreise, die heute die staatliche Allmacht mobilisieren, um in dem äußerst delikaten Ablauf unserer Wirtschaftskonjunktur dilettantische Bremsversuche durchzuführen, diesen biologischen Rhythmus hören könnten. Sie würden dann mit nicht geringem Erstaunen wahrnehmen, welche gewaltige Gleichgewichtsstörungen ein gesunder Organismus auszuhalten vermag, solange seine inneren körpereigenen Abwehrkräfte ungehemmt zum Einsatz gelangen können. Der schweizerische Wirtschaftsorganismus ist in seinen wesentlichen Gliedern gesund. Er verträgt es nicht, als Invaliden behandelt zu werden.

Dieser Wirtschaftsorganismus sieht sich vielleicht – vor allem aus politischen Gründen – schon in naher Zukunft auf internationaler Ebene Problemen gegenüber, deren Tragweite uns vor lebenswichtige Entscheidungen stellt. Der große einheitliche Wirtschaftsraum jenseits des Atlantik mit seiner gewaltigen Expansionskraft und die fortschreitende Zusammenfassung der Staaten im Osten zu einer Wirtschaftseinheit lassen die Frage stellen, ob Westeuropa diesem Konkurrenzdruck von zwei

Seiten her auf die Dauer standhalten kann, ohne sich selbst wirtschaftlich enger zusammenzuschließen. Aus dieser Frage heraus ist der Gedanke des *marché commun* entstanden. Wir haben in dem Industriezweig, dessen Zentenarfeier wir heute begehen, die internationale Zusammenfassung unserer Konkurrenz in Europa bereits einmal, nämlich im Gefolge des Ersten Weltkrieges, in größtem Maßstabe erlebt. Wir vermochten den Reperkussionen dieser Zusammenballung nur durch aktive Zusammenarbeit auf internationaler Ebene wirkungsvoll zu begegnen. Für den Fall einer europäischen Zusammenschlußbewegung kann ich mir aus den damaligen Erfahrungen nur die Alternative einer aktiven Teilnahme vorstellen. Dabei müssen wir uns bewußt sein, daß der *marché commun* sich nur in langsamer Entwicklung schaffen läßt, wobei noch keineswegs feststeht, daß diese Entwicklung in der Weise verlaufen muß, wie sie sich die Länder der Montanunion vorstellen. Es wäre durchaus denkbar, daß die ersten konkreten Lösungen von der Wirtschaft beziehungsweise von einzelnen, international besonders eng zusammenarbeitenden Wirtschaftszweigen gefunden werden. Für die Schweiz mit ihrer tief verankerten Konzeption der Neutralität wird sich aber auf alle Fälle das nicht leicht zu lösende Problem stellen, wie sich unser Land im Rahmen der internationalen Zusammenarbeit eine ihrer Besonderheit Rechnung tragende völkerrechtliche und wirtschaftliche Form der Mitwirkung auszubedingen vermag. Eine ihrer Hauptaufgaben wäre dabei, den dirigistischen Kräften entgegenzuwirken, die bei der Schaffung eines gemeinsamen Marktes ganz besonders stark in Erscheinung treten werden.

Aus der Geschichte der Teerfarbenindustrie, die parallel mit der Farbenwissenschaft gewachsen ist, lernen wir, daß wissenschaftliches Denken, ökonomisches Wollen, technisches Gestalten erst in der Aktivität der Persönlichkeit zur lebendigen geistigen Substanz werden. Allen voran geben die menschlichen Entwicklungsimpulse der Lebensgemeinschaft Inhalt und Richtung. Sie wirken ähnlich den Hormonen und Vitaminen im biologischen Geschehen, ähnlich den Katalysatoren im chemischen Reaktionsverlauf. Es ist ja nicht von ungefähr, wenn wir beim Zurückdenken an unsere Studienzeit, an unsere Lehr- und Wanderjahre immer dann zu vibrieren beginnen, wenn Erinnerungen wach werden, in denen sich unsere Wege mit denjenigen bedeutender Menschen gekreuzt haben. Immer hat uns das Schicksal derjenigen beschäftigt, die zu Pionieren emporgewachsen sind. Von diesen Menschen ist in unseren Schulbüchern kaum je die Rede. Auch ist über sie in den Universitätsvorlesungen außer im engsten Fachbereich sel-

ten etwas zu hören. Unsere Erzieher kennen sie nicht, von unseren Politikern werden sie ignoriert. In der Menschheitsgeschichte verblassen sie hinter den militärischen und den politischen Profilen. Nicht zuletzt, um der jüngsten Generation das Werk der Protagonisten der Chemie nahezubringen, haben wir uns, wie schon letztes Jahr erwähnt, zur Durchführung von Vorträgen über Bedeutung und Stellung der Chemie in der modernen Welt an den Mittelschulen entschlossen. Diese Veranstaltungen haben nun mit einem ersten Vortrag in Frauenfeld ihren Anfang genommen. Wir hoffen, in den kommenden Monaten in den Auditorien unserer Mittelschulen durch weitere Referate, die von qualifizierten Chemikern mit langjähriger industrieller und wissenschaftlicher Erfahrung gehalten werden, viele junge Freunde für unsere Wissenschaft und für unsere Industrie zu gewinnen.

Wir haben es aber auch als eine besonders vornehme Pflicht erachtet, im Rahmen unserer diesjährigen Generalversammlung des Entdeckers des ersten synthetischen Teerfarbstoffes, Sir WILLIAM PERKIN, zu gedenken. Es war uns dabei ein Herzenswunsch, uns sein Werk durch den Mund eines seiner Landsleute erzählen zu lassen. Wir sind stolz darauf, daß wir den Ordinarius für organische Chemie in Cambridge für diesen Vortrag gewinnen konnten. Damit verschaffen wir uns für einen Moment die gedankliche Herrschaft über jene bedeutende Forscherlinie, die von WILLIAM PERKIN über dessen Sohn zum Altmeister der englischen Organiker hinaufführt, zu ROBERT ROBINSON, und von ihm auf seinen eminenten Nachfolger und Schüler Professor TODD, den wir heute in unserem Kreise begrüßen dürfen.

Die chemische Formelsprache, die die wissenschaftlichen Ergebnisse so treffend zu definieren vermag, ist vielleicht nicht allen Mitgliedern, die heute hier versammelt sind, geläufig. Auch die Bedeutung der einzelnen chemischen Theoreme wird wohl schwerlich von uns allen in ihrer Tragweite für die Entwicklung der Chemie ermessen. Aber der Weg, der uns den Zugang zur menschlichen Größe eröffnet, ist für uns alle der gleiche. RILKE hat ihn besonders eindrücklich geschildert in den Sonetten an Orpheus, entstanden im Turm von Muzot ob Siders, in einer Gegend also, die der Lebensnähe sicherlich nicht entbehrt. RILKE sagt:

«Denn noch ist das Dasein verzaubert.
An hundert Stellen ist es noch Ursprung,
ein Spiel von reinen Kräften,
die keiner berührt,
wenn er nicht kniet und bewundert.»

William Henry Perkin

Eine Entdeckung und ihre Folgen

Vortrag von Professor Sir ALEXANDER TODD, F. R. S., University Chemical Laboratory, Cambridge

gehalten an der ordentlichen Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft
für Chemische Industrie am 28. September 1956 in Zürich

In diesem Jahr blickt die Farbstoffindustrie auf ihr hundertjähriges Bestehen zurück, und da ist es mehr als bloßer Zufall, wenn einem wissenschaftlichen Organiker die Ehre zuteil wird, an der Tagung zu sprechen, welche die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie zur Feier dieses Ereignisses anberaumt hat. Denn diese Industrie ist das Kind einer wissenschaftlichen Entdeckung, und ihre Stärke – wie übrigens die der gesamten organisch-chemischen Industrie – lag und liegt im innigen Verbundensein von reiner und angewandter Wissenschaft, einem hervorragenden Charakteristikum der organischen Chemie. Wenn ich heute von WILLIAM HENRY PERKINS Werk und dessen Nachwirkungen spreche, so hoffe ich, diese wechselseitige Einwirkung von Wissenschaft und Industrie, welche im Verlauf von hundert Jahren die organische Chemie aus tastendem Beginnen zur Stellung der systematischsten aller Wissenschaften emporgeführt hat, ihrer Bedeutung entsprechend würdigen zu können. Dabei werde ich meine eigenen Ansichten vortragen. Vielleicht finden sie nicht allgemeine Zustimmung; indessen ist es fast unmöglich, angesichts solch verhältnismäßig junger Ereignisse etwas anderes zu bieten als persönliche Eindrücke.

Betrachten wir für einen Augenblick die Stellung der organischen Chemie vor hundert Jahren. Sie war etwa fünfzig Jahre lang ein besonderer Zweig der Chemie, nachdem BERZELIUS sie als die Chemie der von der lebenden Materie hervorgebrachten Stoffe umschrieb und sie von der anorganischen geschieden hatte, deren Anliegen nach ihm die nichtlebende oder mineralische Welt war. Anfänglich bedeutete diese Trennung kaum mehr als die Erkenntnis, daß die Eigenschaften der in lebenden Wesen begegnenden Stoffe allgemein sehr stark von denen anorganischer Verbindungen abweichen, wobei der Grund dieser Verschiedenheit unbekannt war. Die ältere Ansicht, wonach diese Verschiedenheit an eine zur Bildung organischer Stoffe unerläßliche «Lebenskraft» gebunden sei, wich allmählich der Überzeugung, daß das Element Kohlenstoff das wesentliche Merkmal organischer Verbindungen darstelle. Wenn also Fortschritte gemacht werden sollten, so war es offensichtlich nötig, mehr von der Chemie des Kohlenstoffes zu wissen, und um 1850 galten die Anstrengungen der Organiker in hohem Maße diesem Ziel, während das Interesse an der organischen Chemie, wie sie ursprünglich definiert worden war, zu schwinden begann. Aber der Wissenszweig befand sich in einem ungeordneten Zustand und verdiente WÖHLERS Bezeichnung als eines pfadlosen

Dickichts vollauf. Wohl war eine Unzahl von Tatsachen bekannt, die Theorie jedoch hinkte weit hinterher. «Typen» und «Radikal»-Theorien brachen zusammen und konnten die Tatsachen nicht erklären, welche sie auf empirischem Wege in Beziehung zu setzen strebten. Das eigentliche Hindernis war jedoch der Umstand, daß eine klare Vorstellung von der Valenz und Kombinationsfähigkeit der Elemente fehlte und daß unbekannt war, daß zwei oder mehr Atome ein und desselben Elementes sich allenfalls ebenso leicht miteinander verbinden wie die Atome verschiedener Elemente. Erst im Jahre 1852 sprach EDWARD FRANKLAND als erster deutlich aus, daß jedem Element eine festgesetzte und begrenzte Kombinationsfähigkeit oder Valenz zukomme. Diese auf empirischem Wege gewonnene Idee war der erste Meilenstein auf dem Wege zur modernen organischen Chemie. Und auf diesem Hintergrund müssen wir die Entdeckung des Mauveins durch W. H. PERKIN betrachten. Der nächste Schritt zur Rationalisierung der organisch-chemischen Theorie erfolgte erst im Jahre 1858, als unabhängig voneinander der Deutsche FRIEDRICH AUGUST KEKULÉ und ARCHIBALD SCOTT COUPER, ein junger Schotte, ihre berühmten Arbeiten veröffentlichten. Darin nahmen sie die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes an und die Fähigkeit seiner Atome, sich gegenseitig zu binden. Auf Grund dieser Theorie waren sie imstande, graphische Formeln zu entwerfen, mit deren Hilfe sie die Existenz isomerer Kohlenstoffverbindungen voraussagen und erklären konnten. Die Ringformel des Benzols veröffentlichte KEKULÉ erst 1865.

Es dürfte allgemein anerkannt sein, daß LIEBIGS Laboratorium in Gießen im zweiten Viertel des 19. Jahrhunderts die Wiege der modernen organischen Chemie war. Aus ihm gingen unmittelbar oder mittelbar die meisten Forscher und Ideen hervor, welche in dieser Wissenschaft Bedeutung erlangten. Manche britischen Chemiker, welche im 19. Jahrhundert Ruhm erwarben, arbeiteten zeitweilig unter LIEBIG, aber von seinen Schülern hatte AUGUST WILHELM HOFMANN den unmittelbarsten Einfluß auf die Entwicklung in England. Im frühen 19. Jahrhundert war der chemische Unterricht in England eher auf einem Tiefstand. Chemie wurde in England zwar schon lange Zeit als Unterrichtsgegenstand angesehen – der Lehrstuhl, den ich an der Universität Cambridge innezuhaben die Ehre habe, besteht seit 1702 –, aber die Ausbildung der angehenden Chemiker war veraltet und die praktische Unterweisung durch das Experiment weniger geachtet. LIEBIGS For-

derung nach praktischem Unterricht und der augenfällige Nutzen, den er zeitigte, wurden durch seine Schüler betont. Diese fanden die Unterstützung einflußreicher englischer Landbesitzer, als LIEBIG sein Buch *Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie* (Braunschweig 1840) veröffentlicht und 1842 England zum zweiten Mal besucht hatte. Als daher 1845 ein Lehrer für das neue Royal College of Chemistry in London gesucht wurde, beschloß man, die Stelle einem Chemiker aus LIEBIGS Laboratorium anzuvertrauen. Die Wahl, an der der Prinzgemahl ALBERT großen Anteil nahm, fiel nach LIEBIGS Vorschlag auf HOFMANN, damals sein persönlicher Assistent. Neunzehn Jahre hatte HOFMANN den Stuhl am Royal College of Chemistry inne. Dies war, nicht nur im Hinblick auf HOFMANNS Lehrtätigkeit und seine sowie seiner Schüler Entdeckungen, sondern auch auf die Entstehung der organisch-chemischen Industrie in England, wohl der folgenreichste Abschnitt in der Entwicklung der organischen Chemie. HOFMANN war nicht nur ein glänzender Chemiker, sondern eine große Persönlichkeit und ein taktvoller Mensch. Aus England und vom europäischen Festland kamen Schüler zu ihm.

Zu seinen Studenten zählte WILLIAM HENRY PERKIN, der mit fünfzehn Jahren die Schule verlassen und 1853 ins Royal College of Chemistry eingetreten war. Es ist nicht bekannt, daß in PERKINS Familie eine besondere Vorliebe für Chemie bestanden hätte. Während zwei Generationen waren die PERKINS Schiffbauer und Zimmerleute in London, und als im Jahre 1838 WILLIAM HENRY in King David's Fort, Sbadwell, zur Welt kam, war die Erwartung zweifellos die, daß er später das Handwerk der Familie fortführe. Doch als er noch nicht dreizehn Jahre alt war, demonstrierte ihm ein Freund chemische Experimente, und von diesen war er derart begeistert, daß er sogleich beschloß, Chemiker zu werden, und unverzüglich daran ging, selbst zu experimentieren. Wir glauben gerne, daß der Vater nicht so leicht zu bewegen war, den Chemikerberuf als geeignete Laufbahn für den Jungen anzusehen, aber schließlich ward der Widerstand aufgegeben, und der Knabe hatte seinen Willen. Er besaß bemerkenswerte Anlagen, führte seine erste selbständige Untersuchung mit siebzehn Jahren durch und veröffentlichte seine erste Arbeit im Jahre 1856 im *Journal of the Chemical Society*. So eifrig war er auf chemische Forschung aus, daß er sich zu Hause ein allerdings etwas primitives Laboratorium einrichtete, wo er abends und während der Ferien arbeitete. In diesem Laboratorium erinnerte er sich 1856 einer Bemerkung HOFMANNS, wonach die Synthese von Chinin sehr wertvoll wäre, und beschloß, sie zu versuchen. Ich habe den Zustand, in dem sich zu jener Zeit die organische Chemie befand, schon angedeutet. Die Anschauung herrschte, daß eine bestimmte empirische chemische Zusammensetzung das Merkmal einer jeden reinen Verbindung sei. Deshalb bedürfe es zur Synthetisierung einer bestimmten Verbindung nur der Bildung

eines Moleküls von der gewünschten Zusammensetzung. Die empirische Formel des Chinins war $C_{10}H_{12}ON$, und PERKIN folgerte daraus, daß es aus einer Verbindung der Formel $C_{10}H_{13}N$ durch Oxydieren zu erhalten sei. Da die letztgenannte Formel dem Allyltoluidin zukommt, so stellte PERKIN dieses aus Toluidin mit Hilfe von Allyl-iodid her und oxydierte hierauf mit Kaliumbichromat in saurer Lösung. Er erhielt jedoch kein Chinin, sondern es entstand ein brauner Niederschlag, und aus Wißbegier versuchte er, die Reaktion mit einfacheren Basen herbeizuführen. Mit Anilinsulfat und Kaliumbichromat erhielt er einen schwarzen Niederschlag. Diesen extrahierte er mit siedendem Alkohol und erhielt dabei einen lilafarbenen Farbstoff, das *Mauvein*, welches Seide zu färben vermochte. Mehr noch, die Färbungen erwiesen sich als verhältnismäßig gut licht- und waschecht. PERKIN sandte mauveingefärbte Seidenmuster an die Seidenfärber PULLAR in Perth, Schottland, und diese berichteten ganz begeistert, daß die Färbungen weit besser seien als das beste damals bekannte Lila, und zwar im Hinblick auf Ton und Echtheit.

Für manchen Chemiker wäre diese Entdeckung kaum mehr als eine äußerst interessante Laboratoriumsbeobachtung geblieben. Die Entdeckung hätte an sich vielleicht geringe Bedeutung gehabt, doch PERKIN war ein außergewöhnlicher Mensch, nicht nur als Wissenschaftler, sondern auch als Praktiker, und er besaß die Gabe, die in einer Entdeckung schlummernden Möglichkeiten zu erkennen, und auch den Mut und die Ausdauer, diese in die Wirklichkeit umzusetzen. Darin liegt die wahre Bedeutung von PERKINS Arbeit aus dem Jahre 1856, und aus diesem Grunde können wir ihn mit Recht als den Vater und Gründer der organisch-chemischen Industrie bezeichnen.

Um 1856 hingen Textilfärberei und -druckerei fast ganz von pflanzlichen und mineralischen Farbstoffen ab, wenn man von der im Jahre 1847 in die Seidenfärberei eingeführten Pikrinsäure und von dem in der Baumwollfärberei gebrauchten Beizenfarbstoff Murexid absieht. Anilin war noch ein seltener chemischer Stoff und selbst Benzol nur schwer in genügender Menge zu beschaffen, als PERKIN sich entschloß, selber Mauvein zu fabrizieren. Unterstützt von seinem älteren Bruder, THOMAS D. PERKIN, und mit Hilfe des väterlichen Geldes gab sich WILLIAM gänzlich dieser Aufgabe hin, und bald stellte die Firma Perkin & Sons in ihrem Werk in Greenford Green bei Harrow mit Erfolg das Mauvein her. Dieser Erfolg war unter anderem dadurch bedingt, daß es gelang, Anilin in großem Maßstabe durch Reduktion von Nitrobenzol mit Hilfe von Eisenspänen und Essigsäure zu gewinnen. PERKIN war es auch, der die Verwendung des Mauveins für Baumwolle ermöglichte, indem er diese mit Tannin und Brechweinstein vorbeizte. Dies tat er auf den Wunsch oder die Anregung von ROBERT PULLAR, dem bekannten schottischen Färber, und so war zum erstenmal der enge Kontakt zwischen Farbstoffherzeuger und Farbstoffverbraucher her-

gestellt, der erste Schritt zum heute so gut bekannten technischen Kundendienst der Farbstoffindustrie getan. PERKIN war es ferner, der in Zusammenarbeit mit dem Londoner Seidenfärber ROBERT KEITH herausfand, daß Seidenfärbungen aus einem gebrochenen Bastseifenbad eine bessere Egalität ergeben. Damit war die Verwendung von Färbereihilfsmitteln inauguriert, von denen wir heute eine große Zahl kennen. Dies alles bekräftigt die Tatsache, daß PERKIN als Gründer einer Industrie und nicht nur als der vom Zufall begünstigte Entdecker eines Farbstoffes angesehen werden muß.

Eines der Kennzeichen der Farbstoffindustrie von ihrem Beginn bis heute ist der unaufhörliche und plötzliche Wechsel, den die Einführung neuer Produkte zur Folge hat. Mauvein hat sich im Handel verhältnismäßig kurz, kaum mehr als zehn Jahre, halten können. PERKIN'S Entdeckung und kaufmännischer Erfolg spornten rasch andere an, der Oxydierung des damals noch unreinen Anilins ihre Aufmerksamkeit zu schenken, in der Zuversicht, neue und brauchbare Farbstoffe zu finden. In dieser Hoffnung wurden sie nicht enttäuscht, und neue Produkte begannen das Mauvein zu verdrängen. Bemerkenswert unter diesen ist der rote Farbstoff, den als erster VERGUIN im Jahre 1859 durch Oxydieren von Anilin mit Zinnchlorid erhalten hatte. Dieser Farbstoff wurde von Renard Frères in Lyon als *Fuchsin* in den Handel gebracht. Von besonderem Interesse ist, daß im selben Jahre 1859 CLAVEL das Verfahren der Fuchsinherstellung nach Basel brachte. Damit nahm die bedeutende, durch Ihre Gesellschaft vertretene organisch-chemische Industrie der Schweiz ihren Anfang. VERGUIN'S Verfahren wurde bald durch ein technisch wirkungsvolleres ersetzt. Dieses benutzte Arsensäure als Oxydierungsmittel und war im Jahre 1860 in England durch MEDLOCK und durch NICHOLSON unabhängig voneinander entdeckt worden. Die Firma Simpson, Maule & Nicholson nahm die Fabrikation des Fuchsins ebenfalls auf und gab ihm den Namen *Magenta*. Die Wahl dieses Namens nach einer Schlacht im italienischen Befreiungskrieg spiegelt die englische Begeisterung für GARIBALDI wider. Perkin & Sons stellten Magenta nach dem Quecksilbernitratverfahren her, ebenso fabrizierten sie weitere basische Farbstoffe, so Dahlia durch Äthylierung von Mauvein, Britannia Violet und Safranin, das GREVILLE WILLIAMS im Jahre 1859 entdeckt hatte. NICHOLSON, dessen Bemühung um Magenta ich soeben erwähnt habe, war wie PERKIN Schüler HOFMANN'S und leistete Bedeutendes für die junge Farbstoffindustrie. Unabhängig von GIRARD und DE LAIRE entdeckte er Anilinblau, und im Jahre 1862 zeigte er, daß sulfoniertes Anilinblau wasserlösliche Sulfonsäuren ergibt, die Wolle leuchtend blau anfärben. Es mutet seltsam an, daß es beinahe fünfzehn Jahre dauerte, bis diese wichtige Entdeckung wirklich nutzbar gemacht wurde.

