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
Prof. Dr. H. AMMANN, Fribourg
Prof. Dr. E. BRANDENBERGER, Zürich
Prof. Dr. L. CHARDONNENS, Fribourg
Prof. E. CHERBULIEZ, Dr ès sc., Genève
Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Bern
Dr. E. JAAG, Biel
Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Zürich
Prof. Dr. R. SIGNER, Bern
Dr. E. STIRNEMANN, Basel
Dr. P. URECH, Neuhausen

VOL. 12 · 1958

VERLAG H. R. SAUERLÄNDER & CO. AARAU

Buchdruckerei H. R. Sauerländer & Co. Aarau

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
Albers H.: Die Reaktoranlagen in Würenlingen	9	255
Auer E.: Dokumentation in der chemischen Industrie	6	165
Baertschi P.: Chemische Spaltstoffaufarbeitung	9	270
Baumann P.: Die neue deutsche Kautschuksynthese	8	233
Brossi A. / J. Würsch / O. Schnider: Syntheseversuche in der Emetin-Reihe, 2. Mitteilung: Neue Reaktionen mit 3,4-Dihydro-isochinolinen	4	114
Brunisholz G.: Procédé pour le contrôle du *p*H lors de la séparation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions	6	180
Dahn H. / Lotte Loewe: Über die Reaktion von Ascorbinsäure mit salpetriger Säure	12	362
Ebnöther A.: Über die Mutarotation des Lobelins	3	84
Fahrni P. / H. Schmid: Das Verhalten des 2,4,6-Trimethylphenylallyläthers-γ-^{14}C bei der thermischen Behandlung	11	326
Flatt R. / J. Bonnet: Sur l'équilibre liquide-vapeur du système ternaire H_3PO_4–NHO_3–H_2O. Les trajectoires de distillation des mélanges composés d'acide phosphorique, d'acide nitrique et d'eau	12	342
Graf P.: Chemische Probleme bei Kernreaktoren	9	258
Grob E. C.: Über die Bildung der Carotinoide bei *Neurospora crassa*	3	86
Gunten H. R. von / D. Ledent: Préparation d'un étalon de ThB (^{212}Pb)	5	146
Henseke G. / H.-J. Binte: Über die Struktur der Osazone	4	103
Hoigné J. / T. Gäumann: Über die Hochfrequenztitration	3	83
Hopff H. / H. R. Schweizer / A. Ghertsos / A. Heer / A. Solarsky: Zur Kenntnis des Triphenylbenzols und seiner Derivate	5	143
Hopff H. / Ch. Ziegler: Über Phenazincarbonsäuren	4	112
Isler O. / W. Guex / H. Lindlar / M. Montavon / R. Rüegg / G. Ryser / G. Saucy / U. Schwieter: Synthesen in der Carotinoidreihe	3	89
Isler O. / M. Montavon: Synthèses dans le domaine des carotinoïdes	1	1
Isler O. / R. Rüegg / L. H. Chopard-dit-Jean / A. Winterstein / O. Wiss: Synthese von Vitamin K_2 und isoprenologer Verbindungen	2	69
Krutzsch J.: Eine neue Methode für die Messung der Dichte von Flüssigkeiten	11	324
Kuhn W. / A. Narten / E. Peterli: Thermodynamischer Nutzeffekt von Präzisions-Destillationskolonnen	5	131
Lutz A. H. / O. Schnider: Schlafmittel aus der Tetrahydro-pyridin- und Piperidin-Reihe	10	291
Martin H.: Chemische Konstitution und Wirkung sulfonsäuregruppenhaltiger Mottenschutzmittel	7	191
Meier J. / G. Schwarzenbach: Die in Lösungen der Vanadinsäure und der Vanadate vorhandenen Ionen	11	328
Minder W.: Chemische Strahlenmessung	1	17
Ochsenbein P.: 200 Jahre Geigy	6	159
Ohloff G.: Partialsynthesen in der Diterpenreihe durch Esterpyrolyse	4	113
Piatti L. / R. Grauer: Fortschritte auf dem Werkstoffgebiet (II)	2	43
Poulaert G.: Etude du rapport U/Th dans une thorite du Kivu (Congo belge) en vue de son utilisation à la préparation d'étalons de thorium pour la spectrométrie gamma	4	116
Protiva M. / E. Adlerová: Heterozyklische Sulfoniumsalze. – Ein neuer Typ hochwirksamer Parasympathikomimetika und Parasympathikolytika	5	145

	Heft Fasc.	Seite Page
Richter R. H. H.: Über die quantitative Bestimmung der Xanthurensäure im Urin	11	328
Rickli E.: Die allgemeine Bedeutung der Dokumentation	6	162
Rohner F.: Zur Anwendung des Röntgen-Diffraktometers für die Bauxitanalyse	10	287
Rüegg R. / W. Guex / M. Montavon / U. Schwieter / G. Saucy / O. Isler: Carotinoide vom Typus des Torularhodins und Apocarotinals	11	327
Saucy G. / R. Marbet / H. Lindlar / O. Isler: Eine neue Synthese von Citral und verwandten Verbindungen	11	326
Schmidlin-Mészáros Jolanda: Erfahrungen mit der Papierchromatographie bei toxikologischen Untersuchungen	9	275
Schoenemann K.: Der Beitrag Deutschlands zum heutigen Stand der chemischen Technik, 1. Teil	11	315
2. Teil	12	351
Schumacher E.: Einfache und empfindliche Vorrichtung zur Leckprüfung von Vakuumapparaturen	8	245
Schumacher E.: Zur Aufbewahrung von Reagenzien und isotopem Wasser in Polyäthylenflaschen	7	215
Schwarzenbach G. / O. Gübeli / H. Züst: Thiokomplexe des Silbers und die Löslichkeit von Silbersulfid	3	84
Schwyzer R.: Synthese von Polypeptid-Wirkstoffen	2	53
Schwyzer R. / B. Riniker / B. Iselin / W. Rittel / H. Kappeler / H. Zuber: Val^5-Hypertensin I und II	3	91
Schwyzer R. / P. Sieber / B. Gorup: Synthese zyklischer Peptide mit der Methode der «aktivierten Ester»	3	90
Scott F. L. / Margaret T. Scott: Nitrogen Systems. Part XIV: The Synthesis of 1-Guanyl-Pyrazolines	5	148
Signer R. / E. Köhli: Eine vielstufige Gegenstromextraktionsapparatur mit einem Durchsatz von mehreren Litern pro Stunde	3	83
Stauffacher D.: Über Voacangarin, ein neues Alkaloid aus *Voacanga africana*	3	88
Steinegger A.: Die Metallurgie der Spaltstoffelemente	9	266
Steiner K. / H. Neukom / H. Deuel: Versuche zur Fraktionierung von Polysacchariden an Anionenaustauschern, 12. Mitteilung über Ionenaustauscher	5	150
Straumanis M. E.: Fehlordnungen im Aufbau kristalliner Stoffe, bestimmt aus Gitterkonstanten und Dichtemessungen	5	136
Tempus P.: Die Isotopenproduktion in Kernreaktoren	9	273
Testa E. / F. Fava: Nachtrag zur Pyridoxin- und Pyridoxaminsynthese	4	117
Wartmann J. / H. Deuel: Organische Derivate des Silicagels	3	82
Wizinger R. / L. Soder: Über Dithiyliummethine	3	79
Zschokke H.: Erfahrungen mit einfachen Hilfsmitteln (Rand-, Schlitz- und Sichtlochkarten)	6	174

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

A

Abraham E.P. B 186
Adams R. B 308
Adlerová E. 145; V 124
Albers H. 255
Albert A. B 366
Allais A. B 222, 223, 367
Altgelt K. M 248; V 296
Ammann H. V 122
Arigoni D. V 331, 332
Auer E. 165

B

Badger G.M. B 366
Baertschi P. 270
Barker H.A. B 154
Barrow M.H. B 38
Batel W. B 309
Batzer H. M 249; V 299
Baumann P. 233
Becker E.A. B 72
Belcher R. B 225
Bethell F. B 95
Beythien A. B 100
Bigeleisen J. B 309
Binte H.-J. 103
Bitter B. V 120
Block R.J. B 226
Böhlen B. V 122
Breitenbach J.W. M 248; V 295
Bresler S.J. B 96
Bretschneider H. B 99
Britt J.J. V 332
Brossi A. 114; V 124
Brügel W. B 97
Brühwiler H. M 248; V 296
Brunisholz G. 180
Brüschweiler C.C. M 249; V 301
Bruyne N.A. De, B 38
Bucher H. V 183
Büchi G. V 282
Büchner F. B 73
Buchschacher P. V 331
Bühler R. V 122
Burr J.G. B 184
Buser W. M 33; V 333

C

Carlioti L. V 332
Calmon C. B 95
Cassidy H.G. B 74
Cerf R. M 248; V 295
Chaudron G. und M. B 226
Chopard-dit-Jean L.H. 69; V 124
Clark R.L. B 126
Clusius K. V 35
Comings E.W. V 36
Conrad Th. M 249; V 301
Cook A.H. B 284
Cramer F. B 226
Crane E.J. B 306
Cruse K. B 126

D

Dahm M. V 299
Dahn H. 362
D'Alelio G.F. M 249; V 301
Data J.B. B 224
Davies L.O. B 97
Dědek V. V 333
Delahay P. B 100
Deuel H. 82, 150; V 120
Devillers P. B 365
Diels K. B 308
Diemair W. B 100
Dolezal R. B 225
Drew T.B. B 337
Dumont E. M 249; V 300
Dünkelberg E.A. M 34
Durrum E.L. B 226
Dutler H. V 332
Duval C. B 365

E

Eberius E. B 309
Ebert A. Wirtschaft 369
Ebnöther A. 84; V 122
Eichler O. B 365
Eirich F.R. B 284
Eistert B. B 38
Eley D.D. B 96
Euler H.v. B 38