Ein wichtiger Markstein in der Frühentwicklung der Farbstoffindustrie ist die künstliche Erzeugung von Alizarin. Ihre Tragweite für diese Industrie ist vergleich-

bar mit der, welche die Entdeckung der Triphenylmethan-, der Azin- und der Azofarbstoffe hatte. Der färbende Bestandteil von Krapp, lange Zeit als dem Naphtalin nahestehend betrachtet, wurde von GRAEBE und LIEBERMANN 1868 als ein Abkömmling des Anthrazens erkannt. Schon in der ersten Zeit seiner Zusammenarbeit mit HOFMANN hatte PERKIN das Anthrazen untersucht, und deshalb ging er nun daran, Anthrachinon-disulfonsäure zu erzeugen, mit der Absicht, aus ihrer Alkalischemelze Alizarin zu erhalten. Der erhoffte Erfolg stellte sich ein, und nur um einen Tag waren ihm CARO, GRAEBE und LIEBERMANN in Deutschland mit der Anmeldung eines ähnlichen Patenten zugekommen. Die Patentnehmer schlossen eine Übereinkunft ab, wonach Perkin & Sons die Rechte für England gesichert erhielten. Die Firma nahm danach die Fabrikation von Alizarin auf, wobei sie die Herstellung des Sulfonsäure-Zwischenproduktes erheblich verbesserte.

Ich werde nicht versuchen, die weitere Entwicklung der Farbstoffindustrie Schritt für Schritt zu verfolgen, so erregend diese Entwicklung auch ist. Ihr gerecht zu werden, ist im Rahmen eines Vortrages nicht möglich. Da wir aber heute in Zürich zusammengekommen sind, ist es angebracht, der hervorragenden Rolle zu gedenken, die die Schweiz dabei gespielt hat. Seit CLAVEL'S Tagen ist die schweizerische Farbstoffindustrie unablässig vorge-schritten. Unter jenen, deren wissenschaftliche Begabung und Originalität tiefgehenden Einfluß auf die Entwicklung des Farbstoffgebietes gehabt haben, zeichnen sich Chemiker wie SANDMEYER, KERN und ENGI aus. Von den vielen bedeutenden Beiträgen schweizerischer Farbstoffchemiker aus diesem Jahrhundert will ich nur zwei erwähnen. Sie erscheinen mir geeignet, die besondere technologische Findigkeit, welche Ihre Industrie kennzeichnet, zu veranschaulichen. Erstens die Erschließung des Triazinrings als Bestandteil von Farbstoffmolekülen, welche zur Bildung einer großen Klasse leuchtender Direktfarbstoffe führte. Womöglich noch von größerer Bedeutung war sodann die Stabilisierung von Azofarbstoffen durch Bildung besonders von kupfer- und chromhaltigen Komplexen. Es ist vielleicht kein Zufall und jedenfalls höchst sinnvoll, daß die schweizerische Industrie sich auf dem Gebiet der Metallkomplexfarbstoffe derart hervorgetan hat, verdanken wir doch WERNER, der hier in Zürich wirkte, die grundlegenden Erkenntnisse über die koordinativen Metallkomplexverbindungen, von denen die Fortschritte auf diesem Gebiet der Farbstoffchemie letztlich abhängen.

Nachdem ich die gewichtige Rolle PERKIN'S hervorhoben und die Anfänge der von ihm gegründeten Industrie dargelegt habe, möchte ich meine Gedanken noch auf einige mehr allgemeine Aspekte der Industrie und ihre Beziehungen zur reinen organisch-chemischen Forschung richten. Es ist bemerkenswert, daß die Industrie synthetischer Farbstoffe im Jahre 1856 in England entstand, daß sie dort aber beim Ausbruch des Ersten Weltkrieges im Jahre 1914 ohne Bedeutung war,

während der Weltbedarf an Farbstoffen sozusagen gänzlich von der deutschen und schweizerischen Farbstoffindustrie gedeckt wurde. Der Schock jenes Krieges war es denn auch, der England zur Wiederbelebung seiner Farbstoffindustrie zwang. Es ist äußerst schwer, eine eindeutig zutreffende Erklärung für die geschilderte Lage der englischen Farbstoffindustrie zu geben. Ungefähr während der ersten zwanzig Jahre des Bestehens der Industrie lag die erfinderische Initiative fast ganz auf englischer Seite und bis zu einem gewissen Grade bei den Franzosen, wo Bahnbrecher wie VERGUIN und ROUSSIN wirkten. England besaß Männer wie PERKIN, NICHOLSON, MEDLOCK und GREVILLE WILLIAMS. Die Industrie, die diese gebürtigen Engländer ins Leben gerufen hatten, wurde aber auch zum Mekka manches fähigen jungen Chemikers aus Deutschland; CARO, MARTINUS, WITT und GRIESS sind nur einige der berühmten Gestalten der Farbstoffgeschichte, die in England wirkten. Während dieser Zeit verließ sich die deutsche Industrie zu einem beträchtlichen Teil auf die Nachahmung fremder Entdeckungen und schritt verhältnismäßig selten auf eigenen Wegen. Doch bald änderte sich dies. Zweifellos war es von Bedeutung, daß deutsche Chemiker, wie die oben erwähnten, vor dem Deutsch-Französischen Krieg die englische Industrie verließen und in ihre Heimat zurückkehrten, aber noch tiefer an die Lebenskraft griff es, daß sich NICHOLSON mit eintundvierzig und PERKIN mit sechsunddreißig Jahren aus der Industrie zurückzogen. Es ist vielleicht bezeichnend, daß so manche junge Begabung in der englischen Industrie deutschen Ursprungs war. Es kann sein, daß, wenn PERKIN und andere länger in der Industrie ausgeharrt hätten, sie durch ihr Beispiel die öffentliche Meinung in England mehr für die Sache gewonnen hätten, als es der Fall war, und daß auf diese Weise einige der Vorurteile geschwunden wären, die man damals gegen den Beruf des Industriechemikers hatte und die in gemilderter Form heute noch bestehen. Sei dem, wie ihm wolle, mit der Abreise der Pioniere ging die schöpferische und wissenschaftliche Initiative um 1875 allmählich an Deutschland und die Schweiz über und blieb für eine ansehnliche Zeit dort.

Inwieweit die Farbstoffindustrie ohne die in ihrer Frühzeit gemachten großen Fortschritte im chemischen Wissen hätte fortgedeihen können, ist schwierig zu sagen. Zwei Jahre nach der Entdeckung des Mauveins durch PERKIN entstanden die Theorien von KEKULÉ und COUPER und sieben Jahre nach diesen die Benzolformel KEKULÉS. Diese Theorien brachten helles Licht in die Chemie des Steinkohlenteers und hatten einen riesigen Einfluß auf die Farbstoffindustrie. Diese selbst hatte geringen Anteil an der Aufstellung jener Theorien und auch kaum an dem nächsten Fortschritt, nämlich der Annahme, daß das Kohlenstoffatom eine tetraedrische Form besitzt, wie es VAN 'T HOFF und LE BEL im Jahre 1874 forderten. Damit war der molekulare Aufbau in den Bereich des Dreidimensionalen gerückt

und der Grund gefestigt, auf dem das riesige Gebäude der neuzeitlichen organischen Chemie errichtet worden ist. Es scheint mir bemerkenswert zu sein, daß die verschiedenen hier erwähnten Theorien sich alle auf die Erfahrung stützen und dennoch jedem Angriff getrotzt haben. Es hat zwar Änderungen gegeben, sie werden heute viel weniger starr interpretiert als von ihren Urhebern, doch, abgesehen etwa von THIELS in gleicher Weise empirisch gewonnener Idee von der Partialvalenz, zweifle ich, ob seit ihrem Erscheinen irgendein bedeutenderer und wahrhaft neuartiger theoretischer Begriff eingeführt worden ist. Damit will ich nicht behaupten, daß keine anderen Fortschritte gemacht worden seien – es gibt deren manche –, aber diese sind eher als Fortentwicklungen auf dem Gebiet der Deutung anzusehen denn als wirklich neue Ansätze.

Auch wenn die Farbstoffindustrie nur in geringer Weise zu jenen wenigen Fortschritten in der Theorie beigetragen hat, muß zugegeben werden, daß ihr Einfluß auf die nachfolgende Entwicklung der organischen Chemie tiefgehend war. Die rasche Ausweitung und die Zunahme der wirtschaftlichen Bedeutung der Farbstoffindustrie spornte die Forschung an und brachte der organischen Chemie eine wachsende Zahl von Studenten. So erlebte in der Zeit zwischen 1860 und 1900 diese Wissenschaft einen riesigen Aufschwung: das Tatsachenmaterial schwoh an, neue Methoden wurden eingeführt und verfeinert und das Wissen in einer Weise systematisiert, wofür es bei keiner anderen Wissenschaft Vergleichbares gab. Es war beinahe unvermeidlich, daß damals in der organischen Chemie das Hauptgewicht auf die Kohlenstoffverbindungen und im besonderen die Steinkohlenteer-Abkömmlinge gelegt und daß die Chemie der Verbindungen, welche in der lebenden Materie vorkommen, etwas vernachlässigt wurde. Gewiß arbeitete ADOLF BAEYER in dieser Zeit seine Untersuchungen über Naturprodukte wie Indigo, die in der Natur vorkommenden Anthraquinone und Terpene aus, doch waren alle diese Stoffe von ganz unverkennbarer Bedeutung für die Industrie. Nichtsdestoweniger stempelt der Nachdruck, welcher auf die Steinkohlenteerchemie gelegt wurde, jene Zeit zu einer wesentlichen Phase in der Entwicklung der organischen Chemie, der damals die spezifischen Methoden noch fehlten, welche zur Bewältigung der verwickelten, der Chemie der Naturprodukte eigenen Probleme nötig sind. Es war mit einem Wort die Zeit, in welcher der Organiker seine Waffen schmiedete.

Mit dem Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts begann eine neue Richtung – oder, besser gesagt, die Rückkehr zu einer alten Richtung – sich anzukündigen. Es war dies das Bestreben, die Substanzen der lebenden Materie zu studieren, und dieses Bestreben war die natürliche Folge des Standes, den die Vervollkommnung der Methoden erreicht hatte. Wesentlicher Ausgangspunkt war die Schule von BAEYER, der vielleicht die größte Gestalt unter den Chemikern seiner Zeit und jedenfalls

das Haupt der größten Schule Deutschlands war, aus welcher PERKINS berühmter Sohn, W.H. PERKIN jr., hervorging. Von den frühen Exponenten der neuen Richtung arbeiteten EMIL FISCHER, neben vielen anderen, über Kohlenhydrate, Proteine und Purine, RICHARD WILLSTÄTTER über natürliche Farbstoffe und Fermente, W.H. PERKIN jr. über Alkaloide, Farbstoffe und Terpene. Diese Forschungsrichtung erhielt zusehends stärkeren Auftrieb, und das Gebiet, das etwa als Chemie der Naturprodukte bezeichnet werden kann, wurde zu einem der führenden in dieser Wissenschaft und ist es bis heute geblieben. Ihm verdankt die organische Chemie manche ihrer großartigsten Erfolge der vergangenen fünfzig Jahre. Vereint mit Biologen und Biochemikern ist man auf diesem Wege ständig fortgeschritten, von den Zuckern und Alkaloiden über Vitamine und Hormone, so daß diese Richtung in Zusammenhang mit der Entwicklung der Chemotherapie die gesamte medizinische und biologische Forschung geradezu zu beherrschen verspricht. Dieser Zug zur Chemie der Naturprodukte, so ausgeprägt er auch ist, stellt nicht die einzige fortschrittfördernde Bewegung im zwanzigsten Jahrhundert dar; auch hätte die Chemie der Naturprodukte nicht viel Erfolg buchen können ohne Fortschritte auf anderen Gebieten. In den ersten Jahren dieses Jahrhunderts waren wir dem betrüblichen Zustande des Jahres 1850 nahe, als die Tatsachen die Theorie zu weit hinter sich gelassen hatten. Die damals weitgehend in deutschen Händen liegende organische Chemie bewegte sich theoretisch wenig über die ursprünglichen Grundvoraussetzungen KEKULÉS und VAN 'T HOFFS hinaus. Es war die Physik, welche auf dem Umweg über physikalisch-chemische Forschungen neue Theorien entwickelte. Diese erlangten vor allem dank britischer und amerikanischer Chemiker einen tiefen Einfluß auf die gesamte organische Chemie. Die Elektronentheorie der chemischen Bindung, welche 1916 von LEWIS eingeführt und darauf von LANGMUIR und SIDGWICK entwickelt wurde, war eines der bedeutendsten Ereignisse des Jahrhunderts. Die Idee, daß die Struktur einer organischen Verbindung durch die Valenzformel nicht vollständig wiedergegeben sei, wie es THIELES Arbeit schon impliziert, konnte nun bedeutend erweitert und genauer gefaßt werden durch LAPWORTH, ROBINSON, INGOLD und PAULING. Die Gewinnung klarerer Vorstellungen vom Reaktionsmechanismus und von Anschauungen wie der Resonanztheorie waren von unermesslicher Bedeutung für alle Aspekte der organischen Chemie, und diese Forschungen sind noch nicht abgeschlossen. Im Verlaufe etwa der letzten fünfzehn Jahre haben Einflüsse dieser Art zur Annahme eines dynamischen Strukturbildes geführt, das es zum Beispiel ermöglicht, Erscheinungen wie sterische Hinderungen zu verstehen und Synthesereaktionen stereochemisch zu lenken.

Den großen Anteil der Industrie an der Entwicklung der organischen Chemie zu einem Stande, wo sie Naturprodukte mit mehr Erfolg angehen konnte, habe ich

schon erwähnt. Es ist oft behauptet worden, die weiteren bedeutenden Fortschritte auf diesem Gebiet seien auf verbesserte Methoden zurückzuführen: die Einführung mikroanalytischer Methoden, die Chromatographie in ihren verschiedenen Formen und die spektroskopischen und röntgenkristallographischen Verfahren. Das trifft sicher zu, aber ebenso richtig ist es zu sagen, daß Fortschritte auf diesen und anderen Gebieten wiederum sehr stark durch die Industrie des zwanzigsten Jahrhunderts gefördert worden sind. Es war sicherlich unumgänglich, daß die Farbstoffindustrie, in der von Anfang an die Forschung als das Herzblut des Fortschrittes angesehen wird, die neuen Entdeckungen auf rein wissenschaftlichem Gebiet aufmerksam auf ihren Zukunftswert prüfte. Daher erklärt es sich, daß aus der Industrie synthetischer Farbstoffe ein beträchtlicher Teil der pharmazeutischen Industrie hervorgegangen ist. Es war ja die Beobachtung EHRLICHs, daß gewisse Farbstoffe verschiedene Gewebe selektiv anzufärben vermögen, welche die Chemotherapie einleitete. In diesem Licht betrachtet, stammen die Sulfonamide, Antimalariamittel und manche anderen Medikamente in gerader Linie von der Farbstoffindustrie ab. Andererseits hat die Industrie auf rein wissenschaftlichen Gebieten wie dem der Vitamin- und der Hormontherapie die Forschung aufgenommen, entwickelt und bedeutend ausgedehnt. Die organisch-chemische Industrie der Schweiz liefert eindrucksvolle Beispiele dafür, wie die pharmazeutische Industrie sich aus der Farbstoffindustrie herausgebildet hat. Ihren großen Leistungen auf dem Farbstoffgebiet machen heute die glänzenden Arbeiten und der Unternehmungsgeist im Bereich der Arzneimittel-, Vitamin- und Hormonforschung den Rang streitig. Aus der Farbstoffindustrie entstand auch die Industrie des synthetischen Kautschuks, der Kunststoffe und der synthetischen Fasern, Industrien, die den glänzenden Grundlagenforschungen STAUDINGERS stark verpflichtet sind und die sich heute immer enger an die wissenschaftliche Chemie anschließen. Denn auf dem Gebiet der makromolekularen Stoffe liegt die Zukunft für bedeutende Entdeckungen. Wir wissen, daß die Natur Makromoleküle von erstaunlich spezifischer Prägung hervorbringt, so daß sie mit Stoffen aufwarten kann, die auf jeden besonderen Zweck zugeschnitten sind. Wie sie das zustande bringt, ist ein Geheimnis, das es zu ergründen gilt. Aber dies wird geschehen, dessen bin ich gewiß. Dann werden sich neue Ausblicke für die organisch-chemische Industrie auftun.

Vor hundert Jahren entdeckte PERKIN im Laboratorium das Mauvein, und indem er sogleich daran ging, es fabrikmäßig herzustellen, legte er den Grund zur Farbstoffindustrie – und beiläufig zur gesamten organisch-chemischen Industrie. Es ist angemessen, daß wir uns seines Namens erinnern und sein Gedächtnis ehren. Er verkörpert die lebenswichtige Interessengemeinschaft der reinen und der angewandten organischen Chemie, eine Gemeinschaft, die heutzutage ebenso notwendig ist

wie vor hundert Jahren. Ob wir nun in der Industrie oder in wissenschaftlichen Instituten tätig sind, als Organiker erfreuen wir uns eines großen Erbes. Halten

wir es in Ehren, dann wird die Zukunft der Industrie und der Wissenschaft ebenso glänzend sein, wie es die Vergangenheit war.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Notiz über eine Glas-/Kalomelektroden-Meßkette zur Mikrotitration in inerter Atmosphäre*

Säure-Basen-Titrationen in nichtwässrigen Medien¹ können in zahlreichen Fällen durch Potentialmessungen an Meßketten, bestehend aus Glas- und Kalomelektrode, verfolgt werden. Zur Vermeidung der Aufnahme von Kohlendioxyd und Wasser aus der Luft werden

Titrationen in stark basischen^{2,3} sowie hygroskopischen Lösungsmitteln vorteilhaft in Gegenwart einer inerten Atmosphäre durchgeführt. Infolge der großen Raumbeanspruchung von Indikatorelektrode, Referenzelektrode, Bürette und Rührvorrichtung ist man normalerweise gezwungen, mit relativ großen Titrationsgefäßen und Lösungsmittelvolumina zu arbeiten.

In der vorliegenden Arbeit soll über eine Glas-/Kalomelektroden-Meßkette berichtet werden, die es ermöglicht, Säure-Basen-Titrationen an Flüssigkeitsmengen zwischen 0,3 und 3,0 cm³ in inerter Atmosphäre durchzuführen. Die Meßkette besteht aus einer thermostatisierbaren⁴ Glaselektrode vom Typus der Napfelektrode^{5,6} und aus einer gesättigten Kalomel-Referenzelektrode, welche mit Hilfe einer Schliffkappe aus Glas auf die Napfelektrode aufgesetzt wird und diese gegen außen abschließt. Durch eine Öffnung in der Schliffkappe kann die Spitze einer Mikrobürette⁷ in das Meßgefäß eingeführt werden. Eine Rührung des Meßgutes wird durch Einleitung von Stickstoff erreicht.

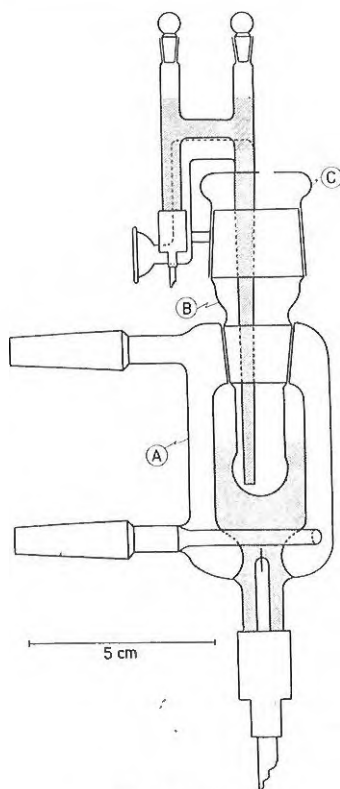


Abb. 1. Meßkette

A Elektrodenmantel. B Elektrodeneinsatz (dient als Titrationsgefäß). C Schliffkappe mit Referenzelektrode und Gasleitungsrohr. – Unterer schraffierter Teil: Referenzpufferlösung mit Hilfelektrode. Oberer schraffierter Teil: Brückenflüssigkeit und Füllung der Referenzelektrode. Die im vorliegenden Falle verwendete Kalomelektrode ist im linken Schenkel des H-förmigen Rohres untergebracht.

* Die vorliegende Notiz ist als Teil VI der Reihe von Veröffentlichungen *Zur Mikrotitration organischer Verbindungen* zu betrachten. Teil V: W. SIMON und E. HEILBRONNER, *Chimia* 10 (1956) 256. Eingegangen am 26. Oktober 1956.

¹ Um zahlreiche Literaturangaben zu vermeiden, sei auf einen zusammenfassenden Artikel über Säure-Basen-Titrationen in nichtwässrigen Medien verwiesen. Vgl. J. A. RIDDICK, *Anal. Chem.* 28 (1956) 679.