F

Fabrni P. 326; V 331
Faith W.L. B 126
Farah A. B 365
Farkas A. B 96
Fava F. 117
Felix K. B 367
Ferles M. V 333
Fermi Laura, B 223
Ferrero A. M 33
Fisch W. M 249; V 301
Fischer E.O. V 35
Flaschenträger B. B 96
Foerst W. B 186
Foster J.F. B 365
Fox S.W. B 365
Frankenburg W.G. B 96
Freier R. B 250
Freiser H. B 338
Fric R. B 98
Fruton J.S. B 366
Funke W. M 249; V 299

G

Garner W.W. B 99, 226
Gäumann T. 83; V 122
Gauthier J.A. B 250, 365
Gaydon A.G. B 98
Ghertsos A. 143; V 122
Gisiger L. V 303
Glafkidès P. B 97
Gorter C.J. B 283
Gorup B. 90; V 124
Graf P. 258
Grauer R. 43; C 294
Greuter F. V 332
Grießbach R. B 36
Grob E.C. 86; V 124
Grunberg E. B 99
Gübeli O. 84; V 122
Guex W. 89, 327; V 124, 332
Gunstone F.D. B 366
Gunten H.R. von, 146
Günthard Hs.H. V 122
Guyer A. B 74; V 122, 333
Guyer A. jr. V 120
Guyer P. V 333

H

Halla F. B 225
Hamann K. M 249; V 299
Hamlin K.E. B 224
Hartung W.H. B 224
Hasler A. V 303
Hatch L.F. B 125
Hausen J. B 99
Hedvall J.A. B 226
Heer A. 143; V 122
Held F. M 248; V 296
Henglein F.A. M 249; V 298
Hennies K. B 74
Henrici-Olivé Gisela, M 248; V 296
Henseke G. 103
Herning F. B 309
Heusler K. V 121
Hinterwaldner R. B 184
Hoberg H. V 301
Hoffmann S. V 303
Hofmann W. M 249; V 301
Högl O. V 304
Hoigné J. 83; V 122
Holleman A.F. B 226
Holzer H. B 367
Hoopes J.W. jr. B 337
Hopff H. 112, 145; B 227; V 122
Horecker B.L. B 367
Houwink R. B 38
Huber R. B 126
Hückel W. 125, 154
Hurd T. B 225

I

Ilschner C. B 224
Iselin B. 91
Isler O. 1, 69, 89, 326, 327; V 124, 332
Isliker H. M 249; V 302
Iwantscheff G. B 227

J

Jaeckel R. B 308
Jeger O. V 331, 332
Jenckel E. M 248; V 295
Jenkins G.L. B 224
Johnstone R.E. B 73
Jost W. B 185, 223

K

Kalvoda J. V 331, 332
Kamen M.D. B 72
Kämmerer H. M 249; V 299
Kappeler H. 91
Karrer W. B 366
Kauzmann W. B 307
Kelley L. B 184
Kern W. M 249; V 298
Keyes D.B. B 126
Kiermayer O. B 99
Kießkalt S. B 309
Kingery W.D. B 309
Kirk R.E. B 224
Kistemaker J. B 309
Kitchener J.A. B 185
Klages F. B 338
Klotz J.M. B 37
Klyne W. B 126, 306
Kneubühl F. V 122
Knobloch H. B 184
Koch H.J. B 283
Koch W. B 224
Köhli E. 83; V 122
Kohlschütter H.W. M 249; V 298
Koller P. M 182
Kolthoff I.M. B 225
Komarewsky V.I. B 96
Kornberg H.L. B 98
Kortüm G. B 37

Krebs H.A. B 98
Kreßman T.R.E. B 95
Krevelen D.W.van, V 119
Kröger C. B 37
Kruif P. de, B 365
Krutzsch J. 324
Kuhn W. 131; V 93, 123, 297
Kunin R. B 338

L

Lacey W.N. B 308
Lang K. B 224
Lauenstein K. B 367
Ledent D. 146
Lederer E. B 367
Lederer E. und M. B 73
Lee H. B 38
Lehnartz E. B 96
Letterer E. B 73
Leuthardt F. B 367
Lewis N. B 225
Lidarik M. M 249; V 299
Lindlar H. 89, 326; V 124, 332
Linser H. B 99
Lipp W. B 38
Loeh L.B. B 307
Loewe Lotte, 362
Lukeš R. V 333
Lüscher E.F. M 249; V 302
Lüssi H. M 248; V 297
Lüthi Max, M 33
Lutz A.H. 291; V 332
Lutz Eleonore, M 248; V 297
Lutz M. V 333
Lynen F. B 367

M

Marbet R. 326; V 332
Mare P.B.D. de la, B 306
Marr E.B. B 306
Martin H. 191
Marxer A. V 121
Mathieu J. B 222, 223, 367
Matsuyama G. B 225
Mayer-Kaupp H. B 309
Mehler A.H. B 224
Meier J. 328; V 333
Meißner H.P. B 100
Meister A. B 98
Mienes K. M 249; V 301
Milner G.W.C. B 37
Minder W. 17; V 333
Moelwyn-Hughes E.A. B 97
Mohler H. V 303
Montavon M. 1, 89, 327; V 124, 332
Monto R. B 95
Morf R. V 94
Morrison G.H. B 338
Mottier M. V 305
Müller E. B 186