Beschreibung der Meßkette

Die Abb. 1 stellt den Aufbau der gesamten Meßkette dar⁸. In den thermostatisierbaren Elektrodenmantel A wird der Einsatz B mit Hilfe eines Normalschliffes eingesetzt. Dieser Einsatz trägt eine aus Elektrodenglas bestehende kugelförmige Membran und dient zugleich als Titrationsgefäß. Früher wurde über eine Napfelektrode berichtet, für die ein analoger Elektrodenmantel mit einfacherem Elektrodeneinsatz Verwendung fand⁶. Der in Abb. 2 zusammen mit dem Elektrodenmantel A abgebildete Einsatz B muß mittels eines Fettes von möglichst

² Vgl. z. B. R. H. CUNDIFF und P. C. MARKUNAS, *Anal. Chem.* 28 (1956) 792.

³ Vgl. z. B. H. BROCKMANN und E. MEYER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 86 (1953) 1514.

⁴ Der zur Thermostatierung notwendige Wassermantel dient zugleich als sehr wirksame Abschirmung gegen äußere elektrostatische Einflüsse, die beim Arbeiten in Medien kleiner Dielektrizitätskonstanten besonders stark störend wirken.

⁵ Mrs. P. M. T. KERRIDGE, *Biochem. J.* 19 (1925) 611; *J. Sci. Instruments* 3 (1926) 404.

⁶ W. SIMON, E. KOVATS, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1872.

⁷ Eine automatische Mikrobürette wurde im Teil IV dieser Reihe von Veröffentlichungen beschrieben. Vgl. W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 883.

⁸ Die Meßkette wurde von der Firma *Gehr. Möller, Glasbläserei, Zürich*, hergestellt.

hohem Isolationswiderstand in den Mantel eingefügt werden⁹. Zur Potentialableitung der Glaselektrode wird am einfachsten die Kalomelektrode verwendet.

Eine genügend stabile Potentiallage kann dadurch erreicht werden, daß in die Referenzpufferlösung, die selbstverständlich Chlorionen enthalten muß, lediglich ein Tropfen Quecksilber sowie eine Spatelspitze voll Kalomel gegeben wird. Als elektrische Verbindung zwischen Elektrodenkabel und Hilfslektrode dient der Platindraht *a* (Abb. 2 A).

In Abb. 3 ist die Kappe *C* (Abb. 1) abgebildet, welche mit Hilfe des Normalschliffes *g* (Abb. 3) mit dem Elektrodeneinsatz verbunden wird. An der Schliffkappe sind das Gaseinleitungsrohr *a* mit Kugelschliff *b* und eine Kalomelektrode *c* als Referenzelektrode angeschmolzen. Das Rohr *l* endet etwa 1 mm oberhalb der Glasmembran von Einsatz *B* (Abb. 1). Dieses Rohr wird durch eine Glaswand *h* in zwei Kanäle eingeteilt, von denen der eine, *k*, zur Gaseinleitung und der andere, *i*, als Spitze für die Referenzelektrode verwendet wird. Der Kanal *i* wird durch ein Keramikdiaphragma *n* abgeschlossen. Trotz kleinem elektrischem Widerstand ($< 1 \text{ K } \Omega$) tritt durch ein solches Diaphragma nur sehr wenig Kaliumchlorid aus, und eine Verunreinigung des Meßgutes wird dadurch vermieden. Durch Einbau eines zweiten Diaphragmas an der punktierten Stelle *d* wird die Möglichkeit gegeben, einen zusätzlichen Elektrolyten zwischen Kalomelektrode und Meßgut durch die Öffnung *e* einzufüllen^{2,10}.

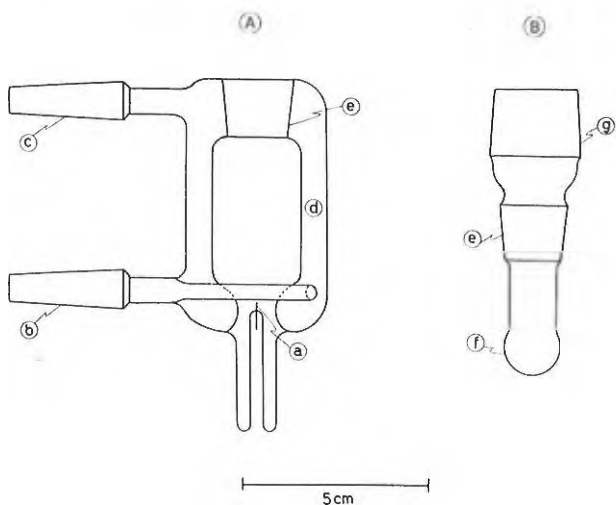


Abb. 2. Elektrodenmantel und Elektrodeneinsatz

A Elektrodenmantel (das abgeschirmte Elektrodenkabel und die Anschlußhülse sind entfernt): *a* Platindraht (Ableitung der Hilfslektrode). *b* Wasserzuführung von Thermostat (Normalschliff Nr. 7). *c* Wasserableitung zu Thermostat (Normalschliff Nr. 7). *d* Wassermantel (Thermostatierung, Abschirmung). *e* Normalschliff Nr. 15, verkürzt, zum Einsetzen des Elektrodeneinsatzes *B*

B Elektrodeneinsatz: *e* Normalschliff Nr. 15, verkürzt, zum Einsetzen in den Elektrodenmantel *A*. *f* Glasmembran aus Elektrodenglas, zugleich Gefäß für das Meßgut. *g* Normalschliff Nr. 20, verkürzt, zum Aufsetzen der Schliffkappe (siehe Abb. 3)

⁹ Silicon-Fett *Templube 81* (Emil Scheller & Cie. AG, Zürich) hat sich zu diesem Zwecke gut bewährt. Es erwies sich als zweckmäßig, frisch eingefügte Einsätze vor dem Gebrauch während einiger Stunden durch Auflage von Gewichten fest zu pressen. Das Auswechsell dieser Einsätze wird dadurch nicht beeinträchtigt.

¹⁰ Vgl. z. B. B. R. WARNER und W. W. HASKELL, *Anal. Chem.* 26 (1954) 770.

Zur Ausführung von Titrationsen wird die Spitze einer Mikrobürette⁷ durch die runde Öffnung *f* soweit in die Meßzelle eingeführt, daß der Schnabel in das Meßgut eintaucht. Die noch bleibende kleine Öffnung zwischen Glaskappe und Bürettenspitze dient als Austrittsstelle für das zur Rührung verwendete Gas. Es empfiehlt sich, dieses Gas vor der Einleitung ins Meßgut in einer Frittenwaschflasche an Lösungsmittel zu sättigen.

Summary

A compact glass calomel electrode assembly for micro-titrations in controlled atmosphere using samples between 0.3 and 3.0 cm³ is described.

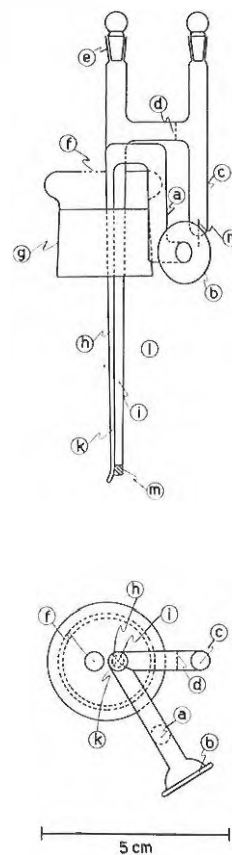


Abb. 3. Schliffkappe mit Referenzelektrode und Gaseinleitungsrohr

Oben: Ansicht von vorne, unten: Ansicht von oben. *a* Gaseinleitungsrohr. *b* Kugelschliff Nr. 12/5 (Gaszufuhr). *c* Referenzelektrode. Die Elektrodenfüllung ist im rechten Schenkel des H-förmigen Rohres untergebracht. Das Elektrodenkabel und die Anschlußhülse sind entfernt. *d* Zweites Keramikdiaphragma. *e* Einfüllöffnung für Brückenflüssigkeit (ist nur notwendig, wenn ein zweites Keramikdiaphragma *d* eingebaut wird). Durch diese Öffnung kann die Spitze einer Pipette bis zum Erreichen des Diaphragmas *m* eingeführt werden. *f* Öffnung zur Einführung der Bürettenspitze. *g* Normalschliff Nr. 20, verkürzt, zum Aufsetzen der Kappe auf den Elektrodeneinsatz. *h* Trennwand. *i* Schnabel der Referenzelektrode. *k* Gaseinleitungsrohr. *l* Glasrohr mit Trennwand. *m* Keramikdiaphragma (Verbindung von Brückenflüssigkeit mit Meßgut). *n* Platinableitung der Referenzelektrode

W. SIMON

Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Standardsubstanztechnik zur gas-chromatographischen Charakterisierung organischer Verbindungen*

Dem, für den Druckabfall in der Kolonne korrigierten Retentionsvolumen V_R^0 ¹ entspricht innerhalb des einfachsten Kolonnenmodells² folgende Definition (1):

$$V_R^0 = W_m \left(\frac{s}{m} \right) \cdot \frac{1}{K} \quad (1)$$

W_m = Volumen der mobilen Phase in der Kolonne
 m = relativer Volumenanteil der mobilen Phase
 s = relativer Volumenanteil der stationären Phase ($m + s = 1$)
 K = HENRYscher Verteilungskoeffizient = c_m/c_s

In der vorliegenden Arbeit wurde eine durch (2) definierte, in der Folge als pV bezeichnete Kenngröße im Hinblick auf ihre Eignung bezüglich der beiden folgenden Forderungen a) und b) untersucht.

a) Die Größe soll von dem Kolonnenvolumen, der Schüttdichte und der Temperatur weitgehend unabhängig sein.

b) Die Größe soll für unbekannte Verbindungen und für eine vorgegebene stationäre Phase, wenn möglich auf dem Weg über additive, aus der Molekelstruktur ablesbare Inkremente vorausgesagt werden können.

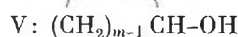
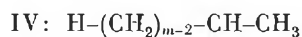
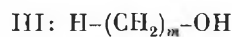
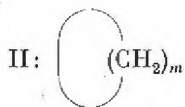
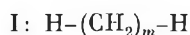
$$pV = T(\log V_R^0 - \log V_R^0 [n\text{-Decan}]) \quad (2)$$

Alle pV -Werte sollen auf den alleinigen Standard n -Decan bezogen werden. Als für die experimentelle Bestimmung der pV -Werte notwendige, sekundäre Standards dienen die n -Paraffine $H-(CH_2)_m-H$ mit geradzahligem m unter Verwendung der folgenden Relation (3):

$$pV = pV_X + pV(X) \quad (3)$$

pV = pV -Wert der Verbindung, bezogen auf n -Decan
 pV_X = pV -Wert der Verbindung, bezogen auf n -Paraffin X
 $pV(X)$ = pV -Wert des n -Paraffins, X bezogen auf n -Decan

Als illustrierendes Beispiel seien die pV -Werte der Kohlenwasserstoffe I und II sowie der Alkohole III, IV und V angegeben.



In Abb. 1 wurden für die n -Paraffine (I) die pV -Werte in Funktion der Temperatur für zwei verschiedene stationäre Phasen aufgetragen. (Apolare Kolonne: stationäre

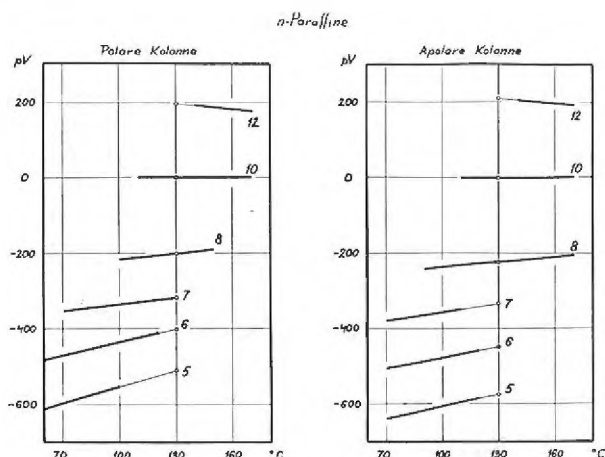


Abb. 1

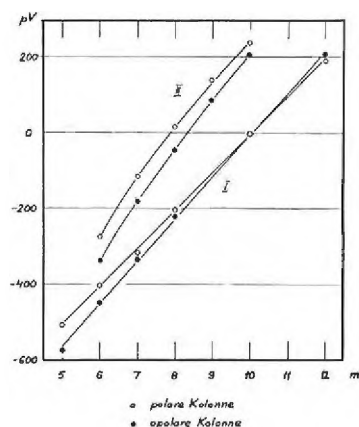


Abb. 2

Gesättigte primäre n -Alkohole

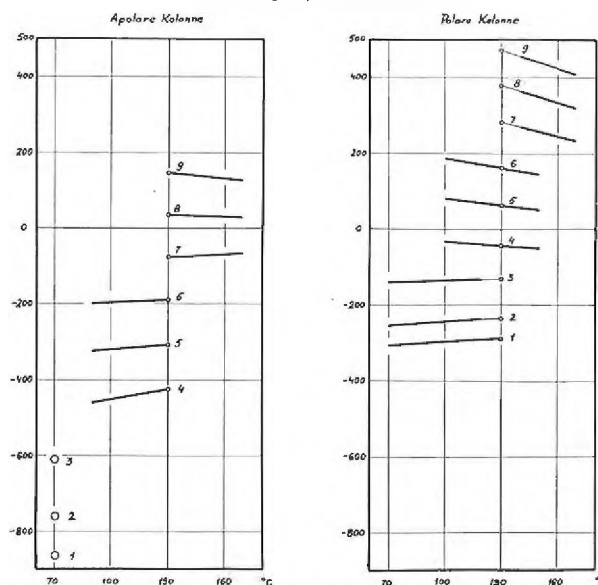


Abb. 3

¹ A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* 50 (1952) 679.

² A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.* 35 (1941) 1358.

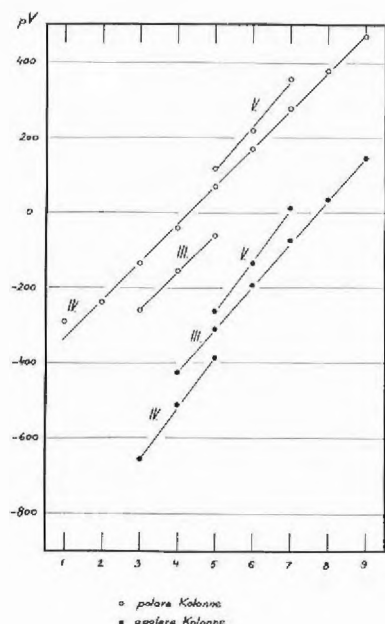


Abb. 4

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 22. September 1956 anlässlich der Somerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.

näre Phase Celite/Paraffinwachs mit 5% Stearinsäure. Polare Kolonne: Celite/Emulphor 0 = Äthylenglykol-Polymerisat, einseitig veräthert mit Octadecylalkohol.)

Abb. 2 zeigt die auf 130°C extrapolierten pV -Werte der Verbindungen I und II in Funktion des Parameters m .

Abb. 3 entspricht bezüglich der Alkohole III der Darstellung der Abb. 1, und in Abb. 4 sind wiederum die auf 130°C extrapolierten pV -Werte der Verbindungen III, IV und V dargestellt.

Es kann gezeigt werden, daß das Inkrement pro Methylengruppe in den Alkoholen (insbesondere in den primären Alkoholen III) praktisch mit dem Inkrement der n -Paraffine (I) identisch ist. Im Gegensatz zu I, bei denen die Geraden $pV_{130^\circ\text{C}}/m$ für die beiden sehr verschiedenen Kolonnenfüllungen fast zusammenfallen, weisen die pV -Werte der Alkohole beim Wechsel der stationären Phase ein für alle untersuchten Verbindungen praktisch konstantes Inkrement auf.

Analoge Gesetzmäßigkeiten, wie sie sich aus den Abb. 3 und 4 für die Alkohole ablesen lassen, gelten auch für andere Verbindungsklassen.

E. KOVÁTS und E. HEILBRONNER

Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Chronique Chronik Cronaca

Akademische Ehrungen

Ehrendoktoren der ETH. An der akademischen Feier zum 101. ETH-Tag wurden zu Ehrendoktoren ernannt:

Dr. ROBERT KÄPPEL, Präsident des Verwaltungsrates der Ciba, Basel, in Würdigung seiner Verdienste bei der Organisation und Leitung eines der bedeutendsten chemischen Unternehmen.

ALBERT SCHMIDHEINI, Generaldirektor der Wild Heerbrugg AG, in Würdigung seiner Verdienste um die Herstellung geodätischer und photogrammetrischer Instrumente und um die Entwicklung der Photogrammetrie zur wichtigsten Aufnahmemethode für die Kartierung der Erdoberfläche.

Dr. WALTER BOVERI, Präsident des Verwaltungsrates der AG Brown, Boveri & Cie., Baden, in Anerkennung seiner weitestgehenden Förderung von Forschung und Technik zu Nutzen der Volkswirtschaft des Landes und in besonderer Anerkennung seiner hervorragenden Verdienste um die Verwirklichung der Atomenergieverwertung in der Schweiz und die Schaffung einer sie ermöglichenden Forschungsstätte.

ERNST MÜLLER, Delegierter des Verwaltungsrates der Firma Georg Fischer AG, Schaffhausen, in Anerkennung seiner großen Verdienste um die Versorgung unseres Landes mit Eisen und Stahl im Zweiten Weltkrieg und in Würdigung der zielbewußten Förderung der schweizerischen eisenschaffenden und eisenverarbeitenden Industrie sowie der Schöpfung und Ausgestaltung der historisch und kulturell einzigartigen Eisenbibliothek im Klostergut Paradis bei Schaffhausen.

Universität Bern. Am Dies Academicus der Universität Bern wurde Frau CONSTANCE DILWORTH-OCCHIALINI (Mailand und Brüssel) zum Ehrendoktor der phil.-nat. Fakultät der Universität Bern ernannt, in Anerkennung ihrer wichtigen Arbeiten auf dem Gebiet der Physik, der kosmischen Strah-

len und der schweren Mesonen, für ihren unermüdlichen Einsatz bei der Zusammenarbeit zahlreicher physikalischer Institute zur Realisierung gemeinsamer Forschungsprojekte und in Anerkennung der bedeutsamen Rolle, die sie bei der Verwirklichung dieser Projekte gespielt hat.

Universität Besançon. Anlässlich der Eröffnung ihrer neuen Institute für Naturwissenschaften und Chemie hat die Universität Besançon dem ehemaligen Rektor der Universität Bern, WILLIAM H. SCHOPFER, Professor für Botanik, und dem Dekan der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Neuenburg, ADRIEN PERRER, Professor für organische Chemie, den Titel eines Doktors *honoris causa* verliehen.

Universität Toulouse. In Anerkennung seiner Leistungen im Dienste der Biochemie wurde Prof. Dr. H. STOLL (Basel) zum Ehrendoktor der Universität Toulouse ernannt.

Prof. Dr. A. Guyer (Zürich) wurde anlässlich des XXIX^e Congrès International de Chimie Industrielle in Paris am 24. November 1956 zum Ehrenmitglied der Société de Chimie Industrielle ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat dem Rücktrittsgesuch von Professor THORSTEN OLOF WIKÉN, o. Professor für landwirtschaftliche Bakteriologie und Gärungsbiologie, auf den 31. März 1957 unter bester Verdankung der geleisteten Dienste entsprochen.

Universität Bern. In einer Kundgebung für Ungarn stimmten die Dozenten und Studenten der Universität Bern einer Resolution zu, die u. a. folgendes ausführte: «Wir wollen, des Kampfes und der Not der Ungarn eingedenk, ihren Unterdrückern nicht mehr die Hand zu wissenschaftlichem und kulturellem Austausch bieten, solange die Knebelung andauert, und wo immer wir können für ihre Befreiung eintreten.»

Universität Zürich. Eine Versammlung der Dozenten und Studenten, die sich mit den Ereignissen in Ungarn befaßte, stimmte einer Resolution zu, welche u. a. das Gelöbnis enthält, mit Sowjetrußland keinerlei wissenschaftliche und kulturelle Beziehungen zu unterhalten oder aufzunehmen, solange die kommunistischen Machthaber Rußlands fortfahren, Ungarn oder andere europäische Kulturvölker durch brutale Knebelung der geistigen Freiheit zu entehren und sie der Pflege ihrer angestammten Kultur zu berauben.

† *Prof. Dr. Ernst Rüst.* Im Alter von 78 Jahren verschied in Zürich ERNST RÜST, vormals Professor für Photographie an der ETH. Professor RÜST amtierte bis zum Jahre 1928 als Professor der Naturwissenschaften, später für Chemie und Warenkunde an der Kantonsschule Zürich. 1928 wurde er als Professor für Photographie an die ETH berufen. Professor Rüst hatte sich neben seiner wissenschaftlichen Tätigkeit eingehend mit der Anwendung des Films im Unterricht befaßt. Er war ab 1928 technischer Leiter und später Vorsitzender der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Unterrichtskinetographie. Von 1919 bis 1921 war er Redaktor der *Schweizer Chemiker-Zeitung*. 1946 trat er in den Ruhestand.

Kommission für die eidgenössischen Edelmetall-Probierversuchungen. Aus der Kommission sind zurückgetreten: Prof. Dr. W. D. TREADWELL (Zürich) und MARCEL HUGUENIN (La Chaux-de-Fonds). Als Nachfolger für die Amtsdauer 1957/59 wurden gewählt: Dr. O. GÜNELI, Professor an der ETH Zürich, und PIERRE BENOIT, beedigter Edelmetallprüfer und Chef des Kontrollamtes für Edelmetallwaren in La Chaux-de-Fonds.

Kommission für Radioaktivität. Der Bundesrat hat in seiner Sitzung vom 16. November 1956 die Schaffung einer Eidgenössischen Kommission zur Überwachung der Radioaktivität der Luft und der Gewässer beschlossen, die dem Departement des

Innern unterstellt wird. Die Kommission hat die Aufgabe, die Radioaktivität durch Messungen zu kontrollieren. Sie soll dem Bundesrat einen Vorschlag für Weisungen an die Bevölkerung im Falle einer schädlichen Erhöhung der Radioaktivität machen. Sie soll den Bundesrat gegebenenfalls zuhanden der Bevölkerung über eine solche Erhöhung orientieren. Die Kommission wird von Prof. Dr. P. HUBER (Basel) präsiert. Als Mitglieder gehören ihr an: Prof. Dr. J. ROSSET (Neuenburg), P. ACKERMANN (Chef der aerologischen Station in Payerne), Prof. Dr. R. EXTERMANN (Genf) und Prof. Dr. O. JAAG (Zürich).

Fédération Européenne des Associations nationales d'Ingénieurs (Feani). Die Fédération führte unter dem Vorsitz ihres Präsidenten Dr. h. c. F. CHOISY (Genf) eine dreitägige Studientagung durch zum Thema «Der Ingenieur und Europa». Die von 200 Mitgliedern aus 9 Ländern besuchte Versammlung faßte eine Resolution mit folgenden Empfehlungen: 1. Festlegung einer gemeinsamen Bestimmung über die Ausbildung des Ingenieurs in Europa, über die Bewertung seines Berufstitels und über den Schutz desselben. – 2. Prüfung der Möglichkeiten der Schaffung einer höheren europäischen Schule für angewandte Wissenschaften, deren hauptsächliches Ziel es wäre, den aus den nationalen Schulen hervorgegangenen Ingenieuren eine nach europäischen Gesichtspunkten gestaltete Ergänzung zu vermitteln. – 3. Schaffung eines der Gründung der angeregten Schule bereits vorausgreifenden Titels «Ingenieur pro Europa», der von der Feani jenen Ingenieuren zu verleihen wäre, die gewisse Bedingungen hinsichtlich Qualität und Einstellung zum europäischen Geist erfüllen. – 4. Betonung der speziellen Wichtigkeit der Beilegung von Schwierigkeiten, welche sich immer noch der freien Ausübung des Berufes eines Ingenieurs von einem Land zu einem andern Land entgegenstellen. – 5. Vereinheitlichung der Gesetzgebung über die Patente in Europa.

Informations Informations Notizie

Chimia-Register. Das Jahresregister 1956 liegt dem Heft 12 der *Chimia* bei. – *Zehnjahresregister.* Ein Autorenverzeichnis und ein Sachregister über die Hauptartikel der ersten zehn Jahrgänge der *Chimia* werden der Januarnummer 1957 der *Chimia* beigegeben.

Universität Bern. Am 7. Januar 1957, 17.15 Uhr findet im Physikalischen Institut eine Gastvorlesung von Prof. Dr. H. C. UREY (Chicago) statt über: Meteorites and the Origin of the Solar System.

Photographisches Kolloquium der ETH. 10. Januar 1957, 17.15 Uhr (Hörsaal 22 f): Prof. Dr. E. IMHOFF (Direktor des Kartographischen Instituts der ETH, Zürich), Photographie und Zeichnung im Dienste der Erforschung und Kartierung des Geländes.

Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC). Im Anschluß an die Feier zum 100jährigen Bestehen der Société Chimique de France am 16. und 17. Juli 1957 wird vom 18. bis 24. Juli 1957 die XIX. Konferenz der IUPAC stattfinden, gleichzeitig mit einem von der IUPAC organisierten Kongreß. Der Kongreß soll der anorganischen, physikalischen und organischen Chemie gewidmet sein. Anmeldungen wissenschaftlicher Mitteilungen schweizerischer Autoren nimmt das Schweizerische Komitee für Chemie entgegen. Zusammenfassungen sind bis spätestens am 31. Januar 1957 einzureichen (Präsident: Professor E. CHERBULEZ, Ecole de Chimie, Genève). Auskunft: Secrétaire général du XVI^e Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, 28, rue Saint-Dominique, Paris 7^e.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Generalversammlung 1957

Das Geschäftsjahr des SChV umfaßt statutarisch das Kalenderjahr. Der Vorstand hat deshalb beschlossen, die Generalversammlung in Zukunft auf den Jahresanfang zu verlegen. Die 38. Generalversammlung findet Samstag, den 9. Februar 1957, nachmittags, in Basel statt. Sie ist mit wissenschaftlichen Vorträgen verbunden, deren Themata in der nächsten Nummer der *Chimia* bekanntgegeben werden. – Es soll der Versuch unternommen werden, unsere Verbandsmitglieder nach der Generalversammlung zu einem «Jahressessen» zu besammeln. Dieser Anlaß will Gelegenheit zu regem Gedankenaustausch geben.

Wir bitten unsere Mitglieder, den 9. Februar 1957 dem SChV zu reservieren.
Der Vorstand

Neue Mitglieder

Boßhard Alfred, dipl. Chem., Bahnstraße 11, Winterthur
Dubach Max, dipl. Chem., Riedholz-Attisholz SO
Günthard Hans Hch. Prof., Hammerstraße 85, Zürich 7/32
Kugler Willy, dipl. Chem., Direktor, Embrach ZH

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

**Schweizerisches Komitee für Chemie
Comité Suisse de la Chimie**

Auszug aus dem Tätigkeitsbericht für 1955/56

Die personellen Veränderungen und die gegenwärtige Zusammensetzung des Komitees sind an dieser Stelle bereits mitgeteilt worden (*Chimia* 10 [1956] 267).

Der Bericht erwähnt besonders den vollen Erfolg des im Juli 1955 in Zürich abgehaltenen XIV. Internationalen Kongresses für organische Chemie und der XVIII. Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie. Die Organisation dieser Veranstaltungen ist durch die Zeichnung eines Garantiekapitals von Mitgliedern der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie ermöglicht worden. Der finanzielle Abschluß ergab einen Überschuß von rund zehntausend Franken, welcher im Einverständnis mit der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie zur Verfügung des Schweizerischen Komitees für Chemie gestellt worden ist. Diese sehr verdankenswerte Zuwendung wird dem Komitee künftig erlauben, die Kosten für Delegationen an Veranstaltungen im Ausland zu übernehmen, an denen die Schweiz bisher aus materiellen Gründen öfters nicht vertreten war.

An der Zentenarfeier für W. H. PERKIN vom 7. bis 10. Mai 1956 in London ließ sich das Komitee durch Dr. A. BRUNNER (Ciba AG, Basel) vertreten. An den Internationalen Kongreß für analytische Chemie vom 9. bis 16. September 1956 in Lissabon und die bei diesem Anlaß abgehaltene Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie wurden der frühere und der gegenwärtige Präsident des Komitees abgeordnet sowie Professor M. WENGER (Genf), der zugleich Delegierter des Bundesrates war.

In der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) ist der Schweiz die Ehre zugefallen, in der Person von Professor A. STOLL (Basel) den Präsidenten für die Periode von 1955 bis 1959 zu stellen. Zum Sekretär der Union für dieselbe Periode wurde Dr. R. MONÉ (Basel) ernannt. Der Rat des International Council of Scientific Unions (ICSU), dem Professor A. STOLL als Präsident der IUPAC angehört, hat eine internationale gemischte Kommission für Anwendungen der Atomenergie bestellt. Die Internationale Union für Biochemie ist vom ICSU im Einverständnis mit der IUPAC als Tochtergesellschaft aufgenommen worden. Eine gemischte Kommission wird eine harmonische Zusammenarbeit zwischen der neuen Internationalen Union für Biochemie einerseits und der Sektion für Biochemie der IUPAC andererseits gewährleisten.

Ein der physikalischen und organischen Chemie gewidmeter internationaler Kongreß wird von der IUPAC für die Zeit vom 18. bis 24. Juli 1957 in Paris organisiert. Er wird mit der XIX. Konferenz der IUPAC und zugleich mit der Zentenarfeier der Société chimique de France verbunden sein.

A. BIELER

Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie

Jahresbericht 1955/56

An der Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie am 28. September 1956 in Zürich erstattete Professor P. KARRER (Zürich) Bericht über die Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie, welchem auszugsweise folgendes zu entnehmen ist:

Im Wintersemester 1955/56 wurden zehn und im Sommersemester 1956 zwölf Stipendiaten von der Stiftung unterstützt. Von diesen arbeiteten mehr als die Hälfte in den USA, die

übrigen in England und in der Schweiz. Die amerikanischen Forschungslaboratorien üben auf unsere Chemiker weiterhin eine starke Anziehungskraft aus, die durch die Erhöhung der Stipendien nach den USA noch verstärkt worden ist.

Vorstand und Stiftungsrat hielten es für angezeigt, in das Stiftungsreglement eine Ergänzung aufzunehmen, gemäß welcher die Stipendiaten künftig die Stiftung über allfällige weitere Einkünfte zu informieren haben. Diese Bestimmung hat den Zweck, gewisse vorgekommene Mißbräuche in Zukunft zu verhindern. Es ist vom Standpunkt der Stiftung aus unerwünscht, wenn Stipendiaten Verpflichtungen gegenüber andern Geldgebern eingehen.

Die Jahresrechnung für 1955 weist neben dem Stiftungskapital von Fr. 170 000.— einen Betriebsfonds von Fr. 527 490.45 auf. Die Einnahmen betragen Fr. 106 469.75, die Ausgaben für Stipendien und Spesen Fr. 84 825.40. Einschließlich der noch ausstehenden Beiträge beträgt das Stiftungsvermögen auf Ende 1955 Fr. 766 490.45.

Die Stipendiaten erstatteten regelmäßig Bericht über ihre Tätigkeit. Die meisten waren von ihren Studienaufenthalten befriedigt und sind gut aufgenommen worden. Erwähnenswert ist die Tatsache, daß im Berichtsjahr sechs Stipendiaten der letzten Jahre zu Professoren an schweizerischen Hochschulen ernannt worden sind oder sich als Privatdozenten habilitiert haben.

Der Vorstand spricht allen Firmen, welche im vergangenen Jahr die Stiftung durch Zuwendungen unterstützt haben, den wärmsten Dank aus. Es ist damit zahlreichen jungen Chemikern eine vertiefte wissenschaftliche Ausbildung ermöglicht worden, die ohne die Unterstützung durch die Stiftung in den meisten Fällen hätte unterbleiben müssen. A. BIELER

**Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender
an der ETH**

Generalversammlung vom 13. Oktober 1956 in Biel

Die Generalversammlung der zurzeit 761 Mitglieder zählenden Vereinigung genehmigte Jahresbericht und Rechnung für 1955/56. Zum neuen Präsidenten wurde Dr. A. KRAUER (Basel) und an dessen Stelle als Sekretär Dr. W. RICHARZ (Zürich) gewählt. Der abtretende Präsident, PD Dr. H. SCURTZE, wurde in Anerkennung seiner ausgezeichneten Verdienste, die er sich als langjähriger Sekretär und Präsident um die Entwicklung der Vereinigung erworben hat, mit Akklamation zum Ehrenpräsidenten ernannt.

Auf eine Anfrage der Leitung des Registers der Ingenieure, der Architekten und der Techniker betreffend Aufnahme von Chemikern in dieses Register wurde beschlossen, daß sich die Vereinigung als solche, da sie kein Berufsverband ist, nicht mit der Angelegenheit befassen solle. Es bleibt indessen jedem Mitglied anheimgestellt, selber um die Aufnahme in das Register nachzusuchen.

Vor der geschäftlichen Sitzung war den Teilnehmern Gelegenheit zu einer sehr instruktiven Besichtigung der Anlagen der General Motors Suisse S. A. geboten. Der gesellschaftliche Teil der Tagung vereinigte die Mitglieder auf einer Fahrt auf dem Bielersee mit Mittagessen in Twann und einem Aufenthalt auf der Petersinsel. A. BIELER

**Tagung der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft
für Spektralanalyse**

In Basel fand am 12. November unter dem Vorsitz des Präsidenten, Dr. H. GUYER, Schaffhausen, die 37. Tagung der

Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse (SASP) statt.

Unter anderen geschäftlichen Traktanden befaßte sich die Vereinigung mit der Schaffung eines Literaturnachweises für das Gebiet der Spektralanalyse mit Ausnahme der Molekülspektroskopie, da für dieses Spezialgebiet bereits ein umfangreicher Literaturnachweis existiert.

Im wissenschaftlichen Teil der Tagung orientierte Prof. Dr. MENZIES (Hilger, London) über neuere Entwicklungen von apparativen Hilfsmitteln für die Spektralanalyse. Der Nachmittag der Tagung war der praktischen Arbeit in Gruppen am Hilger-Medium-Spektrograph mit Direktlesezusatz, am Hilger-UV-Photometer mit Flammenzusatz und am großen Hilger-IR-Spektrograph gewidmet.

II. GUYER

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 15. November 1956

W. H. STEIN (New York), *Determination of the Structure of Proteins; Studies on Ribonuclease*

1920 wurde die Wirkung von aus der Pankreas gewonnenen Ribonuklease-Extrakten erkannt, 1940 wurde das Protein in kristallisierter Form isoliert. Die von MOORE und STEIN mit

ihren Mitarbeitern am Rockefeller Institute durchgeführten Untersuchungen der letzten Jahre haben zu einer weitgehenden Strukturaufklärung dieses Proteins geführt. Mit Hilfe der von MOORE und STEIN entwickelten Trenntechnik an Ionenaustauscherkolonnen (1951) gelang es zunächst festzustellen, daß zwei Proteine mit Ribonuklease-Aktivität bestehen: Ribonuklease A und B. Die totale Hydrolyse ergab bei Verwendung eines Polystyrolsulfosäure-Austauschers, daß Ribonuklease A aus 17 verschiedenen Aminosäuren zusammengesetzt und ein Molekül aus 124 Aminosäuren aufgebaut ist. Das Protein besteht aus einer unverzweigten Peptidkette, welche vier Cystinbrücken enthält. Der enzymatische Abbau der Kette führt erst nach der Oxydation der Disulfidbindungen mit Perameisensäure zu brauchbaren Resultaten. Mit Trypsin, Chymotrysin und Pepsin kann die Kette partiell hydrolysiert werden. Man erhält mit jedem dieser drei Enzyme andere Bruchstücke, deren Aminosäuresequenzen sich zum Teil vollständig ermitteln ließen. Zur Trennung der Peptidbruchstücke erwiesen sich Dowex-50- und Dowex-50-X2-Kolonnen unter Veränderung der Temperatur, des pH und der Ionenstärke während des Eluierens als geeignet. Durch Kombination der Analysenergebnisse mit den drei Enzymen erhaltenen Peptide kann für Ribonuklease eine Partialformel aufgestellt werden.

II. ZOLLINGER

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Potassium Symposium 1955. 26 Papers read at the Annual Meeting of the Board of Technical Advisers of the International Potash Institute (4 sessions), Rome 1955. XXIII + 613 Seiten. Herausgeber: Internationales Kali-Institut, Bern 1956. Gebunden Fr. 22.-.

Das «Kalium-Symposium 1955» enthält die an der Tagung des Internationalen Kali-Institutes in Rom gehaltenen Vorträge und ist damit eine Fortsetzung des Zürcher Symposiums von 1954. Während das letztere einem Gesamtüberblick über die Rolle des Kaliums in der Biosphäre gewidmet war, sollen die weiteren Tagungen bestimmte Teilgebiete umfassend behandeln, so daß daraus schließlich eine «Enzyklopädie des Kaliums» hervorgehen soll. Die Tagung in Rom behandelte in diesem Sinne «Das Kalium im Boden». Die 26 Vorträge verteilen sich auf vier Themata, nämlich die Geologie und Mineralogie des Kaliums, die Kaliumformen im Boden, das Kalium in verschiedenen Böden und die Probleme der Kalidüngung in Italien. Nebst der vorzüglichen Ausstattung des Bandes sind eine Anzahl von Farbtafeln besonders hervorzuheben.

A. BIELER

Chemie der Zucker und Polysaccharide. Von F. MICHEEL unter Mitarbeit von A. KLEMER. 2. Auflage. XIX + 512 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. Gebunden DM 36.-.

Die erste Auflage dieses Werkes erschien 1939. Die vorliegende zweite Auflage ist um etwas mehr als hundert Seiten umfangreicher. Die Literaturzitate wurden weitgehend bis etwa Mitte 1954 nachgeführt. Eine gründliche Umarbeitung erfuhr u. a. die Kapitel über Cyclite, Polysaccharide und die Biochemie der Kohlehydrate. Der Aufbau des Werkes, der im wesentlichen mit dem der ersten Auflage übereinstimmt, ist der folgende: I. Monosaccharide (222 Seiten); II. Oligosaccharide (32 Seiten); III. Polysaccharide (57 Seiten); IV. Cyclite und Cyclosen (13 Seiten); V. Verwendung markierter Atome in der Kohlehydratchemie (3 Seiten); VI. Biochemie der Kohlehydrate (52 Seiten); VII. Vorkommen, Darstellung und technische Verwendung wichtiger Kohlehydrate (15 Seiten); 62 Tabellen (84 Seiten). – Das vorliegende Buch vermittelt ein hervorragendes Bild über die klassische Kohlehydratchemie, und es werden auch zahlreiche Errungenschaften der letzten zwei Jahrzehnte erwähnt. Es ist aber zu bedauern, daß die Entwicklungstendenzen auf diesem Forschungsgebiet nicht herausgearbeitet wurden und daß nicht versucht wurde, den Anschluß der Kohlehydratchemie an die moderne organische Chemie herzustellen. So ist im ganzen Buch keine einzige Konformationsformel abgedruckt, obwohl derartige Formeln schon seit Jahren mit Vorteil verwendet wurden. Moderne Reaktionsmechanismen werden nicht diskutiert. Im Abschnitt über Oligo-

saccharide vermißt man z. B. die Arbeiten von R. KUHN über Frauenmilch-Oligosaccharide. Die Ausführungen über Polysaccharide sind konventionell und nicht recht befriedigend. Im Kapitel über die Biochemie wird merkwürdigerweise das so wichtige Uridindiphosphat nicht einmal in einer Fußnote erwähnt. Die Bemerkungen über Chromatographie, Isotopentechnik, Spektroskopie und andere heute viel verwendete Methoden sind zu kurz. – Die mangelnde Modernität des vorliegenden Buches wird jedoch durch die gründliche und klare Darstellung eines sehr umfangreichen Stoffgebietes aufgewogen. Die Lektüre des Buches ist durchgehend lehr- und genüßreich.

II. DEUEL

Ultraviolet and Visible Absorption Spectra. Index for 1930-1954.

Von H. M. HERSHENSON. XVIII + 205 Seiten. Academic Press Inc., New York 1956. Gebunden S 10.00. – Kolorimetrie und Absorptionsspektrometrie sind heute als analytische Untersuchungsmethoden in Forschung, Technik und Biologie weit verbreitet. Leistungsfähige und einfach zu bedienende Spektrophotometer sind im Handel. Die absorptionsspektroskopischen Untersuchungsmethoden setzen die Kenntnis der Spektren der reinen Stoffe voraus. Ihre exakte Bestimmung ist meist mit großem Arbeitsaufwand verbunden, so daß man gerne publizierte Angaben bezieht. Die Absorptionsspektren einer großen Zahl organischer und anorganischer Verbindungen sind im sichtbaren und ultravioletten Licht untersucht worden. Leider sind sie in der Literatur schwer zu finden, da sie oft als Nebenergebnis im Zusammenhang mit andern Untersuchungen veröffentlicht werden. Das vorliegende Register enthält 32000 Referenzen aus 27 wichtigen amerikanischen und europäischen Zeitschriften der Jahre 1930-1954 über Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. Arbeiten, die einzelne Extinktionswerte erwähnen, konnten nicht berücksichtigt werden. Zu jeder untersuchten Verbindung wird in einfacher Weise die Literatur zitiert, wobei sofort ersichtlich ist, ob sich die Veröffentlichung auf das sichtbare, ultraviolette oder das Spektrum unter 200 m μ bezieht. Die Spektren von Reaktionsmischungen sind unter denjenigen der einzelnen Komponenten angeführt. Zahlreich sind diejenigen von Komplexen mit anorganischen Ionen. Indirekt führt das Verzeichnis zur Literatur aller kolorimetrischen Methoden zur Bestimmung einer Verbindung, indem diese oft in einer der zitierten Arbeiten zusammengestellt sind. – Eine Sammlung der Spektren selbst wäre wegen ihres ungeheuren Umfangs und der verschiedenen Bedingungen, unter welchen sie aufgenommen worden sind, nicht mehr zu übersehen. Das vorliegende Register dagegen ist übersichtlich. Es ist zu hoffen, daß es bald fort-

gesetzt wird, weil ständig viele neue Spektren in der Literatur beschrieben werden. Das Buch gehört zu jedem Absorptionsspektrometer. Es weist auf die Literatur hin, welche erst seine Anwendungsmöglichkeiten voll auszunützen gestattet.

P. V. TAVEL

Die Chemie der natürlichen Alkaloide, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Biogenese. Von GERTRUD WOKER. 2. Lieferung. 284 Seiten, 2 Tafeln. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1956. Broschiert DM 56.-. – In der 2. Lieferung des breit angelegten Werkes über die Alkaloide gibt die Autorin zunächst einen Überblick über die Lobelia-Alkaloide (unter dem Titel «Alkaloide mit 2 freien α -ständigen Seitenketten»), dann über die Coca-Alkaloide («Alkaloide mit einer β -ständigen und einer ringgeschlossenen α, α' -ständigen Seitenkette») und schließlich über die «Alkaloide, die sich von der Phenylaminopropionsäure, dem Tyrosin und den Oxytyrosinen ableiten». Die Darstellung der Chemie dieser Stoffgruppen, die nach genetischen Gesichtspunkten gegliedert sind, ist umfassend und mit einer ausgedehnten Bibliographie versehen. Leider liegt aber der Hauptakzent auf den klassischen Arbeiten. Moderne Reaktionsmechanismen und neuere stereochemische Ansichten (z. B. die Anwendung der Konstellationsanalyse bei den Tropan-Alkaloiden) werden kaum berücksichtigt. Auch die Formulierung von fünfwertigem Stickstoff, wie man sie z. B. bei Berberin und seinen Derivaten (Seiten 599, 600, 604, 606, 622, 623) antrifft, ist auf Grund der heute vorherrschenden Ansichten über die chemische Struktur nicht mehr zulässig. – Über die Entstehung der Alkaloide in der Pflanze liegen noch sehr wenig experimentell gesicherte Befunde vor. Dafür existieren zahlreiche Hypothesen. Über sie vermittelt das vorliegende Werk eine umfassende Übersicht. – Wenn es gelingt, in der abschließenden 3. Lieferung die angedeuteten Schwächen zu überwinden, wird das Buch neben dem «klassischen» Werk über Alkaloide von R. H. F. MANSKE und H. L. HOLMES seinen verdienten Platz einnehmen.