N

Naef H. V 332
Narten A. 131
Neubauer R. B 184
Neudert W. V 123
Neukom H. 150
Neville K. B 38
Nier A.O.C. B 309

O

Ochsenbein P. 159; M 247
Ohloff G. 113; V 124
Olivé S. M 248; V 296
Ortmann H. B 127
Othmer D.F. B 224

P

Parkinson D. B 125
Paskell E. B 95
Patat F. M 248; V 295
Patterson A.M. B 306
Penning F.M. B 284
Peterli E. 131
Peters M.S. B 226
Piatti L. 43
Piganiol P. M 248; V 296
Pigman W. B 126
Pincus G. B 185
Planck M. B 366
Poulaert G. 116
Pouyet J. V 302
Protiva M. 145; V 124
Prystaš M. V 333

R

Ramel A. V 123
Rase H.F. B 38
Rath H. M 249; V 302
Rebuck J.W. B 95
Remy H. B 225
Renault H. B 365
Renault J. B 365
Reymond D. B 74
Richarz W. V 333
Richter F. B 226
Richter R.H. 328; V 332
Rickli E. 162
Ried W. V 182
Riehl N. B 127
Rindlisbacher P. B 100
Riniker B. 91
Rios E.G. B 226
Ritschard W. M 249; V 302
Rittel W. 91
Rochow G. B 225
Röck H. B 284
Rohde H. B 224
Rohner F. 287
Rollwagen W. B 309
Römpp H. B 306
Röpke H. V 123
Rothen A. V 331
Roulet F. B 73
Roulet M. V 304
Rüegg R. 69, 89, 327; V 124, 332
Ruf F. V 71, 305
Ryser G. 89; V 124

S

Sadron Ch. M 249; V 302
Saemann R. V 120
Sagarin E. B 125
Sage B.H. B 308
Saucy G. 89, 326, 327; V 124, 332
Schaumann O. B 365
Schlenck W. B 367
Schmid H. 326; V 249, 331
Schmidlin-Mészáros Jolanda, 275
Schmidt R. B 186
Schnetzer H.L. V 303
Schnider O. 114, 291; V 124, 332
Schnitzer R.J. B 99
Schoch W. V 304
Schoenemann K. 315, 351
Schramm W. B 97
Schulz G.V. V 296
Schulz R.C. M 249; V 300
Schumacher E. 215, 245
Schwab G.-M. B 126
Schwarzenbach G. 84, 328; V 122, 333
Schweizer H.R. 143; V 122
Schwieter U. 89, 327; V 124, 332
Schwyzer R. 53, 90, 91; V 124
Scott F.L. 148
Scott Margaret T. 148
Seligson D. B 307
Shemin D. B 308
Shoppee C.W. B 366
Sieber P. 90; V 124
Signer R. 83; V 122
Simmonds S. B 366
Smits L.J. B 283
Soder L. 79
Solarsky A. 143; V 122
Späth W. B 223
Stackelberg M. von, B 38
Stauffacher D. 88; V 124
Steinegger A. 266
Steiner K. 150
Stenger V.A. B 225
Stoeckhert K. B 307
Straumanis M.E. 136
Štrouf O. V 333
Strunz H. B 251
Sydler J.-P. B 99

T

Tempus P. 273
Testa E. 117
Thomas D. V 333
Thomas P. B 74
Thring M.W. B 73

U

Ueberwasser H. V 121
Ulich H. B 185
Urech P. V 304
Utzinger E. V 332

V

Vandermeerssche G. V 122
Vogel H. B 184
Vögeli H. V 305
Volk W. B 367
Voß H. B 186

W

Waldschmidt-Leitz E. B 284
Walling Ch. B 308
Walters D.H. V 123
Wartmann J. 82; V 120
Webber R.B. B 126
Weber H.C. B 100
Wehrli A. V 122
Weinberg K. V 332
Weiß H.U. V 304
Weißberger A. B 74
Wenning H. M 248; V 296
Wentzel A.L. B 223
Wettstein A. V 121
Wever F. B 224
Widmer G. M 249; V 300
Wieland O. B 367
Wieland P. V 121
Willi A.V. V 123
Winnacker K. B 74
Winterstein A. 69; V 124
Wirth H. M 249; V 298
Wiß O. 69; V 124
Witte L. de, V 333
Wittenberger W. B 73
Wizinger R. 79; V 120
Wolf K.L. B 185
Wolff J.P. B 365
Wolstenholme G.E.W. B 36
Würsch J. 114; V 124
Wyckoff R.W.G. B 37, 184

Y

Yoe J.H. B 283

Z

Zatsko K. V 124
Zeise H. B 96
Ziegler Ch. 112; V 122
Ziegler K. V 301
Zimmermann M. B 38
Zollinger H. V 120
Zschokke H. 174
Zuber H. 91
Züst H. 84; V 122
Zweig G. B 226

Sachverzeichnis / Table des matières

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

Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

A

Abstracts of the Literature on Semiconducting and Luminescent Materials and Their Applications, Vol. III, B 95