CH. TAMM

Tables de constantes et données numériques. Constantes sélectionnées n° 6: Pouvoir Rotatoire Naturel, I. Stéroïdes. Par J.-P. MATHIEU et A. PETIT, préface de D. H. R. BARTON, 16 + 507 Seiten. Masson & Cie, Paris 1956. Gebunden fr. 12900.-, broschiert fr. 12000.-. – Die Commission Internationale des Tables et des Constantes legt einen neuen Band vor, der die optischen Drehungen von sämtlichen bekannten Steroiden, deren Konstitution gesichert ist, enthält. J. P. MATHIEU und A. PETIT haben – unter Mitarbeit von zahlreichen namhaften Spezialisten des Gebietes – die an sich undankbare Aufgabe der Herausgabe dieser Tabellen übernommen und damit eine ungeheure Arbeit geleistet. Man kann den Herausgebern für diese glänzende Leistung nur dankbar sein, denn jeder, der auf dem Gebiete der Naturstoffchemie arbeitet, weiß, wie schwierig es manchmal ist, in der Literatur zuverlässige Angaben über optische Drehungen zu finden. Die optische Drehung dient heute nicht nur als Kriterium für die Reinheit eines Stoffes, sondern wird immer mehr zur Lösung von strukturellen und stereochemischen Problemen herangezogen. – In der Einteilung wird zunächst die Nomenklatur der Steroide eingehend festgelegt, wobei die «Vorschläge zur Nomenklatur der Steroide» der Konferenz an der «Ciba Foundation» in London vom 30. Mai 1950 (vgl. z. B. *Helv. Chim. Acta* 34 [1951] 1680), als Basis dienen. In mehreren Fällen mußten dem Stand der Forschung entsprechend Erweiterungen vorgenommen werden, über die man, wie immer bei Nomenklaturfragen, geteilter Meinung sein kann (z. B. über das Präfix «jervi» für Steroide, deren Ring C fünfgliedrig und Ring D sechsgliedrig ist). In den Hauptzügen dürften sie aber allgemeine Anerkennung finden. Für die Leser der angelsächsischen Länder ist eine englische Übersetzung dieser wichtigen Einleitung beigegeben worden. Die bedeutenden Leistungen der deutschen und schweizerischen Chemie auf dem Steroidgebiet hätten auch eine zusätzliche Fassung in deutscher Sprache gerechtfertigt. – In den Tabellen sind die Stoffe nach steigender C- bzw. H- bzw. O-Zahl angeordnet und die Angaben der spezifischen Drehungen mit zahlreichen Literaturzitaten versehen. Die gleichzeitige Angabe der Schmelzpunkte wäre sehr angenehm gewesen, hätte aber wahrscheinlich den Rahmen der Publikation überschritten. Die Literaturzitate sind am Schluß des Bandes nach Jahr, Zeitschrift und Autor (die letzteren in alphabetischer Anordnung) übersichtlich gegliedert. Ein alphabetischer Index aller Stoffe, der auch die oft gebräuchlicheren Trivialnamen berücksichtigt, erleichtert das Nachschlagen einer Verbindung sehr. Die die Literatur bis und mit 1954 (z. T. auch anfangs 1955) umfassende, reichhaltige Bibliographie wird sich auch als allgemeines Nachschlagewerk für Steroide als sehr nützlich erweisen. Es ist deshalb nicht daran zu zweifeln, daß das vorliegende Werk bald den Platz eines unentbehrlichen Hilfsmittels für den

Spezialisten der Steroidchemie einnehmen wird. – Der Druck des Bandes ist sorgfältig und die Ausstattung ausgezeichnet.

CH. TAMM

The Mechanical Properties of Textile Fibres. Von R. MEREDITH. XII + 333 Seiten + 4 Tafeln. Verlag North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1956. Gebunden hfl. 30.50. – In einer kurzen Einführung werden das allgemeine Bauprinzip der Faserstoffe aus Kettenmolekülen und der Mechanismus der Faserdeformation behandelt. Den Baumwollfasern, Proteinfasern und den synthetischen Fasern ist dann je ein großer Abschnitt gewidmet. Das für jede Faserart typische mechanische Verhalten wird in sehr zahlreichen Diagrammen veranschaulicht und unter Berücksichtigung des Faserfeinbaues theoretisch gedeutet. Das Buch wird dem Textilfachmann, der sich mit mechanischen Fasereigenschaften abzugeben hat, vorzügliche Dienste leisten. Ebenso wertvoll wird es dem Makromolekülchemiker sein, der sich für die allgemeinen Zusammenhänge zwischen Molekülkonstitution und Eigenschaften der Festkörper interessiert.

R. SIGNER

Physiologische Chemie, ein Lehr- und Handbuch für Ärzte, Biologen und Chemiker, Band 2: Der Stoffwechsel. 2. Teil, Bandteil a. Herausgegeben von B. FLASCHENTHÄGER und E. LEHNARTZ. IX + 1396 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1956. Gebunden DM 186.-. – Der vorliegende 3. Bandteil ist ausschließlich der Behandlung einiger biochemisch wichtiger und interessanter Organsysteme gewidmet: Leber, Muskulatur, Nervengewebe und Auge. Im Gegensatz zu den ersten beiden früher erschienenen Teilen des zweiten Bandes, in denen die Biochemie einzelner Lebensvorgänge und Stoffklassen systematisch dargestellt worden ist, herrscht hier die topographische Betrachtungsweise vor. Die zentrale Bedeutung, welche der Leber im Intermediärstoffwechsel zukommt, geht schon allein daraus hervor, daß mehr als die Hälfte dieses Bandes (etwa 560 Seiten) der Leber und Galle gewidmet ist. Dieser von Z. STARY (Istanbul) mit großer Sorgfalt bearbeitete Beitrag darf wohl als eine der gründlichsten und umfassendsten Darstellungen des Leberstoffwechsels angesehen werden. Speziell erwähnt sei das erste Kapitel, in welchem eine Übersicht über die den Biochemiker interessierenden morphologischen und physiologischen Gesichtspunkte zu finden ist, sowie eine anschauliche Zusammenstellung derjenigen Methoden, welche bei der Erforschung des Leberstoffwechsels Verwendung gefunden haben. Für den Arzt sind besonders die Abschnitte aufschlußreich, in denen die Leber als Regulatorsystem von Hormongleichgewichten und als Entgiftungsstätte körpereigener und körperfremder Stoffe behandelt wird. – Auf ebenso prägnante Art sind die Kapitel über den Muskel von K. LOHMANN (Berlin) und P. OULMEYER (Tübingen) sowie dasjenige über Gehirn und Nerven von C. G. SCHMIDT (Bad Nauheim) verfaßt worden. In beiden Beiträgen ist ein äußerst umfangreiches Beobachtungsgut verarbeitet. Da unsere Kenntnisse über die chemischen Elementarvorgänge, welche Kontraktilität und Erregungsleitung zugrunde liegen, noch lückenhaft sind, ist in diesen beiden Abschnitten – verglichen mit der Leber – das deskriptive Moment auf Kosten der Darstellung funktioneller Zusammenhänge stärker betont. Dasselbe gilt für den letzten Abschnitt, in dem H. SÜLLMANN (Münster in Westfalen, früher Basel) die schwierige Aufgabe mit Geschick gelöst hat, die biochemischen Fakta, welche das Auge betreffen, übersichtlich darzustellen. Die Gliederung des Stoffes nach topographischen Gesichtspunkten bzw. Organsystemen, wie sie hier vorgenommen wurde, ist ein Weg, der in der physiologischen Chemie seit einigen Jahren in Lehrbüchern wie im Unterricht in zunehmendem Maße beschritten wird. Diese Darstellungsweise bildet eine wertvolle Ergänzung der nach «klassischen» Gesichtspunkten gegliederten Systematik. Derjenige, welcher sich über eine bestimmte Fragestellung rasch und gründlich orientieren möchte, wird diese Monographien einzelner Organsysteme, denen weitere folgen werden, mit Erfolg zu Rate ziehen. Dabei werden ihm auch die in überaus reichlichem Maße gegebenen Literaturzitate sowie ein je etwa 200 Seiten umfassendes Namen- und Sachverzeichnis sehr gute Dienste leisten. Hervorzuheben sind schließlich der übersichtlich gegliederte Satz, der zusammen mit den didaktisch meist vorzüglichen Abbildungen und Tabellen das Lesen dieses umfangreichen Werkes erleichtert. Seine Anschaffung ist nicht nur dem Biochemiker, sondern auch dem wissenschaftlich interessierten Spezialarzt sehr zu empfehlen.

H. AEBI

Versuche zur physikalischen Chemie. Von G. Langhammer. 383 Seiten. Volkseigener Verlag Volk und Wissen, Berlin 1956. Gebunden DM 14.60. – Eine große Zahl wichtiger Begriffe und Gesetze der allgemeinen und physikalischen Chemie wird in 244 Versuchen anschaulich dargestellt. Einen Überblick über den behandelten Stoff mögen die Überschriften der 6 Kapitel geben: Elementare Stöchio-

metric und Gasgesetz; Chemische Energetik (I. und II. Hauptsatz der Thermodynamik); Chemische Kinetik; Gleichgewichte; Elektrochemie; Physikalische Chemie der Oberflächen und Kolloide. - In Vorbemerkungen zu den Kapiteln 2 bis 6 und in Erläuterungen zu den Versuchen gibt der Autor mit bemerkenswertem Geschick in gedrängter Form die zum Verständnis notwendigen Grundlagen. Die Versuche selbst sind durchwegs mit einfachen oder sogar einfachsten Mitteln durchzuführen. Wie im Vorwort betont wird, «überwiegt der qualitative Versuch, der lediglich das Grundsätzliche der Erscheinung zeigt und nur annähernd qualitative Ergebnisse liefert. Meßtechnische Probleme werden nicht berührt.» Die Versuche sind knapp und klar und so anregend beschrieben, daß der Rezensent nicht widerstehen konnte, einzelne, ihm aus eigener Anschauung nicht bekannte auszuprobieren. - Überall wird man allerdings nicht zustimmen können. So beispielsweise bei Versuch 111, wo vorgeschlagen wird, bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in konzentrierter Salzlösung die Konzentration so zu wählen, daß (infolge des Wiederanstiegs des Aktivitätskoeffizienten) gerade der erwartete Wert herauskommt. Ein solcher «Kunstgriff» führt zu einer Täuschung, indem er den wirklichen Sachverhalt verschleiert. - Wem kann nun das Buch empfohlen werden? Unter den Lehrenden dem Lehrer höherer Mittelschulen, der manchen für den Unterricht geeigneten Versuch finden wird, aber auch dem Hochschullehrer für die Anfängervorlesung. Als Anleitung zum selbstständigen Arbeiten wird das Buch für Schülerübungen, wie sie hierzulande etwa an Gymnasien durchgeführt werden, fast stets zu weit führen. Umgekehrt sind die Versuche für das physikalisch-chemische Praktikum, wie es an Universitäten in vorgerückteren Semestern üblich ist, meist zu sehr im Qualitativen verhaftet. Dagegen dürfte das Buch dem Anfänger im Chemiestudium, besonders aber auch dem Nebenfachchemiker und dem Lehramtskandidaten von großem Nutzen sein. Speziell hingewiesen sei auf den vorteilhaften Preis. K. HUBER

Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse und anorganische Präparate. Von E. H. RIESENFELD. 17. Auflage, neubearbeitet von H. REMY. XIX + 462 Seiten. Verlag Rascher, Zürich 1956. Gebunden Fr. 25.80. - Das bekannte *Anorganisch-chemische Praktikum* von RIESENFELD ist in neuer, 17. Auflage (von H. REMY bearbeitet) erschienen. Die hohe Zahl der Auflagen sowie der Umstand, daß seit dem ersten Erscheinen des Werkes im Jahre 1910 eine Reihe Bücher mit ähnlichem Aufbau und ähnlichen Zielen erschienen sind, sprechen für die Güte des vorliegenden Bandes und seine vielseitige Verwendbarkeit im anorganisch-chemischen Praktikum. Bei unveränderter Anlage zeigt die neue Auflage doch einige bemerkenswerte Neuerungen. So sind zunächst die theoretischen Abschnitte (Darstellung des Atombaus und der chemischen Bindung, Darstellung der Säuren, Basen und Salze) wesentlich umgearbeitet und modernisiert worden. Man könnte sich allerdings fragen, ob angesichts der Bedeutung, welche das Säure-Base-System von BRÖNSTED heute gerade in der analytischen Literatur erlangt hat, ein solches Praktikumsbuch nicht konsequent auf diesem System aufgebaut werden sollte. Begriffe wie «Anhydrobase» für Ammoniak könnten dann wegfallen und Erscheinungen wie die Hydrolyse wären bedeutend einfacher zu erklären. Sehr zweckmäßig ist hingegen die Darstellung der Reduktions- und Oxydationsvorgänge sowie die Ableitung der Gleichungen solcher Vorgänge. - Erfreulich ist die Erweiterung des Buches durch einige spezifische Reaktionen und durch eine Anzahl neuer Präparate oder Versuche (Schmelzelektrolyse von Carnallit und von Zinkchlorid). Auch einige Versuche über die Anwendung von Ionenaustauschern in der Analyse wurden neu aufgenommen (Abtrennung der Phosphorsäure mittels Lewantit KSN). - Der «Riesefeld» ist auch in seiner Neubearbeitung ein wohlgrundetes und gelungenes Werk. Sein Studium ist jedem Studierenden - nicht nur dem Anfänger - sehr zu empfehlen. Auch wenn das anorganisch-chemische Praktikum der ersten Semester nach anderen Grundsätzen oder nach einer anderen Methode aufgebaut ist, wird der Studierende darin manchen Hinweis und manche Anregung finden.

H. R. CHRISTEN

Ullmans Encyclopädie der technischen Chemie. 3. Auflage. 7. Band: *Färberei bis Gastrennung.* Herausgegeben von W. FÖRST. XI + 848 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1956. Gebunden DM 108.-. - *Färberei und Farbstoffe* finden in fünf übersichtlich gegliederten Abschnitten und auf insgesamt 233 Seiten eine meisterhafte Darstellung (Stichworte: Färberei; Färberei- und Druckereihilfsmittel; natürliche bzw. synthetische organische Farbstoffe; Farbstoffuntersuchungen). Die technologisch orientierten Kapitel informieren über den neuesten Stand der Farbstoffchemie. Auch die Theorie kommt nicht zu kurz; der Zusammenhang zwischen Konsti-

tution und Farbe wird ausführlich behandelt. Es wird u. a. auf die Bedeutung der angenäherten quantitativen Berechnung der Energiezustände und der Lage der Absorptionsbanden von Farbstoffen mit Hilfe des Elektronengasmodells von H. KUNN (vgl. *Chimia* 4 [1950] 203) hingewiesen. - Auch die für die optische Sensibilisierung photographischer Emulsionen bedeutsame Tatsache der sterischen Hindernis der Komplanarität bei cyanin- und polyanartigen Molekeln wird besprochen. Zahlreiche tabellarische Übersichten ergänzen den Text in vorteilhaftester Weise. Das Kapitel über die Farbstoffuntersuchung möchte man nicht missen! Es gibt Aufschluß über ältere bewährte und neue Methoden der Untersuchung. Zu begrüßen ist, daß auch auf die Farbmessung eingegangen wird. - Der Behandlung des Stichwortes *Fasern und Borsten* räumt der «Ullmann» 141 Seiten ein. Die Inhaltsangaben dieses Abschnittes zeigen die Fülle des gebotenen Materials. Erwähnen wir nur beiläufig die Faserstruktur, die Übersicht über die gesamten Fasern (9seitige Tabelle), die Herstellung, einzelne Fasern (Eiweiß, Alginsäure, Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Vinyon und Dynel, Polyvinylidenchlorid-Mischpolymerisate, Polyvinylalkohol, Polyacrylnitril, Polyester, Polyamide, Polyurethane, Glasfasern), Eigenschaften, Verwendung, Prüfung usw. - Die *Fettalkohole, Fette und Fettsäuren* (einschließlich synthetische) werden auf insgesamt 126 Seiten, *Fluor und die anorganischen bzw. organischen Fluorverbindungen* auf 65 Seiten behandelt. Die Kapitel über *Galvanische Elemente und Galvanotechnik* (zusammen 92 Seiten) greifen auf das Gebiet der Elektrochemie über. - Unter dem Stichwort *Fermente* finden wir alles Wünschenswerte über diese spezifisch wirksamen Eiweißkörper (61 Seiten) (Terminologie, Einteilung, Wirkungsstärke, spezielle Chemie, Technologie, Analytik). Die Abschnitte Technologie und Analytik finden wir zur besseren Übersicht weiter unterteilt. - Auch die übrigen Kapitel fügen sich im Gesamtwerk harmonisch ein: so z. B. Folien, Formaldehyd, Formamid, Friedel-Crafts-Reaktionen, Futtermittel. - Druck- und illustrationstechnisch hervorzuhelben sind die Reproduktionen, von denen die mehrfarbigen Tafeln I bis III (zur Farbstoffanalyse) und die einfarbigen autotypischen Wiedergaben (z. B. auf S. 245-52) im einzelnen erwähnt seien. H. AMMANN

Beiträge zur Geschichte der Technologie und der Alchemie. Von W. GANZENMÜLLER. 389 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1956. Gebunden DM 29.-. - Dieses Buch behandelt vor allem die Glasfabrikation. Der Verfasser hat sich in einem Zeitraum von über zwei Jahrzehnten durch Studium vorhandener Schriften in deutschen und österreichischen Bibliotheken aus geistes- und naturwissenschaftlichen Zeitschriften die nötigen Unterlagen erarbeitet und in diesem Band zusammengestellt, die für den Wissenschaftler wie auch für den Glasfachmann von gleich großem Interesse sind. - Der erste Teil führt uns bis in die primitiven Anfänge der Glasschmelzerei zurück und zeigt den Einfluß der Alchemie auf das Glas. Es werden Beiträge aus der Zeit von 1700 v. Chr. bis in das 19. Jahrhundert über Farbläser und deren Zusammensetzung sowie die verwendeten Ofenbauarten gebracht und damalige Glasforscher beschrieben. - Im zweiten Teil, der nur der Alchemie gewidmet ist, wird die geschichtliche Entwicklung derselben behandelt und Lebensbeschreibungen einiger berühmter Alchemisten, deren Arbeitsweise wie verwendete Arbeitsgeräte gebracht. Der Verfasser hat mit diesen Beiträgen ein hochinteressantes Werk geschaffen, das uns bis jetzt gefehlt hat. Es wird gewiß viel dazu beitragen, das Interesse des Naturwissenschaftlers wie auch des Geisteswissenschaftlers auf diesem Gebiet zu wecken und zu stärken. W. BUDER

Ageing and Weathering of Rubber. Von J. M. BUTST. VIII + 143 Seiten. W. Heffer & Sons, Ltd., Cambridge (England) 1956. Gebunden 25 s. - Dieses von den Kautschuktechnologien schon lange erwartete Werk ist nun endlich in Form einer Monographie erschienen. Es ist dem Verfasser gelungen, das äußerst mannigfaltige Gebiet übersichtlich und straff geordnet darzustellen. Die Monographie behandelt den Stand des Wissens bis zum Mai 1955. Da sich aber das ganze Gebiet gegenwärtig in starker Entwicklung befindet, ist zu hoffen, daß der Autor in entsprechenden Zeitabständen das interessante Werk revidieren wird, da sonst zu befürchten ist, daß gewisse Angaben und Anschauungen als überholt zu betrachten sein werden. - Ausstattung und Druck des Werkes sind vorzüglich. Die Schreibart des Autors ist prägnant und klar, so daß auch der Leser, welcher Englisch nur mittelmäßig beherrscht, das Buch ohne größere Schwierigkeiten flüssig lesen kann. BUTST besitzt das beneidenswerte Talent, auch verwickelte Vorgänge einfach darzustellen zu können. Das ausgezeichnete Werk gehört in die Bibliothek eines jeden interessierten Fachmannes. Dies nicht zuletzt wegen der äußerst wertvollen Liste sämtlicher Alterungsschutzmittel der ganzen Welt, welche im Handel erhältlich sind. Es ist dabei zu hoffen, daß die von vielen Herstellern

solcher Kautschukchemikalien geübte Zurückhaltung in der Bekanntgabe der chemischen Konstitution mit der Zeit vollständig verschwinden wird. Angaben, wie «ein Phenolderivat» oder «ein Phenolsulfid» sind im Grunde genommen für den Chemiker nicht gerade sehr aufschlußreich.