Abwasserbiologischer Herbstkurs, München 1958, N 118

– Einführungskurs 1959, München, N 331

Abwasserfachleute, Verband Schweizerischer –, V 221

Abwasserreinigung; Internationale Fachtagung und Fachausstellung über Wasser- und –, Basel 1958, C 92; N 32

Acetylenverbindungen, Über die Reaktion von Chinonen mit –, V 182

Achema, Frankfurt am Main 1958, N 153

– Ausstellungstagung, Presseberichte, B 367

– Jahrbuch 1956/58 und Europäischer Katalog des Chemischen Apparatewesens, B 99

– Vortragungstagung, Referate der Vorträge, B 367

acide desoxyribonucléique en solution étendue, Recherche sur les caractères des particules d'–, M 249; V 302

Acids, An Introduction to the Chemistry of Fats and Fatty –, B 366

Acides aminés sur «plaque» d'alumine, Chromatographie des –, V 305

Adhäsion; Klebetechnik, Die – in Theorie und Praxis, B 38

Adler M. N 118

Adreßbuch Deutscher Chemiker 1956/57, B 74

Adsorptionssysteme, Neue Wege zur Charakterisierung dynamischer –, V 122

Adsorptionstheorems, Analyse des Gibbsschen –, V 333

Advances in Catalysis and Related Subjets, Vol. IX, B 96

Advances in Chemical Engineering, Vol. II, B 337

Aebi H. C 92

air, Pollution des eaux et de l'–, B 73

Akademie für Ingenieurwissenschaften, Königlich Schwedische –, C 30

«Aktivierten Ester», Synthese zyklischer Peptide mit der Methode der –, 90; V 124

Albers H. M 153, 247

Alcohols, Higher Oxo –, B 125

D,L-Aldosteron, Eine neue Totalsynthese von –, V 121

Alkaloid; Über Voacangarin, ein neues – aus *Voacanga africana*, 88; V 124

Allemann K. C 70

Allylverbindungen, Reaktionen von –, V 249

Alumine, Chromatographie des acides aminés sur «plaque» d'–, V 305

Aminen, Reaktion von Cyanurchlorid mit –, V 120

Aminierung von Methanol, Katalytische –, V 333

Amino Acids, Biochemistry of the –, B 98

Ammann A. V 337

analyse bromatologique ; Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'–, 5e série, B 250; 6e série, B 365

Analyse, Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spuren-–, B 227

Analyse des Gibbsschen Adsorptionstheorems, V 333

Analyse nichtmetallischer Stoffe, Spektralchemische –, V 184

Analyse, Zur Anwendung des Röntgen-Diffraktometers für die Bauxit-–, 287

Analysen, Photometrische Metall- und Wasser-–, B 38

Analysenmethoden, Untersuchungen zur Ausarbeitung und Verbesserung von polarographischen –, B 38

Analysis, Instrumental –, B 100

Analysis, Trace –, B 283

Analysis, Volumetric –, Vol. III, Titration Methods: Oxydation-Reducting Reactions, B 225

Analytical Chemistry, Solvent-Extraction in –, B 338

analytische Probleme, Über gegenwärtig in der Seifenindustrie aktuelle –, V 304

analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für –, V 71, 303

Anekdoten, Chemiker-–, B 99

Anionenaustauschern, Versuche zur Fraktionierung von Polysacchariden an –, 150

Anker L. C 363

Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis, Band I: Chemische Spektralanalyse, B 309

Anorganische Chemie, 1. Teil des Lehrbuchs der Chemie, B 154

Anorganische Chemie in einfacher Darstellung; Grundlagen der Chemie, –, B 74

anorganischen Chemie, Lehrbuch der –, Band I, B 225

Antibiotics, Biochemistry of Some Peptid and Steroid –, B 186

Apocarotinals, Carotinoide vom Typus des Torularhodins und –, 327; V 332

Apparatur zur Bestrahlung organischer Stoffe mit Elektronen, Eine einfache –, M 248; V 296

Applications industrielles de l'Azote aux Etats-Unis, B 225

Applied Chemistry, Reports on the Progress of –, Vol. XLI, B 125

Applied Statistics for Engineers, B 367

Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse, Schweizerische –, V 184

Arbeitsunfällen, 2. Weltkongreß über die Verhütung von –, Brüssel 1958, N 118

Architekten und Techniker; Schweizerisches Register der Ingenieure, Architekten und Techniker, V 365

Aromaten-Metall-Komplexe, Ergebnisse und Probleme der –, V 35

aromatischer Heterozyklen, Nukleophile Substitution – in unpolaren Lösungsmitteln, V 120

aromatischer Vinylester, Über Vernetzungsvorgänge bei der Polymerisation –, M 248; V 297

Arzneimittelkommission, Eidgenössische –, C 152; Wirtschaft 370

Arzneistoffen, Sachverständigen-Ausschuß für die Begutachtung internationaler abgekürzter Sachbezeichnungen von –, C 363

Asa foetida, Sui composti terpenici dell'–, V 332

Ascorbinsäure, Über die Reaktion von – mit salpetriger Säure, V 124

Atom, Mein Mann und das –, B 223

Atomabkommen, Schweizerisch-kanadisches –, C 118

Atomenergie, Delegierter für Fragen der –, C 329

Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für –, C 363

Atomenergiebehörde, Internationale –, C 31

Atomenergiekurse für Industrieführer; Europäische –, Athen / Garmisch-Partenkirchen / Madrid 1958, N 118

Atomenergiematerial für Friedenszwecke, C 181

Atomforschung, C 330

Atomforschungsabkommen mit Norwegen, C 220

Atomic Energy; Second International Conference on –, Genf 1958, C 294; N 247

Atomkonferenz, Genf 1958, C 294; N 247

Atomwissenschaften, Kommission für –, C 92

Atomzeitalter, Laiengedanken vor dem –, V 333

Aufbewahrung von Reagenzien und isotopem Wasser in Polyäthylenflaschen, Zur –, 215

Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe, B 284
Ausstellung für Automatik, Laboratoriums- und Meßtechnik; Internationale –, Basel 1959, M 34
Austauschadsorption in Theorie und Praxis, B 36
Automatik, Laboratoriums- und Meßtechnik; Internationale Ausstellung für –, Basel 1959, M 34
Azidbildung, Untersuchung der – aus Distickstoffoxyd und Metallamiden mit ^{15}N, V 120
Azote, Applications industrielles de l'– aux Etats-Unis, B 225

B

Bacterial Fermentations, B 154
Baer J.G. C 92
Baertschi P. M 153, 247
Barrell E.C. C 330
Basenkatalyse, Untersuchungen zum Chemismus der –, C 329
Basler Chemische Gesellschaft, C 294; N 31, 70, 93, 118, 153, 181, 295, 330; V 93, 94, 249, 282
Baumann P. N 31
Baumgartner E. V 221
Bauxitanalyse, Zur Anwendung des Röntgen-Diffraktometers für die –, 287
Beadle G.W. C 329
Benoist-Preis, Marcel-–, C 30, 363
Benzols, Zur Kenntnis des Triphenyl-– und seiner Derivate, 143; V 122
γ-Benzyl-L-glutaminsäure-N-carboxyanhydrid, Papierchromatographische Studien bei der Polymerisation von –, M 249; V 302
Bergmann L. N 330
Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rheinwassers, Nr. 2, B 308
Berichte aus Betrieb und Forschung der Ruhrgas-Aktiengesellschaft, Gesammelte –, Nr. 7, B 309
Berner Chemiestudierende, Ehemalige –, C 181
Berner Chemische Gesellschaft, C 70; N 31, 70, 118, 153, 181, 295, 330
Bersinger, C 281
Bertele L. C 363
Bertschinger J.P. C 363
Bestrahlung organischer Stoffe mit Elektronen, Eine einfache Apparatur zur –, M 248; V 296
Bieler A. C 294
Bieri R. C 330
Billeter, C 152
Bing-Preis, Robert-–, C 117
Binkert E. C 281
Biochemical Preparations, Vol. 5, B 308
Biochemical Reactions, Some Principles of Energetics in –, B 37
Biochemie, Chemie und – der Reduktone und Reduktonate, B 38
Biochemie der Ernährung, Band I der Beiträge zur Ernährungswissenschaft, B 224
Biochemische Vereinigung Bern, N 31
Biochemistry, Ciba Lectures in Microbial –, B 154
Biochemistry, General –, B 366
Biochemistry, Ion Exchangers in Organic and –, B 95
Biochemistry of Some Peptide and Steroid Antibiotics, B 186
Biochemistry of the Amino Acids, B 98
Biochimie, Techniques de –, B 74
biologische Laboratorien, Chemische und –, B 97
Biology, Isotopic Tracers in –, B 72
Biology of Purines, The Chemistry and –, B 36
Biology of Yeasts, The Chemistry and –, B 284
Biosynthese des Rosenonolactons, Zur –, V 332
Bjerrum N. C 364
Bloch A. C 118
Blutgerinnungsfaktoren, Beziehungen zwischen Struktur und biologischer Wirkung bei –, M 249; V 302
Boden; Unser –, unsere Nahrung, V 303
Bodmer M. V 333, 334
Boettcher A. C 220
Bommer M. C 330
Book of *p*H, The –, B 126
Braun R. V 221
British Chemical Society, C 220
bromatologique; Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse –, 5e série, B 250; 6e série, B 365
Brun E. C 92
Brunisholz G. N 181
Bücherbesprechungen, B 36, 72, 95, 125, 154, 184, 222, 250, 283, 306, 337, 365
Bücher, Weitere eingegangene –, B 39, 74, 100, 127, 186, 227, 251, 285, 309, 338, 367
Bücherrezensenten:
Abrecht H. 224, 225
Aebi H. 37, 73, 96, 126, 224, 307, 308
Ammann H. 97, 184, 186, 306
Bieler A. 38, 73, 74, 96, 99, 100, 125, 126, 224, 225, 226, 251, 307, 309, 337, 338, 367
Borth R. 97
Brandenberger H. 73
Brenner M. 36, 98, 225
Brochon R. 250, 365
Bürer Th. 97
Bürgin A. 250
Busch G. 95
Buser W. 186, 223, 365
Chardonnens H. 222, 223, 367
Dahn H. 38, 72, 184, 306
Deuel H. 36
Eschmann H. 73, 97, 100
Feitknecht W. 99
Freudiger K. 225, 250
Giovannini E. 96, 307
Grob E.C. 99, 127, 284, 338, 366, 367
Grün F. 185, 223
Gübeli O. 37, 38, 308
Günthard Hs.H. 98, 283
Hallauer C. 99
Heilbronner E. 96
Herzog R. 125
Hess H. 74
Hopff H. 100, 125, 284, 307
Huber K. 37, 38, 126, 185, 306, 309
Hügli F. 308
Hüsler W.A. 154
Ibl N. 97, 100, 185
Isliker H. 365
Jenny W. 227
Kock D. 184
Koller P. 38
Marxer A. 224
Mercier A. 366
Minder W. 96
Müller A. 284
Müller J. 72
Münzel K. 185
Nitschmann H. 95, 284
Nowacki W. 37, 186, 251
Posternak Th. 74
Rohner F. 309
Schaltegger H. 366
Schindler O. 125, 184, 226
Schindler P. 74, 154, 225, 226
Schopfer W.H. 98
Schumacher E. 308, 309, 338
Schürch A. 100
Schwyzer R. 186
Siegwart Y. 186
Stamm O.A. 186
Steinegger E. 365
Tamm Ch. 126, 185
Thüler O. 127
Undritz E. 95
Urech P. 225, 227, 283
Weber R. 38, 284
Weder G. 226
Wettstein F. 185
Wunderly Ch. 226, 307
Zollinger H. 74, 308
Zschokke H. 223
Büchi G. N 181
Buerger M.J. C 363
Bukowiecki A. N 182
Bunton C.A. N 295
Bürgin A. C 118
Butenandt A. N 330