R. HENZOC

Medicinal Chemistry. Herausgegeben von F. F. BLUCKE und R. H. COOK. Volume II: VI + 311 Seiten, gebunden Fr. 51.80. Volume III: VI + 346 Seiten, gebunden Fr. 54.40. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. – Die Übersichten der vorliegenden Bände behandeln Gruppen von therapeutisch wirksamen Verbindungen, meist chemisch homogene Familien von Derivaten gemeinsamer chemischer Strukturen, in einem Fall eine chemisch heterogene, nur durch gemeinsame pharmakologische Wirksamkeit charakterisierte Gruppe (Diuretika). Behandelt werden strukturelle Zusammenhänge, Synthesen, chemische Reaktivität, meist aber auch biologische Wirksamkeit, methodologisch sowohl als faktisch-numerisch, und teilweise experimentell sowohl als klinisch. – Die Darstellungen sind in mehrfacher Beziehung bezeichnend für die heutige Arbeitsweise der pharmazeutischen Chemie. Vor allem bezüglich des Ausmaßes der experimentellen Informationsbasis, auf der schließlich einige wenige Verbindungen zur therapeutischen Verwendung kommen. Sie ist charakteristisch für die Mangelhaftigkeit der Kenntnisse auf dem Gebiete der Beziehungen zwischen Struktur und Wirkungen. Zwei Folgen ergeben sich daraus. Einmal ist diese Art kombinierter chemischer und biologischer Arbeit so sehr an die extensiven Möglichkeiten pharmazeutischer Großlaboratorien gebunden, daß von den acht Artikeln der beiden Bände kein einziger aus einem Universitätsinstitut stammt. Zweitens ist die Wiedergabe des enormen angesammelten Materials nicht möglich ohne ausgedehnte Heranziehung tabellarischer Darstellungen. Einer der größten Beiträge (Über synthetische Östrogene) enthält 26 Seiten Text, 127 Seiten Tabellen und über 1000 Literaturzitate, davon mehr als 200 aus Patentschriften. – Band II enthält Beiträge über: Heizglykoside (A. STOLL und T. L. JOHNSON), Synthetische Östrogene (J. A. HOGG und J. KOMMANN), Analgetika (C. M. SUTER), β -Haloäthylamin-Analgetika (G. E. ULLYOT und J. F. KERWIN). Band III enthält Beiträge über: Methadon und verwandte Analgetika (T. P. CARNEY), Invertseifen (P. L. DE BENNEVILLE), Diuretika, ausgenommen Quecksilber (V. PAFESCH und E. F. SCHROEDER), Synthetische Physostigmin-Analoga (A. STEMPER und J. A. AESCHLIMANN). W. WILBRANDT

Praktische Warenkunde der Nahrungsmittel, Würzmittel, Genussmittel und Haushaltartikel. Von WERNER BÜTTIKER. XII + 295 Seiten. Rascher-Verlag, Zürich 1956. Ganzleinen DM 21.–. – Die praktische Systematik des «Büttiker» hat schon den früheren Auflagen zum Erfolg verholfen und das Buch zur Grundlage der Ausbildung in Fachschulen gemacht. In der neu vorliegenden 3. Auflage wurden die verschiedenen Kapitel über Nahrungs- und Gebrauchsartikel erweitert und moderne Gesichtspunkte der Ernährungslehre beigelegt. Da das Buch ganz auf das Praktische ausgerichtet ist, wäre eine gleichzeitige Verbesserung der Zeichnungen, z. B. bei den Gewürzen, wünschenswert gewesen. Neu aufgenommen wurden die Kapitel über moderne Waschmittel, Kunststoff-Plastics, Reformartikel und diätetische Produkte. Das Fach-ABC und die Hinweise auf die gesetzlichen Bestimmungen der Eidgenössischen Lebensmittelverordnung geben auch dem Laien die Möglichkeit, die Zusammenhänge zwischen Herstellung, Verkauf und Kontrolle der Konsumgüter klar zu erkennen.

H. ESCHMANN

Grundriß der physikalischen Chemie. Von A. EUCKEN, 8., verbesserte und ergänzte Auflage, bearbeitet von E. WICKE. XXIV + 740 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. Gebunden DM 31.–. – Ein seit vielen Jahren bestehender Wunsch (vgl. z. B. FRIEDRICH MÜLLER, Besprechung der fünften Auflage in *Z. Elektrochem.* 48 [1942] 718) ist endlich in Erfüllung gegangen. In der achten Auflage des «Grundrisses» von EUCKEN sind die thermodynamischen Symbole und Vorzeichen dem neuern Gebrauch angepaßt worden. E. WICKE, der Bearbeiter der neuen Auflage, hat damit dem Werk EUCKENS einen großen Dienst geleistet, denn manch einer dürfte es allein deshalb nicht mehr seiner Bedeutung entsprechend benutzt haben, weil er sich mit der EUCKENSchen Notierung nicht mehr abfinden wollte. Im übrigen ist der Text zum größten Teil unverändert geblieben. Wie der Vergleich mit der vorangehenden Auflage ergibt, sind kurze Abschnitte im Text überarbeitet, einige Literaturzitate neu dazugekommen und Zahlenwerte in eingefügten Tabellen dem neuesten Stand angepaßt. In seiner neuen Gestalt wird der «Grundriß» von EUCKEN auch kommenden Generationen heranwachsender Chemiker bei der Erarbeitung eines sichern physikalisch-chemischen Fundaments ein treuer Helfer sein.

K. HUDER

Laboratory Manual of Physical Chemistry. Von H. D. CROCKFORD und J. W. NOWELL. 184 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden S 3.75. – Im Mittelpunkt steht eine Sammlung von 33 Vorschriften für physikalisch-chemische Versuche. Umfang, Auswahl und Anforderungen dürften etwa dem entsprechen, was im Rahmen eines elementaren physikalisch-chemischen Praktikums an Universitäten im allgemeinen üblich ist. – Die Versuche sind einfach gehalten und recht eingehend beschrieben. Aus der ganzen Art der Darstellung ist zu schließen, daß die Autoren über beachtliche Erfahrung im Unterricht verfügen, denn häufig wird auf Dinge hingewiesen, die selbstverständlich scheinen und oft doch übersehen werden. Am Schluß jedes Versuchs wird durch geschickte Fragen und Anweisungen für die Auswertung Veranlassung zu einer sorgfältigen und kritischen Interpretation der Resultate gegeben. – Den Versuchen vorausgeschickt sind Abschnitte über: Units and Dimensions; Dimensional Analysis; Measurements, Precision, and the Treatment of Data (klar dargestellt und dem Ausbildungsstand angepaßt!); Special Instruments. Ein Anhang, der mehr für den Leiter der Versuche gedacht ist, enthält eine Zusammenstellung der benötigten Apparate und Chemikalien. Eine Liste der verwendeten Symbole, ein Verzeichnis von Lehrbüchern (ausschließlich Werke in englischer Sprache) und eine vierstellige Logarithmentafel vervollständigen das Buch, das für den vorgesehenen Zweck ein sehr geeignetes Lehrmittel darstellt.

K. HUDER

Œuvres de Lavoisier, Tome VII. Correspondance recueillie et annotée par R. FUIE. Fascicule I. XVII + 252 pages. Editions Albin Michel, Paris 1955. – Tout ce qui concerne ANTOINE-LAURENT LAVOISIER (1743–1794) ne cesse de susciter l'intérêt. L'œuvre scientifique complète de LAVOISIER, publiée de 1861 à 1893 par J. B. DUMAS et Ed. GRIMAUX, comporte 6 volumes. La correspondance complète constituera les volumes VII et VIII. – Le premier fascicule du tome VII comprend 131 lettres couvrant la période de 1762 à 1769. Les plus importantes peuvent être groupées en deux séries: celles de 1767, relatant un voyage minéralogique en Alsace, en Lorraine et en Suisse, celles de 1769 correspondant à une tournée d'inspection dans l'est de la France, pour le compte de la Ferme des tabacs. Les premières nous renseignent sur l'activité, les tendances intellectuelles et la vie familiale du jeune LAVOISIER, les secondes nous orientent sur son activité professionnelle; il était entré à la Ferme des tabacs en 1768. – Ces lettres constituant une source originale sûre à laquelle les historiens devront désormais se rapporter. Elles contribuent à créer un climat propre à la compréhension du caractère et de la pensée de l'homme dont l'œuvre géniale déterminera, quelques années plus tard, la révolution chimique. Les prochains fascicules sont attendus avec impatience.

W. H. SCHOFFEN

Perspectives in Organic Chemistry. Editor: Sir ALEXANDER TODD. X + 527 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1956. Gebunden S 7.50. – Zu diesem Band, den Sir ALEXANDER TODD zum 70. Geburtstag von Sir ROBERT ROBINSON herausgegeben hat, tragen 18 prominente Autoren folgende Artikel bei: PAULING: The Nature of the Theory of Resonance; BARTLETT: Reaction Mechanisms; BAKER: The Development of the Concept of Aromaticity; BARTON: Stereochemistry; PRELOG: Die Bedeutung der vielgliedrigen Ringverbindungen für die theoretische organische Chemie; BIRCH: Biosynthetic Theories in Organic Chemistry; WOODWARD: Synthesis; ZIEGLER: Neue Entwicklungen der metallorganischen Synthese; HIRST: Carbohydrates; TODD: Nucleic Acids; RUZICKA: Bedeutung der theoretischen organischen Chemie für die Chemie der Terpenverbindungen; SHOPPE: Steroids; SCHLITTLER: Alkaloids; CORNFORTH: Isotopes in Organic Chemistry; FOLKERS: Mikroorganismen in Organic Chemistry; WALKER: Chemotherapy; ERDTMAN: Organic Chemistry and Conifer Taxonomy; BUTENANDT: Organische Chemie und Genetik. Damit wird ein Überblick über fast alle wichtigeren Gebiete und Randgebiete der organischen Chemie, soweit sie sich noch in lebendiger wissenschaftlicher Entwicklung befinden, gegeben. Begreiflicherweise wechselt die Art der Präsentation von Artikel zu Artikel; der besondere Reiz dieses Buches liegt aber gerade im Individuellen. Zwar bildet jeder Artikel eine meist sehr gut geschriebene und ausgezeichnet dokumentierte Einführung in das betreffende Fachgebiet und seine jüngste Entwicklung, doch werden hier nicht nur tatsächensammelnde Übersichtsartikel geboten, wie man sie für alle Spezialgebiete auch anderswo finden kann; sondern hier legen führende Forscher an ausgewählten Beispielen die ihrer Meinung nach wesentlichen Züge der Entwicklung ihrer Forschungsbranche dar. Diese Darstellung «von hoher Warte» gibt Perspektiven, die in Vergangenheit und Zukunft liegen, und macht das Werk über seine momentane Aktualität hinaus zu einem historischen Dokument.

H. DAHM

Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes. Von W. SANDERMANN. XII + 498 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. Gebunden DM 48.-. - Nach einem geschichtlichen Überblick werden in interessanter Weise auf Grund von statistischem Material und volkswirtschaftlicher Zusammenhänge die Wandlungen und Entwicklungstendenzen der gesamten holzverarbeitenden Industrie dargestellt. In einer Reihe von Abschnitten werden die wissenschaftlichen Grundlagen der Stoffbildung im Holz und unsere Kenntnisse über die chemischen Bestandteile des Holzes vermittelt. Neben den Kohlehydratanteilen und dem Lignin sind hierbei auch die akzessorischen Komponenten weitgehend berücksichtigt. Trotz der notwendigen knappen Fassung und einer leichtverständlichen Behandlung auch der komplizierten und schwer überblickbaren Probleme erfährt jede Frage eine Bearbeitung und Diskussion von Grund auf. In den technologischen Abschnitten findet man die Verarbeitungs- und Bearbeitungsverfahren von Holz und die dadurch gewonnenen Produkte besprochen. Vorteilhaft wirkt es sich aus, daß neben den älteren besonders auch die modernen Verfahren stärker berücksichtigt sind. Damit wurde für den Praktiker, der sich mit irgendeinem Gebiet der Holzchemie abzugeben hat, ein äußerst nützlich Buch geschaffen. Es werden folgende Verarbeitungsgebiete besprochen: Holzschliff - Zellstoff - Papier (in einem Kapitel zusammengefaßt); Holzfasersplatten; Kunstseide und Zellwolle; Cellulose- und Zellstoffderivate (Folien, Filme, Kunstharz, Lacke); Holzzucker und seine Folgeprodukte; Gerbstoffe; Harzprodukte; Holzverkohlung. Weiter findet man eine Reihe von Hilfsprodukten und Hilfsverfahren beschrieben, wie z. B. Steinholz, Holzbeton, Holzleim, Oberflächenbehandlung des Holzes und Holzschutz. Trotz der Vielgestaltigkeit der abgehandelten Materie bleiben die Darstellungen, dank einem geschickten Aufbau, übersichtlich und folgen einer klaren Linie. Verständlichkeit und Anschaulichkeit werden noch wesentlich unterstützt durch eine große Zahl einfacher und klarer Zeichnungen, graphischer Darstellungen und Tabellen sowie durch sorgfältig ausgewählte Bilder industrieller Anlagen und Reproduktionen aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen. In einem letzten «praktischen Teil» sind die präparativen und analytischen Methoden zusammengestellt, die bei der Bearbeitung holzchemischer Fragen angewandt werden. Die Vorschriften sind im allgemeinen so abgefaßt, daß unmittelbar danach gearbeitet werden kann. Man erkennt in diesem Teil die Absicht, rein chemische Methoden in den Vordergrund zu stellen. Dadurch erscheinen vielleicht einige Verfahren in etwas allzu definierter Bedeutung, selbst wenn sie nicht so sichere Resultate ergeben. Eine Liste des zugehörigen Schrifttums ist jedem einzelnen Kapitel angeschlossen, was die Orientierung sehr erleichtert. Wichtige Stichworte sind durch eine kurze Kommentierung weiter aufgeteilt, und außerdem wurden eine größere Zahl von Hinweisen auf das zitierte Schrifttum in das Sachverzeichnis aufgenommen. Damit erscheint das Buch als kleineres, aber sehr praktisches Nachschlagewerk.

H. BUCHER

Chimie physique nucléaire appliquée. Von J. ERRERA. 226 Seiten. Masson & Cie, Paris 1956. Geheftet fr. 2100.-. - Nach der Zielsetzung des Autors soll das vorliegende Buch dem Leser soviel grundlegende Kenntnisse der Kernphysik, Kerntechnik und Isotopenanwendung vermitteln, daß er in die Lage versetzt wird, die einschlägigen Spezialwerke studieren zu können. Eine entsprechende Auswahl findet er bei den einzelnen Abschnitten und Kapiteln in Form von Fußnoten. Als Einführung in das sehr weite Wissensgebiet gedacht, verzichtet das Werk auf eine theoretische Begründung der aufgeführten Tatsachen und Gesetze. So bietet die Lektüre auch dem theoretisch nicht Vorgebildeten keine ernststen Schwierigkeiten, wenn er etwa über die Kenntnisse der allgemeinen Vorlesungen über Physik und Chemie verfügt. Das Buch zerfällt in zwei Teile, von denen der erste (84 Seiten) die Grundlagen der Kernphysik, der Kernumwandlungen und der Kernspaltung mit Einschluß der Reaktortechnik vermittelt, während der zweite Teil (127 Seiten) die weitgehenden physikochemischen Anwendungen von Atomkernreaktionen beschreibt. Hier findet man Angaben über Meßmethoden, Präparation radioaktiver Stoffe, Schutzfragen und, den Hauptteil ausmachend, über die Anwendung von Isotopen insbesondere in chemischer Forschung und in der Technik. Ein Anhang gibt eine Tabelle der praktisch wichtigen Radioisotopen mit längerer Lebensdauer und ein alphabetisches Verzeichnis der chemischen Grundstoffe. Bei der großen Fülle des Gebotenen mußte wegen Zielsetzung und Umfang des Buches im einzelnen eine Beschränkung gesucht werden. Dabei sind aber wichtige Gebiete, wie z. B. die Strahlenphysik oder die Grundlagen der Meßtechnik, vielleicht doch zu summarisch dargestellt worden. Trotz diesen Einschränkungen darf das eingehende Studium des Buches dem Lernenden bestens empfohlen werden.

W. MINDER

Entwicklungsarbeiten im Apparatebau für Laboratorien. Nr. 276 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, herausgegeben von Professor L. BRANDT. 36 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1956. Geheftet DM 10.50. - Die Fortschritte der chemischen Technik erfordern für Forschungszwecke entsprechende Hilfsmittel, so z. B. für das Arbeiten mit Flüssigkeiten und Gasen bei höheren Temperaturen und Drucken. Das vorliegende Heft liefert dazu einige brauchbare Beiträge über die Konstruktion entsprechender Laboratoriumsapparate, von denen eine Flüssigkeits-Dosierpumpe, eine ventillos arbeitende Pumpe zur Umwälzung von komprimierten Gasen, eine Druck-Gasumlaufröhre für hohe Temperaturen und eine Gasuhr für höhere Drucke erwähnt seien.

A. BIELER

Valeur agricole des engrais phosphatés produits selon des procédés économisant l'acide sulfurique. Von G. W. COOKE. Herausgegeben durch das Bureau für Produktion der O.E.C.E. - In der vorliegenden Studie sind die Ergebnisse in verschiedenen Ländern durchgeführter Versuche über die vergleichsweise Wirkung von Superphosphat (als Standard), Bicalciumphosphat, Nitrophosphat, Thermo- oder Glühphosphat, Triplephosphat, Ammoniaksuperphosphat, Thomasphosphat und Rohphosphat tabellarisch zusammengefaßt. Im allgemeinen zeigen die wasserlöslichen Phosphate eine bessere unmittelbare Düngewirkung als die wasserunlöslichen Phosphate; diesen kommt aber wegen geringerer Festlegung eine bessere Nachwirkung zu. Weiterer Abklärung bedarf in erster Linie die Frage der Wirkung gekörnter Phosphate. Es erweist sich als notwendig, vor der Aufstellung von Programmen und Fabriken für die Produktion neuer Phosphatdünger diese vorerst behelfsmäßig herzustellen und in Versuchen vielseitig zu prüfen.

L. GISIGER

Advances in Chemical Engineering, Vol. I. Herausgegeben von T. B. DREW und J. W. HOOPES jr. X + 448 Seiten. Academic Press Inc., New York 1956. Gebunden \$ 10.-. - Mit dem vorliegenden Band leitet der Verlag eine neue Reihe seiner bekannten «Advances» ein. Sie will den Chemie-Ingenieur durch kritische Zusammenfassungen mit den neueren theoretischen und praktischen Forschungen auf dem Gebiete der Verfahrenstechnik bekanntmachen. In Anbetracht der enormen Zahl von Publikationen, die vom einzelnen nur schwer überblickt werden können, sind solche zusammenfassenden Referate bestimmt gerechtfertigt. Als Bearbeiter der einzelnen Kapitel zeichnen qualifizierte Forscher aus Instituten der Hochschulen und der Industrie. Der vorwiegend theoretische Teil des Werkes enthält Arbeiten über das Sieden, Mischen und den Wärmeübergang bei Flüssigkeiten, die Theorie der Diffusion sowie die Turbulenz beim Wärme- und Materialtransport. In das Gebiet der praktischen Verfahrenstechnik und der chemischen Technologie fallen die Kapitel über die mechanisch bewirkte Flüssigkeitsextraktion, die automatische Kontrolle und Regelung von Fabrikationsprozessen und schließlich die Anwendung von Bestrahlungen bei chemischen Prozessen und bei der Verarbeitung von Nahrungsmitteln und Drogen. Die einzelnen Kapitel sind durch ausführliche, bis 1955 reichende Literaturzitate belegt.

A. BIELER

Oxydation von Metallen und Metallegierungen. Von KARL HAUFFE. VII + 389 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden DM 48.-. - Oxydations- und Korrosionsvorgänge bei Metallen und Metall-Legierungen spielen in der Technik eine zunehmend wichtige Rolle, um so mehr, als an die metallischen Werkstoffe immer größere Anforderungen gestellt werden. Die fortschreitenden Erkenntnisse der Fehlordnungstheorie, der Diffusions- oder Transportvorgänge und der Phasengrenzreaktionen haben bei der Aufklärung von Oxydations-, Schwefelungs- und Halogenisierungsvorgängen Wesentliches beigetragen. Professor HAUFFE hat es unternommen, die Vielzahl solcher Untersuchungen zu ordnen und einen Überblick über den gegenwärtigen Stand dieser Forschung zu vermitteln. Während man noch vor etwa dreißig Jahren an die Entwicklung zunderbeständiger Legierungen rein empirisch heranging, ist es heute möglich, auf Grund der Erkenntnisse über Oxydationsvorgänge, des wahren Reaktionsmechanismus und der Zeitgesetze die Versuche auf wissenschaftlicher Grundlage zu planen und die Resultate zu deuten. Das Buch ist in acht Kapitel eingeteilt, wobei in den ersten beiden Kapiteln die Theorie der Fehlordnungerscheinungen in Zusammenhang mit Diffusionsmechanismen behandelt wird. Das dritte Kapitel behandelt den Mechanismus der Oxydation von Metallen, während das vierte Kapitel auf die Zundervorgänge in Metallen und Legierungen eingeht. Im fünften, sechsten und siebten Kapitel werden die Mechanismen von Schwefel, Schwefelverbindungen, die Oxydation von Metall-Kohlenstoff-Legierungen und Carbiden

und die Oxydschichtbildung in wässrigen Elektrolyten behandelt. Im letzten, achten Kapitel, wird auf die bewährten Meßmethoden für das Deckschichtenwachstum eingegangen. Eine ausführliche Dokumentation bereichert dieses für den Chemiker und Ingenieur der Metallindustrie wertvollen Handbuch.
P. UITECI

Kunststoffe - Plastics. 3. Jahrgang, Nr. 1 und 2. 242 Seiten. Vogt-Schild AG, Solothurn 1956. Einzelheft Fr. 6.-. Während der Inhalt des ersten Heftes sich im üblichen Rahmen hält, verdient das zweite besondere Erwähnung, da es als Festschrift zum 60. Geburtstag von Dr. H. HOPFF, Professor für organisch-chemische Technologie an der ETH, herausgegeben worden ist. Zu diesem Anlaß haben namhafte Vertreter der makromolekularen Chemie, wie R. SIGNER (Bern), W. KUHN (Basel), H. MARK (New York) und andere, wissenschaftliche Beiträge geliefert. Mehrere Schüler des Jubilars berichten über neuere Arbeiten in seinem Laboratorium. Weitere Beiträge mehr praktischer Art stammen aus verschiedenen Forschungslaboratorien der Kunststoffindustrie.
A. BIELER

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Determination of Organic Compounds. Von H. G. STONE. 233 Seiten. McGraw-Hill Book Co., London 1956. Gebunden 37 s. 6d.
Chemical Engineering Kinetics. Von J. M. SMITH. IX + 402 Seiten. McGraw-Hill Book Co., London 1956. Gebunden 60 s.
Catalytic, Photochemical and Electrolytic Reactions. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. Vol. II: *Technique of Organic Chemistry.* Second revised and augmented Edition. Von V. I. KOMAREWSKY, C. H. RIESZ und F. L. MORRITZ. X + 543 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1956. Gebunden \$ 11.50.
Hydrogen Ions, Vol. 2. Von H. T. S. BRITTON. 4. Auflage. XIX + 489 Seiten. Chapman & Hall, Ltd., London 1956. Gebunden 75 s.
Electrochemistry. Principles and Applications. Von E. C. POTTER. XII + 418 Seiten. Cleaver-Hume Press, Ltd., London 1956. Gebunden 50 s.
Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. VIII. Herausgegeben von W. G. FRANKENBURG, V. I. KOMAREWSKY und E. K. RIDEAL. VIII + 353 Seiten. Academic Press Inc., New York 1956. Gebunden \$ 10.00.

Atombau und chemische Bindung. Von F. SEEL. VII + 47 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1956. Geheftet DM 6.-.
Spiegel der Arznei. Ursprung, Geschichte und Idee der Heilmittelkunde. Von H. HAAS. VIII + 256 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden DM 19.80.
Die toxische Gesamtsituation auf dem Gebiet der menschlichen Ernährung. Von F. EICHHOLTZ. VIII + 178 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Geheftet DM 19.80.
Introduction to Structure in Organic Chemistry. Von C. K. INGOLD. VII + 200 Seiten. G. Bell & Sons, Ltd., London 1956. Gebunden 20 s.
pH Measurements. Their Theory and Practice. Methuen's Monographs on Chemical Subjects. Herausgegeben von H. J. EMELEUS und W. G. STYLER. Von V. GOLD. 125 Seiten. Methuen & Co. Ltd., London 1956. Gebunden 9 s. 6 d.
Recent Progress in Hormone Research, Vol. XII. Herausgegeben von G. PINCUS. 453 Seiten. Academic Press Inc., New York 1956. Gebunden \$ 10.00.
Maßanalyse. Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrationsverfahren. Von G. JANDER und K. F. JAHN. Sammlung Götschen, Band 221/221a. 303 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1956. Geheftet DM 4.80.
Mikrochemisches Praktikum. Von G. GORBACH. Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis, Band VII. Herausgegeben von H. MAYER-KAUPP. VIII + 123 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Geheftet DM 15.-.
High Pressure Technology. Von E. W. COMINGS. X + 572 Seiten. McGraw-Hill, London 1956. Gebunden 86 s. 6d.
Taschenbuch des Chemischen Bauenschutzes. Von H. WAGNER; neu bearbeitet von A. W. RICK. 4. Auflage. 280 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1956. Gebunden DM 19.50.
Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. Von H. SIRK. 7. Auflage. XV + 315 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden und Leipzig 1956. Gebunden Fr. 14.96.
Neuere Maßanalytische Methoden. 4., umgearbeitete und erweiterte Auflage. Herausgegeben von G. JANDER. «Die chemische Analyse», Band 33. XX + 454 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1956. Geheftet DM 72.-, gebunden DM 75.-.
Chemie und Anwendungen des 1,4-Dioxans. Von W. STUMPF. 152 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1956. Geheftet DM 17.80.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

Im Bericht über das Geschäftsjahr 1955/56 wird erneut darauf hingewiesen, daß zahlreiche Fragen, die durch Einzelunternehmen nicht gelöst werden konnten, sich auf gemeinsamer Basis erfolgreich erledigen ließen. Ein besonderer Dank wird den Behörden sowie den verschiedenen wirtschaftlichen Organisationen ausgesprochen, mit denen die Gesellschaft ständige Fühlungnahme besitzt.

Der Vorstand, mit Dr. h. c. A. WILHELM (Basel) an der Spitze, erfuhr während der Berichtsperiode keine Veränderungen. - Die folgenden Gebiete erfuhren eine einflüssliche Behandlung:

Gewerblicher Rechtsschutz

Revision des Patentgesetzes. Das neue Patentgesetz wurde vom Bundesrat mit Ausnahme des Teiles, der die amtliche Vorprüfung betrifft, auf den 1. Januar 1956 in Kraft gesetzt. Da die Vorbereitungen für die Vorprüfung noch längere Zeit in Anspruch nehmen werden, wäre eine überstürzte Inkraftsetzung der Ausführungsvorschriften zwecklos gewesen. Von der Industrie wurde eine Fachkommission zur Ausarbeitung eines Vorentwurfes der Ausführungsbestimmungen für die amtliche Vorprüfung gebildet, an welcher die Vertreter der che-

mischen Industrie maßgebend mitwirkten. Diese Kommission hat dem Eidgenössischen Amt für geistiges Eigentum ihren Vorschlag unterbreitet. Vom Eidgenössischen Amt wurde eine Expertenkommission einberufen, welche in erster Linie den Anschluß der Schweiz an das Internationale Patentamt im Haag befürwortet.

Der Patentschutz für *Pharmazentika in Italien* fand auch im Berichtsjahre keine befriedigende Lösung. Wohl wurden einige Patente erteilt, doch weigerte sich das italienische Patentamt, weitere Patente für Verfahren zur Herstellung pharmazeutischer Produkte zuzugestehen. Die schon seit längerer Zeit eingeleiteten Gerichtsverfahren blieben trotz Zusage einer befriedigenden Lösung der Frage unerledigt. Ebenso ist das Spezialgesetz über die Heilmittelpatente noch nicht über das Stadium der Entwürfe hinaus gediehen.

Vom Kongreß der *A. I. P. P. I.* wurden Ende Mai 1956 u. a. folgende, auf schweizerische Initiative zurückgehende Resolutionen gefaßt: Schutzbestimmungen zugunsten des Patentinhabers im Falle der Erteilung von Zwangslizenzen; Verbot einschränkender Vorschriften über den Gebrauch an und für sich zulässiger Marken. Einer schweizerischen Anregung folgend wurde empfohlen, in der Pariser Verbandsvereinbarung

festzulegen, daß die Nichtausübung eines Patentes für sich allein nicht als Mißbrauch des Patentmonopols betrachtet werden dürfe.

Der vom Eidgenössischen Justiz- und Polizeidepartement ausgearbeitete Vorentwurf zu einem *Bundesgesetz über den Zivilschutz* fand die anerkennende Billigung der Mitglieder der Gesellschaft. Immerhin müssen noch grundsätzliche Fragen genauer abgeklärt und durch weitere Beratungen muß eine bessere Abgrenzung gegenüber anderen Bereichen der Landesverteidigung gezogen werden.

Die Frage nach einer allfälligen *gesetzlichen Regelung des Zugabewesens* wurde seitens der Gesellschaft als für die chemische Industrie wenig interessant ablehnend beantwortet.

Wirtschaftliche Landesverteidigung

Eine Erhebung über den Verbrauch und die Lagerhaltung wichtiger Roh- und Hilfsstoffe, welche sich auf 158 Produkte, 289 Firmen und 5 Verbände erstreckte, zeigte, daß die betreffenden Unternehmungen nach wie vor die dringende Notwendigkeit einer ausreichenden Lagerhaltung sowie ihrer periodischen Inventarisierung anerkennen.

Zolltarifrevision. Die Revisionsarbeiten erfuhren im Berichtsjahre eine starke Förderung. Immerhin dürfte ein vollständiger Entwurf des Zolltarifs kaum vor 1957 vorliegen. Die Expertenkommission konnte bei der Feststellung der Ansätze die Anregungen der Gesellschaft zum Teil berücksichtigen. Mit Bezug auf die teilweise noch zu stark belasteten Basisprodukte wird ausgeführt, daß am Ende des Berichtsjahres noch Wiedererwägungsanträge im Gange waren. Bei der Fixierung der Ansätze für die Kunststoffpositionen treten wegen der Neuheit der Produkte gewisse technische Schwierigkeiten auf, so daß es schwer halten wird, eine auf lange Zeit hin geltende befriedigende Lösung zu finden.

Ausstellungen und Messen. Die Gesellschaft hält an dem bisherigen Standpunkte fest, daß nur einige wenige Veranstaltungen für die chemische Industrie unseres Landes von Interesse sind und daß anderweitige Werbemittel eingesetzt werden müssen.

An der Weltausstellung in Brüssel 1958 wird sich eine begrenzte Zahl von Firmen in thematischer und kollektiver Form im Sinne der Hebung des Gesamtprestiges unseres Landes beteiligen.

Fremdenpolizei. Die bisher gehandhabte sorgfältige Prüfung der Gesuche um Aufenthalts- und Niederlassungsbewilligungen von Ausländern wurde auch im Berichtsjahre durchgeführt. Immerhin wird gegenüber Gesuchen ausländischer, von Unternehmen oder Stiftungen getragener Forschungs- und Entwicklungsinstituten, welche den Kontakt mit dem wissenschaftlichen und technischen Geschehen in Europa aufrechtzuerhalten wünschen, nach erfolgter Prüfung der Gesuche eine liberale Haltung eingenommen.

Atomenergie. Die Betätigung der Industrie unseres Landes wirft eine Reihe von Fragen auf, mit denen sich die chemische Industrie um so mehr befassen muß, als sie auf diesem Gebiete eine wichtige Rolle zu spielen berufen ist. Dem Delegierten für Fragen der Atomenergie wurde eine «Beratende Kommission der Privatwirtschaft» zur Seite gestellt, in welcher Vertreter der chemischen Industrie die unerläßliche Verbindung herstellen werden.

Holzverzuckerungs AG, Ems. Das Ergebnis der Volksabstimmung veranlaßte die Leitung des Emser Werkes, das Unternehmen unter Aufgabe der Holzverzuckerung weiterzubetreiben. Mit den Abnahme- und Preisgarantien des Bundes gegenüber dem Werk entfällt somit ein wichtiges Element der bisherigen Verfälschung der Wettbewerbsverhältnisse. Das andere dagegen – nämlich die durch die Leistungen Dritter völlig abgeschriebenen Anlagen der Firma – bleibt bestehen. Die

chemische Industrie drückt daher die bestimmte Erwartung aus, daß diese Anlagen nicht zur Konkurrenzierung von Unternehmen verwendet werden, welche ihre Produktionseinrichtungen selbst zu finanzieren und zu amortisieren haben.

Die *Preisgestaltung für Industriesprit* stellte auch in der Berichtsperiode ein Kampfbjekt dar. Da die Alkoholverwaltung durch die Einstellung der Alkoholerzeugung in Ems von der Übernahme des teuren Alkohols entbunden ist, beantragte die Gesellschaft eine grundlegende Revision der Preisgestaltung vorzunehmen, damit die gesetzlichen Bestimmungen endlich erfüllt werden. In diesem Zusammenhange wird auch der von der Alkoholverwaltung überwachte Export von absolutem Alkohol beanstandet, der – aus Ems stammend – durch Einschub der von den Straßenverkehrsverbänden zur Verfügung gestellten Mittel um 77% verbilligt nach dem Auslande zu Treibstoffzwecken exportiert wurde. Es wird bedauert, daß es behördlicherseits unterblieb, mit den inländischen Spritverbrauchern nach einer Lösung zu suchen, welche den Interessen unserer Industrie dienlich gewesen wäre.

Außenwirtschaft

Die *Ausfuhr chemischer Erzeugnisse* erreichte 1955 mit 927 Millionen Franken oder 30 Millionen Franken mehr als im Vorjahre neuerlich eine Rekordhöhe. Der Anteil der EZU-Länder beläuft sich hierbei auf 59,5% gegenüber 57% im Jahre 1954. Die *Einfuhr* erhöhte sich auf 541 Millionen Franken gegenüber 462 Millionen Franken im Jahre 1954.

Die *Liberalisierung der Wareneinfuhr* im Rahmen der OEEC erfuhr auf dem Chemiesektor nur unwesentliche Fortschritte. Die protektionistische Einstellung in einzelnen Staaten dauert an und läßt in der Entwicklung der Ausfuhr von nichtliberalisierten Waren keinen genügenden Spielraum.

An einer *Untersuchung der schweizerischen Marktbeziehungen zu den mittel- und südamerikanischen Ländern und einer Anzahl von Märkten Asiens und Afrikas* wurde festgestellt, daß die Schweiz als Lieferantin verglichen mit dem Vorkriegsjahre 1938 einen führenden Platz einnimmt. Bei der kurzfristigeren Zeitspanne der Jahre 1950 bis 1954 gelangt man jedoch zu Resultaten, die ein starkes Nachlassen unserer Expansionskraft aufzeigen. Die Prüfung der Ursachen soll mit Maßnahmen verbunden werden, die es ermöglichen werden, die frühere Position erneut zu erreichen und sie auszubauen.

Schwierigkeiten bei der *Zollwertbemessung* gemäß der Brüsseler Konvention traten u. a. im Verkehr mit Frankreich, Deutschland, Italien und Österreich auf. Nach Ansicht der Gesellschaft ist die Auslegung dieser Konvention durch die nationalen Zollverwaltungen auf Abwege geraten und wird für jedes exportierend orientierte Land zu Schwierigkeiten führen. Es bleibt zu hoffen, daß mit der Zeit dem Sinn und Geist dieser Vereinbarung wieder vermehrte Nachachtung verschafft werden wird.

Wirtschaftliche Maßnahmen gegenüber dem Auslande. Der Bundesbeschluß von 1933 läuft auf Ende 1956 ab und soll durch eine neue Fassung ersetzt werden, die sich auf die Zollartikel der Bundesverfassung stützt. Wesentlich ist bei dem neuen Bundesbeschluß, der am 1. Januar 1957 in Kraft treten soll, die genauere Umschreibung des Geltungsbereiches. Es sollen ausländische Maßnahmen, welche die schweizerischen Interessen beeinträchtigen, abgewehrt werden. Eine weitere Neuerung bringt die Bestimmung, daß neben der Verwaltungsbeschwerde in gewissen Fällen auch die Verwaltungsgerichtsbeschwerde an das Bundesgericht möglich ist.

Im *gebundenen Zahlungsverkehr mit dem Auslande* sind Vereinfachungen eingetreten durch den Abbau administrativer Umtriebe. Im Zusammenhang hiermit ist die schon längst fällige Senkung der Auszahlungsgebühr und die Abgabe an den Bund zur Verzinsung des EZU-Kredites verwirklicht worden.

Exportisikogarantie. Die Gesellschaft hatte bereits 1954 Vorschläge für die Revision der Exportisikogarantie ausgearbeitet, die sich jedoch damals nicht durchsetzen ließen. Es wird jetzt neuerdings eine Revision des entsprechenden Gesetzes angestrebt. Der ständig sich verschärfende Konkurrenzkampf im Auslande erfordert eine Verbesserung unserer Wettbewerbsfähigkeit, soll die schweizerische Industrie nicht ins Hintertreffen geraten. Eine sorgfältig erwogene Revision der Bestimmungen wird die Möglichkeit bieten, auch künftighin Arbeitsgelegenheiten und damit dem Arbeitnehmer die Beschäftigung zu sichern.

General Agreement on Trade and Tariffs (GATT). Die Abwägung der Vor- und Nachteile des Beitritts der Schweiz zum GATT führte im Schoße der Gesellschaft zur Befürwortung. Das Absichtsstehen gegenüber einer internationalen Organisation, die wie der GATT die Liberalisierung des Welthandels anstrebt, könnte für unser Land zur Isolierung führen. Allerdings wären gewisse Vorbehalte zu machen, so daß unser Land nicht dem Internationalen Währungsfonds beizutreten hätte und daß ihm die handelspolitischen Maßnahmen, wie sie der Bundesbeschuß vom 1. Januar 1957 vorsieht, weiterhin zur Verfügung stehen. Unter diesen Umständen bleibt die Frage, ob und wann der Beitritt der Schweiz zum GATT erfolgen soll, zunächst noch offen.

Wirtschaftsbeziehungen mit einzelnen Ländern

Bundesrepublik Deutschland. Der Warenverkehr erreichte im Jahre 1955 eine Rekordhöhe. Der Import chemischer Erzeugnisse belief sich auf 167 Millionen Franken, d. h. 35 Millionen Franken mehr als im Vorjahre; die Ausfuhr erreichte 105 Millionen Franken oder 86 Millionen Franken mehr als im Jahre 1954. Mit diesem Resultat steht Deutschland im Jahre 1955 sowohl als Abnehmer wie als Lieferant chemischer Produkte an erster Stelle. Eine weitere Intensivierung der gegenseitigen Wirtschaftsbeziehungen könnte erreicht werden, wenn für gewisse chemische Produkte Senkungen der Zollsätze sowie Erhöhungen der Zollkontingente stattfinden würden, in deren Rahmen bestimmte Fabrikate zollfrei oder zu einem ermäßigten Ansatz nach Deutschland geliefert werden könnten.

Frankreich. Die Einfuhr chemischer Produkte belief sich auf den Wert von 73 Millionen Franken (1954: + 16 Millionen Franken), der Export erzielte 63 Millionen Franken (1954: - 11 Millionen Franken). Nach der vertragslosen Zeit vom 1. Juli bis 29. Oktober 1955 konnte an diesem Tage ein neuer Handelsvertrag abgeschlossen werden mit einer Gültigkeit von zwei Jahren. Das Zustandekommen dieses Vertrages verlangte von der chemischen Industrie namhafte Opfer. Insbesondere konnte für wichtige Fragen auf dem Gebiete der Farbstoffexporte noch keine befriedigende Lösung gefunden werden. Die französische Liberalisierung entspricht für die schweizerischen Lieferungen auch nicht annähernd dem Satze von 82%, wie er bei der OEEC für die französischen Gesamtimporte gemeldet wurde. Zudem wirkt sich die Erhebung einer «taxe spéciale temporaire de compensation» neben den an sich schon hohen Zollsätzen in vielen Fällen als prohibitiv aus.

Italien bezog im Berichtsjahre chemische Erzeugnisse aus unserem Lande für 67 Millionen Franken, was einem Anteil der chemischen Industrie an der Ausfuhr nach Italien von 14,5% entspricht. Die schweizerischen Bezüge an chemischen Produkten beliefen sich auf den Betrag von 18 Millionen Franken. Verglichen mit 1954, ist eine auffallende Konstanz des Warenaustausches feststellbar. Die Liberalisierung ist für die chemischen Produkte praktisch vollständig.

Österreich. Die vorgesehene Liberalisierung, welche ab 1. Juni 1956 90,3% hätte betragen sollen, wurde bis zum 1. August des laufenden Jahres aufgeschoben. Seit diesem Datum sind neue Kontingente festgesetzt worden, welche Abmachung vorläufig für ein Jahr in Kraft steht.

In zunehmendem Maße wurden Einfuhrbewilligungen für kontingentierte Waren verweigert, weil in Österreich gleichartige Produkte hergestellt werden. Dieses Verhalten ist mit den Abmachungen über die bilateralen Warenkontingente nicht in Einklang zu bringen. Es ist ferner zu befürchten, daß der neue österreichische Zolltarif, der in Vorbereitung ist, prohibitiv wirkende Zollsätze mit sich bringen wird. Es bleibt zu hoffen, daß die schweizerischen Behörden durch Verhandlungen tragbare Verhältnisse schaffen können.

Sterlinggebiet. Der Export von chemischen Erzeugnissen nach Großbritannien belief sich auf 59 Millionen Franken, d. h. 12 Millionen Franken mehr als im Vorjahre. Von der Einfuhr entfielen 33 Millionen Franken auf Chemikalien. Nach Besprechungen, die im Januar 1956 in London geführt wurden, wurde es möglich, die Chemiekontingente des Vorjahres, welche als ausreichend bezeichnet werden, für ein weiteres Jahr aufrechtzuerhalten.

Der Warenverkehr mit dem übrigen Sterlinggebiet wickelte sich ohne besondere Schwierigkeiten ab. Starke Positionen nimmt der Export nach Indien und Pakistan ein.

Beneluxländer. Im Jahre 1955 wurden für rund 63 Millionen Franken chemische Erzeugnisse nach diesen Staaten ausgeführt; die Einfuhr belief sich auf rund 38 Millionen Franken. Die bilateralen Kontingente wurden auf 91% festgesetzt. Der größte Teile der chemischen Produkte kann in die Niederlande frei eingeführt werden, für die übrigen Waren bestehen genügend große Kontingente. - Nach dem Belgischen Kongo konnte der Export betragsmäßig gesteigert werden; der Anteil der Chemie hat jedoch - verglichen mit dem Gesamtexport nach diesem Gebiete - etwas nachgelassen.

Skandinavische Staaten. Der Stand der Ausfuhr und der Bezüge geht aus Tab. 1 hervor:

Tab. 1. Ausfuhr und Bezüge chemischer Produkte nach/von den skandinavischen Staaten in Millionen Franken

| | Ausfuhr | Bezüge |
|--------------------|---------|--------|
| Dänemark | 14,1 | 3,9 |
| Norwegen | 4,6 | 0,8 |
| Schweden | 22,5 | 2,4 |
| Finnland | 7,6 | 0,05 |

Die Warenabkommen mit Dänemark, Norwegen und Schweden konnten im Berichtsjahre ohne Abänderungen verlängert werden. In Finnland wurden alle Farbstoffe und rezeptpflichtigen Arzneimittel liberalisiert, für die noch nichtliberalisierten Waren sind Globalkontingente festgesetzt worden. Der bilaterale Zahlungsverkehr zwischen beiden Ländern kann teilweise über die EZU ausgeglichen werden.