C

Caflisch A. C 330
Cahiers de synthèse organique, méthodes et tableaux d'application, vol. I, II et III, cahiers 1–8, B 223; vol. IV, cahiers 9–11, B 367

CAMPICHE S. C 330
Carbohydrates, The –, B 126
Carbonsäuren, Über Phenazin-–, 112; V 122
caroténoïdes, Synthèses dans le domaine des –, 1
Carotingehalt, «Harmonische» Düngung und – in grünen Pflanzen, V 303
Carotinoide, Über die Bildung der – bei *Neurospora crassa*, 86; V 124
Carotinoide vom Typus des Torularhodins und Apocarotinals, 327; V 332
Carotinoidreihe, Synthesen in der –, 89; V 124
Catalysis, Advances in – and Related Subjects, Vol. IX, B 96
Cellulosefasern, Chemische und strukturelle Organisation natürlicher –, V 183
Cellulosefasern, Die chemische Modifizierung von Protein- und –, M 249; V 302
Ceramic Fabrication Processes, B 309
CERN, Genf, C 220; V 334
CHARDONNENS L. C 30, 70, 92
Chemical and Petroleum Engineering Exhibition, London 1958, N 71, 93
Chemical Engineering; Advances in –, Vol. II, B 337
Chemical Engineering; Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in –, B 73
Chemical Engineers, Plant Design and Economics for –, B 226
Chemical Engineers, Thermodynamics for –, B 100
Chemical Technology, Encyclopedia of –, B 224
Chemicals, Industrial –, B 126
Chemie der Eiweißkörper, B 284
Chemie der Grenzflächen, Physik und –, 1. Band, B 185
Chemie für Berufe des Metallgewerbes, Gewerbliche –, B 100
Chemie, Grundlagen der –, B 74
Chemie; XVII. Internationaler Kongreß für reine und angewandte –, München 1959, N 282; V 337
Chemie, Medizin und –, Band V, B 250
Chemie, Physiologische –, Band 2: Der Stoffwechsel, 2. Teil, Bandteil b, B 96
Chemie, Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte –, V 71, 303
Chemie, Schweizerisches Komitee für –, V 337
Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate, B 38
Chemie und Pharmakologie der Metaphosphate, Bemerkungen zur –, V 305
Chemie und Stoffwechsel der Kohlenhydrate, Neuere Ergebnisse aus –, B 367
Chemie und Technik der Vitamine, 2. Band, B 184
Chemie-Dissertationen, 217
Chemie-Ingenieur-Wesen; 17. Veranstaltung der Europäischen Föderation für –, London 1958, N 71, 93
Chemie-Ingenieur-Wesen; Jahresbericht 1956, N 118
Chemie-Lexikon, Bände I und II, B 306
Chemiestudierender der ETH, Vereinigung Ehemaliger –, C 294; V 222, 337
Chemiker, Adreßbuch Deutscher – 1956/57, B 74
Chemiker-Anekdoten, B 99
Chemiker-Verband, siehe Schweizerischer Chemiker-Verband
Chemische Gesellschaft, Schweizerische – C 294; N 31, 364; V 119, 331
Chemische Gesellschaft Zürich, C 329; N 31, 118, 153, 181, 220, 295, 330; V 35
chemische Industrie, Schweizerische –, Wirtschaft 39, 75, 101, 128, 154, 187, 228, 251, 285, 310, 339, 368
Chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für –, V 333; Wirtschaft 369
Chemische Konstitution und Wirkung sulfonsäuregruppenhaltiger Mottenschutzmittel, 191
Chemische Laboratoriumstechnik, B 73
Chemische Probleme bei Kernreaktoren, 258; M 247
Chemische Spaltstoffaufarbeitung, 270; M 247
Chemische Strahlenmessung, 17
Chemische und biologische Laboratorien, B 97
Chemische und technologische Aspekte der ^{15}N-Chemie, V 35
chemischen Technik, Der Beitrag Deutschlands zum heutigen Stand der –, 315, 351
chemischer Umsetzungen, Wissenschaftliche Grundlagen für die technische Durchführung –, B 74