Spanien. Die Einfuhren aus Spanien beliefen sich 1955 auf 60 Millionen Franken. Von den schweizerischen Ausfuhrungen im Betrage von 147 Millionen Franken entfielen 23 Millionen Franken auf Chemikalien (15,7%). Für das Jahr 1956 ist bei günstiger Entwicklung des Verkehrs mit einer gewissen Besserung zu rechnen. Die Vertragskontingente blieben auf der bisherigen Höhe.

Türkei. Bei einer Einfuhr von rund 23 Millionen Franken und einer Ausfuhr von 40,3 Millionen Franken entfielen 17,1 Millionen auf chemische Erzeugnisse. Von den ausstehenden Forderungen im Betrage von 17 Millionen Franken konnte ein beträchtlicher Betrag hereingebracht werden. Der Rest dürfte im Lauf des Sommers 1956 beglichen werden. Wenn auch die Devisenlage in der Türkei unbefriedigend ist, sollte der großen Nachfrage nach chemischen Erzeugnissen entsprochen werden, um den dortigen Markt zu erhalten.

Oststaaten. Die chemische Industrie partizipierte mit 74 Millionen Franken (33,8%) an der schweizerischen Ausfuhr nach den Oststaaten. Es bedeutet dies eine geringe Zunahme gegenüber dem Vorjahre. Mit der Tschechoslowakei und Ungarn konnten bestehende Abkommen verlängert werden.

Latinamerika. Die Gesamteinfuhr aus ganz Latinamerika ist gegenüber dem Vorjahre um 54 Millionen Franken zurückgegangen, während die schweizerische Ausfuhr im Chemiesektor eine Verminderung um 28 Millionen Franken aufwies. Nachdem zwischen Brasilien und verschiedenen europäischen Staaten ein multilateraler Verrechnungsverkehr zustande gekommen ist, erhebt sich die Frage der Vor- und Nachteile eines solchen Abkommens für unser Land, das für uns von Bedeutung sein könnte. Ähnliche Probleme stellen sich auch mit Argentinien. Bezügliche Unterhandlungen sind im Gange.

Organisation Européenne de Coopération Economique

Grundlegende Veränderungen waren gegenüber früher im Berichtsjahre nicht zu verzeichnen. Über den Arbeitsbereich des «Chemischen Komitees» konnte bisher keine Einigung erzielt werden, da die Betrachtungsweise der einzelnen Länder in manchen Ländern unterschiedlich ist. Schweizerischerseits hält man dafür, daß Ausschüsse nur dann bestehen bleiben sollten, wenn auf den betreffenden Gebieten bestimmte Probleme zu bearbeiten sind.

Fragen des Arbeitsverhältnisses

Das Bedürfnis nach besserer Information und Koordination innerhalb der Arbeitgeber der chemischen Industrie führte zur Gründung zweier internationaler Gruppen. In beiden Gruppen ist die Gesellschaft vertreten.

Das 8. Geschäftsjahr der *AHV-Ausgleichskasse Chemie* weist die Merkmale einer abermaligen gleichmäßigen Aufwärtsentwicklung auf. Die Zahl der Mitglieder sowie die Beiträge der Arbeitgeber und Arbeitnehmer haben zugenommen. Die bescheiden gehaltenen Verwaltungskosten dürften möglicherweise weiterhin gesenkt werden können.

Wissenschaft

Das Komitee der «Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen» hat den Wunsch geäußert, die Herbsttagung 1957 in der Schweiz abzuhalten. Diese kurzfristige Arbeitsveranstaltung soll mit derjenigen der «Föderation für Korrosion» verbunden werden. Der Vorstand hat die Mitwirkung der Gesellschaft bei der Vorbereitung und Durchführung des Anlasses beschlossen.

Mit der Frage des *Chemikernachwuchses* befaßte sich der Vorstand der Gesellschaft in mehreren Sitzungen. Nur in enger Zusammenarbeit zwischen der Industrie, den Hochschulen und den Mittelschulen kann eine Förderung der Aufgabe auf lange Sicht erzielt werden. Es ist u. a. vorgesehen, von praktisch tätigen Chemikern an den Mittelschulen Vorträge halten zu lassen, um die angehenden Akademiker aus eigener Erfahrung heraus über die Aufgaben und Möglichkeiten des Chemikerberufes zu orientieren.

Vergabungen des Schweizerischen Chemie-Syndikats

Von den bedachten fünf Hochschulen haben deren vier im Berichtsjahre zusammen rund 15800 Franken an Beiträgen erhalten. Sie wurden zu Anschaffungen der verschiedenen Abteilungen, für Stipendien und als Reisebeiträge an ausländische Tagungen verwendet.
Dr. A. EBERT

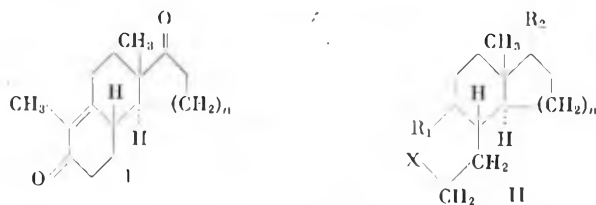
Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Synthese von Steroiden

Ciba AG, Basel:

313764 (52). Trizyklische Ketone der Formel I. Man behandelt Verbindungen der Formel II (X ist eine stickstoffhaltige funktionell abgewandelte Carboxylgruppe, R₁ und R₂ sind geschützte, durch Hydrolyse wieder freisetzbare Oxogruppen, und n bedeutet 1 oder 2) mit einer Äthylmetallverbindung und behandelt das Umsetzungsprodukt mit einem hydrolysierenden Mittel, derart, daß die Metallverbindung zersetzt wird, die Oxogruppen freigesetzt werden und Zyklisierung eintritt.



316023 (52). 11-Halogen-12-oxo-steroiden. Behandlung von 11-Halogen-12-oxo-steroiden mit komplexen Hydriden von amphoteren Metallen.

2. Synthese von Chloramphenicol

Farmaceutici Italia S. A., Mailand:

313378 (P 50). 1-(p-Nitro-phenyl)-2-amino-propan-1,3-diol. Nitrirung von 1-Phenyl-2-amino-1,3-dicycloxypropan und Verseifung.

313765 (P 51). Optisch aktives β-Phenyl-serin. Zerlegung der Racemate in Form der Ester (insbesondere Cyclohexylester) durch Salzbildung und fraktionierte Kristallisation.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

313766 (P 51). 1-Aryl-2-acylamino-1,3-propandiole. Hydrierung von α-Aroyl-N-acyl-serinbenzylestern.

C. F. Boehringer & Söhne GmbH, Mannheim-Waldhof:

314326 (P 51). 5-Acylamino-6-phenyl-1,3-dioxane, die allenfalls auch noch in 2-Stellung einen oder zwei Substituenten tragen. Umsetzung entsprechender 5-Halogen-dioxane mit Ammoniak und Acylierung.

Lepetit S. p. A., Mailand:

315124 (P 52). Optisch aktive α-Amino-β-oxy-β-(p-nitro-phenyl)-propionsäureester. Zerlegung der Racemate durch Salzbildung mit einer optisch aktiven Dibenzoylweinsäure und fraktionierte Kristallisation.

Parke, Davis & Co., Detroit:

315886 (P 50). 2-Methyl-4-phenyl-5-dichloracetamido-1,3-dioxan. Umsetzung von 2-Methyl-4-phenyl-5-amino-1,3-dioxan mit Chloracetylanhydrid in alkalischem Medium.

3. N-Ring-Verbindungen

Nepera Chemical Co. Inc., Yonkers (USA):

313375 (P 51). Cyanopyridine. Wasserabspaltung aus den Amidinen oder Ammoniumsalzen von Pyridincarbonsäuren mit Hilfe von Dehydratisierungskatalysatoren.

Ciba AG, Basel:

313376 (52). In 1-Stellung gegebenenfalls alkylsubstituierte 5-Pyrazolon-3-carbonsäureamide. Umsetzung der entsprechenden Carbonsäureester mit nichtaromatischen primären Aminen.

314915 (P 52). 2-Thiocyano-4,6-diamino-s-triazin. Umsetzung von Thiocyanensäure mit 2-Chlor-4,6-diamino-s-triazin in Wasser.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

313377 und **315592** (P 52). Phenothiazinyl-(10)-fettsäureamide. Umsetzung von Phenothiazinyl-(10)-fettsäurederivaten mit primären oder sekundären Aminen bzw. Umsetzung von Phenothiazin mit Halogenfettsäureamiden.

313556, **314914** und **315123** (P 52). 10-Aminoalkyl-phenothiazine. Reduktion entsprechender 10-Cyano-alkyl-phenothiazine bzw. Umsetzung von 10-Halogenalkyl-phenothiazinen mit Ammoniak bzw. Spaltung von 10-Phthalimidoalkyl-phenothiazinen.

S.A. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques des Saint-Gobin, Chauny et Cirey, Paris:

313768 (P 52). 2-Oxazolidone, die gegebenenfalls in 1- und 4-Stellung durch Kohlenwasserstoffreste substituiert sein können. Kondensation von Alkalisalzen von sauren Schwefelsäureestern von allenfalls substituiertem Äthanolamin mit Alkalibicarbonaten.

The Wellcome Foundation Ltd., London:

314006 (P 52). 2-Amino-4-oxy-5-(p-chlor-phenyl)-6-äthyl-pyrimidin. Dehydrierung von entsprechend substituierten Dihydropyrimidinen mittels Schwefel.

Eli Lilly & Co., Indianapolis:

315591 (P 51). 2-Methyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyridin-4-carbonsäure. Partielle Hydrolyse des entsprechenden Pyridin-4,5-dicarbonsäurediäthylesters.

Sandoz AG, Basel:

315588 (53). 6-Alkoxy-tropinone. Kondensation von O-Alkyl-äpfelsäuredialdehyden mit Acetondicarbonsäure und Methylamin.

4. Carbonsäureamide

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

313168 (P 51). Methylen-bis-carbonsäureamide. Umsetzung von Nitrilen mit Aldehyden in der Gasphase in Gegenwart von Säuren und Wasserdampf.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt am Main:

314634 (P 52). Chloralkyl-carbaminsäureester. Aus Chloreyan und mehrwertigen Alkoholen.

C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim am Rhein:

315314 (P 50). Aminocarbonsäureamide (insbesondere Peptide). Umsetzung von gemischten Anhydriden aus Aminosäuren und andern Carbonsäuren mit Ammoniak oder Aminen.

Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten:

315318 (P 52). Acylaminocarbonsäureamide. Behandlung von ω -Chlor-alkyl-acylaminen mit Polyammoniumsulfidlösung (Willgerodt-Reaktion).

5. Verschiedenes

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG, Basel:

313549 (52). Carbonsäurehalogenide. Umsetzung von Carbonsäureanhydriden mit Metallhalogeniden in Gegenwart von Katalysatoren.

313998 (52). Ester mit konjugierten Doppelbindungen, welche die Atomgruppierung $-C=C-C=CH-O-CO-$ aufweisen. Einwirkung von Carbonsäureanhydriden in Gegenwart von starken Säuren auf Aldehyde mit der Atomgruppierung $-CH=C=C-CHO$.

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

313553 (P 51). Thioätherdicarbonsäuren. Umsetzung von Lactonen mit Sulfiden in Gegenwart von Wasser unter Druck.

Robert Neville Haszeldine, Cambridge:

313555 (P 52). Trihalogenmethane. Erhitzung des Silbersalzes einer Dihalogenessigsäure in Gegenwart von Halogen.

Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten:

313769 (P 52). Aminoalkohole. Erhitzen von Chloralkylaminhydrochloriden in Gegenwart von Wasser.

315317 (P 51). Ungesättigte Alkylamin-hydrochloride. Trockene Erhitzung von Chloralkylamin-hydrochloriden auf bis 300° .

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington (USA):

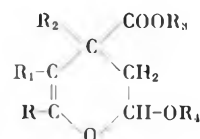
314000 (P 51). Nitrile von Verbindungen aromatischen Charakters mit 1 bis 3 Nitrilgruppen. Umsetzung von kernhalogenierten Verbindungen mit 1 bis 3 Halogenatomen mit Blausäure in der Dampfphase bei 450 bis 900° in Gegenwart von Katalysatoren.

Ciba AG, Basel:

314635 (53). Kondensationsprodukte aus Phosphorigsäureestern und Thioharnstoff.

Monsanto Chemical Company, St. Louis:

314639 (P 51). Dihydropyranne der Formel



worin R_1 und R_2 Wasserstoff oder Methyl und R , R_3 und R_4 Kohlenwasserstoffreste bedeuten. Kondensation von Ketoestern der Formel $R-CO-CR_1=CR_2-COOR_3$ mit Vinyläthern der Formel $CH_2=CH-OR_4$

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag:

314913 (53). Polyzyklische Halogenkohlenwasserstoffe. Umsetzung von Naphthalin oder Anthracen mit Hexachloreyclopentadien (DIELS-ALDER).

Union Carbide and Carbon Corporation, New York:

314916 und **315596** (P 52). Äther der Formel $CH_2-(OC_2H_5R)_n-OCH_2OC_2H_5NH_2$,

worin R Wasserstoff oder Methyl und n 1 oder 2 bedeutet. Einwirkung von Ammoniak auf ein entsprechendes Halogenderivat oder Epoxyd.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

315316 (P 51). bis-[2-Oxy-3-(1'-alkyl-eycloalkyl)-5-methyl-phenyl]-methane (Antioxydationsmittel für Kautschuk und Fette und Öle). Kondensation von 2 Mol eines entsprechend substituierten Phenols mit 1 Mol Formaldehyd.

315881 (P 52). Hexachlorbenzol neben andern Polychlorbenzolen. Katalytische Oxydation von Hexachloreyclohexan (insbesondere des bei der Gewinnung des γ -Isomeren anfallenden α -Isomeren) mit Sauerstoff bei erhöhter Temperatur.

Usines Chimiques des Laboratoires Français, Paris:

315320 (P 52). 2-Methyl-4-acetoxy-buten-(2)-al(1). Einwirkung von Hexamethylentetramin auf 1-Chlor-2-methyl-4-acetoxy-buten-(2) und Behandlung des erhaltenen Komplexes mit Wasser.

The Distillers Company Limited, Edinburgh:

315582 (P 52). Ungesättigte Ketone der Formel $-C=CH-CH=CH-CR-CO-CH_3$,

worin R Wasserstoff oder niederes Alkyl bedeutet. Pyrolyse von Acetylenacbinolestern der Acetessigsäure der Formel $C(C=CH)-O-CO-CHR-CO-CH_3$.

Nitroglycerin Aktiebolaget, Gyttop (Schweden):

315593 (P 51). Polynitroalkylamine, deren Nitrogruppen an das gleiche C-Atom gebunden sind und in welchen die Aminogruppe an ein dem die Nitrogruppen tragenden C-Atom benachbartes C-Atom gebunden ist. Kondensation von entsprechenden Polynitroalkoholen mit Ammoniak oder Aminen.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

315594 (P 52). 6-Acyl-2-oxy-naphthaline. Kernacylierung von 2-Oxy-naphthalinen, welche in 1-Stellung eine leicht abspaltbare Säuregruppe ($-COOH$ oder $-SO_3H$) enthalten und Abspaltung des Substituenten in 1-Stellung.

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

315883 (P 52). Halogenhydrine von gegebenenfalls substituiertem Styrol. Behandlung des Styrols mit einer Halogen- und Wasserstoff-Ionen sowie ein Oxydationsmittel enthaltenden wässrigen Lösung.

W. HEMMELER

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Ein neues Kolorimeter

Von PD Dr. E. LÜSCHER und Dipl. Phys. J. DURAND

Optisches Labor, Metrohm S. A., Herisan-Lausanne

Kolorimetrische Methoden sind zum täglichen Rüstzeug des modernen Chemikers geworden und finden immer mehr und neue Anwendungsgebiete. Es ist im folgenden ein in der Handhabung einfaches und doch möglichst genaues Kolorimeter beschrieben.

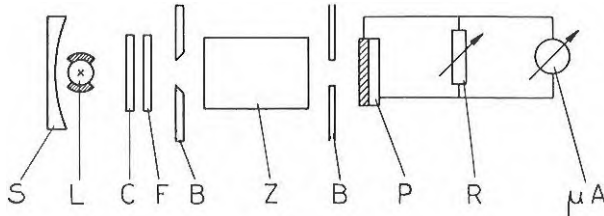


Abb. 1. Optische Anordnung des Kolorimeters
L Lichtquelle, S Spiegel, C Wärmefilter, F Farb- oder Interferenzfilter, Z Meßzelle, B Blenden, P Sperrschieichtphotozelle, R Regulierwiderstand, μA Mikroampèremeter

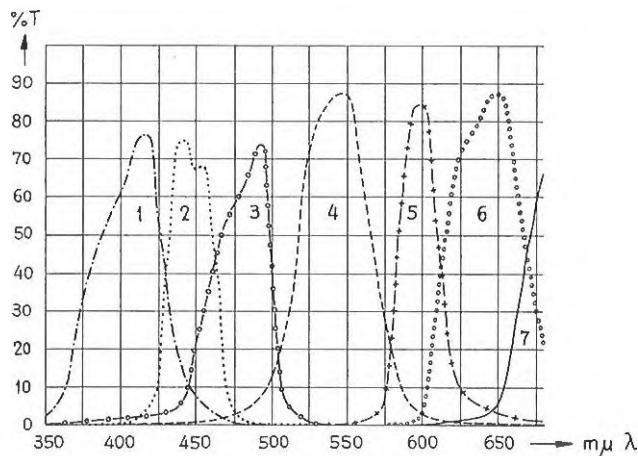
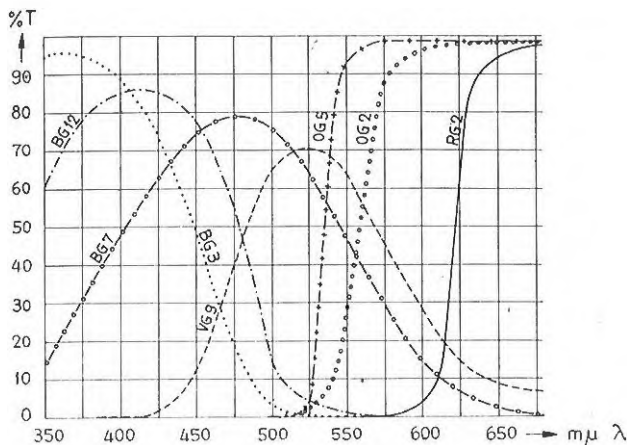


Abb. 2. GAB-Interferenzfilter

Abb. 3. Schott-Farhgläser
Transmission für 1 mm Dicke

1. Optischer Aufbau

Eine schematische Darstellung des einfachen optischen Aufbaues ist in Abb. 1 gegeben. Als Kollimator dient ein sphärischer Konkavspiegel S ($f = 30$ mm). Das Interferenz-Wärmefilter C verhindert eine Erwärmung der Meßzellen, die auf einem Schlitten montiert sind. Zur Begrenzung des Strahlenbündels und Reduktion des Streulichtes dienen die Blenden B_1 und B_2 . Die Filter sind auf einem Revolver montiert. Es können sowohl GAB-Interferenzfilter (Abb. 2) als auch Schott-Farbfiler (Abb. 3) verwendet werden.

Durch Verschieben des Schlittens wird die Vergleichsküvette in den Strahlengang geschoben. Der Lichtleitwert¹ beträgt rund 0,5.

2. Elektrischer Aufbau

Besondere Beachtung wurde der Stabilisierung der Lichtquelle geschenkt, da eine Schwankung der Lichtintensität die Meßgenauigkeit wesentlich beeinflußt. Verwendet wird ein magnetischer Stabilisator bekannter Bauart. Als Strahlendetektor dient ein Sperrschieicht-Photoelement. Der Photostrom wird mit einem Mikroampèremeter über einen Nebenschlußwiderstand zur Korrektur des Ausschlags 100% direkt gemessen. Die Skala ist sowohl in %-Transmission als auch in Logarithmen der Extinktionskoeffizienten geeicht.

Der Meßbereich erstreckt sich für $\log \epsilon$ von 0 bis 2.

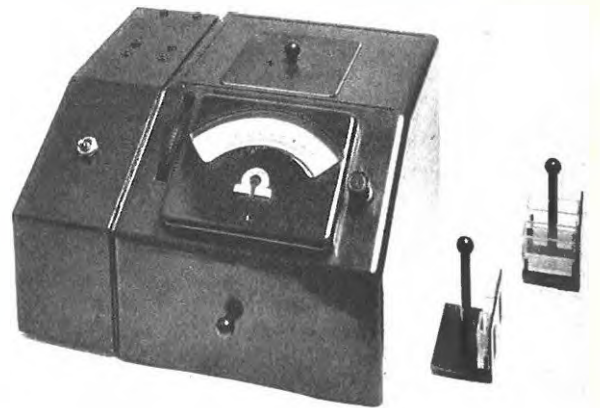


Abb. 4

Eine Gesamtansicht des Instrumentes ist in Abb. 4 gegeben. Mit einem senkrecht zum Strahlengang montierten Photoelement können Trübungsmessungen ausgeführt werden.

Das Lichtquellengehäuse kann leicht ersetzt werden durch ein Quecksilberlampengehäuse, was auch Fluoreszenzmessungen durchzuführen gestattet. Dabei wird anstelle des Photoelementes eine Vakuumphotozelle gesetzt. Mit einem Kathodynverstärker wird der Photostrom zur Messung verstärkt.

Die nach HISKEY² ermittelte Streuung bei Reihemessungen beträgt 4%.

¹ G. HANSEN, *Optik* 1 (1946) 227.

² G. F. HISKEY, *Anal. Chem.* 21 (1949) 1440.