chemisch-technologisches Problem, Selektivität als –, V 119
Chemisorption, B 99
Chemistry, A Guide to the Literatur of –, B 306
Chemistry and Biology of Purines, The –, B 36
Chemistry and Biology of Yeasts, The –, B 284
Chemistry of Fats and Fatty Acids, An Introduction to the –, B 366
Chemistry of Organic Medicinal Products, The –, B 224
Chemistry of Organometallic Compounds, The –, B 225
Chemistry of the Steroids, The –, B 126
Chemistry, Physical –, B 97
Chemistry, Technique of Organic –, Vol. II, B 74
CHERBULIEZ E. C 92; V 119
Chimia, C 70; Redaktionskommission, C 30
chimie analytique pure et appliquée; Mises au point de – et d'analyse bromatologique, 5e série, B 250; 6e série, B 365
Chimie, Comité Suisse de la –, V 337
Chimie Industrielle; XXXe Congrès International de –, Lüttich 1958, N 118
Chimie photographique, B 97
Chinonen, Über die Reaktion von – mit Acetylenverbindungen, V 182
CHOISY E. C 364
Chromatographie des acides aminés sur «plaque» d'alumine, V 305
chromatographie sur échangeurs d'ions, Procédé pour le contrôle du *p*H lors de la séparation des terres rares par –, 180
Chromatography, B 73
Chromatography, Fundamentals of –, B 74
Chronik, C 30, 70, 91, 117, 151, 180, 219, 281, 294, 329, 363
Ciba AG, Basel, C 330; V 331; Mitteilungen 42, 102, 130, 232, 254, 313, 314, 374
Ciba Lectures in Microbial Biochemistry, B 154
Ciba-Stiftung für englische Studenten, C 330
Citral, Eine neue Synthese von – und verwandten Verbindungen, 326; V 332
Clinical Chemistry, Standard Methods of –, Vol. II, B 307
CLUSIUS K. N 31; V 120
COLE STERLING, C 31
Colloquium Spectroscopicum Internationale; VII^{um} –, Lüttich 1958, N 93
Comité Suisse de la Chimie, V 337
XXXIe Congrès International de Chimie Industrielle, Lüttich 1958, N 118
copolymérisation, Remarques sur la –, M 248; V 296
CORI C. F. C 181
Corrigendum, 180; B 127
Corrosion Control, Prevention, Engineering and Research; The Journal of –, M 118
Cosmetics, Science and Technology, B 125
CRAM D. J. N 153
Crystal Structures, Chapters XI + XII, B 37; Supplement III: Loose Leaves with Binders, B 184
Current Trends in Heterocyclic Chemistry, B 366
Curta-Rechenmaschine der Contina AG, Vaduz, Mitteilungen 342
Cyanurchlorid mit Aminen, Reaktion von –, V 120
Cyclanonen, Mikrowellenspektren von niedrigen –, V 122

D

DAHN H. V 124
Dampf, Hochdruck-Heiß-–, B 225
Dampfdruckunterschiede isotoper Elemente und Verbindungen, Messungen der –, V 120
Data-Processing-Anlage, Zürich, C 181
DÄTWYLER A. C 92, 330
DCI-Ausschuß, C 363
Decarboxylierung von substituierten Salicylsäuren, Allgemeine Säurekatalyse bei der –, V 123

Dechema-Erfahrungsaustausch: Wägen, Laboratoriumstechnik, N 220
– Monographien, Band 29, B 251
– Tätigkeitsberichte 1957, N 153
Delaby R. C 220
Demole V. C 30
Demoll R. N 118, 331
Derivate des Silicagels, Organische –, 82; V 120
Destillationskolonnen, Thermodynamischer Nutzeffekt von Präzisions-–, 131
Deutsche Akademie der Naturforscher, C 220
Deutscher Chemiker, Adreßbuch – 1956/57, B 74
Deutschlands, Der Beitrag – zum heutigen Stand der chemischen Technik, 315, 351
Diamagnétisme et Paramagnétisme, Relaxation Paramagnétique, B 283
21-Diazo-20-keto-5α-pregnans, Neue Umsetzungen des –, V 332
Dichte von Flüssigkeiten, Eine neue Methode für die Messung von –, 324
Diels-Alder-Reaktion an ungesättigten Polyestern, M 249; V 299
Diffraktometers, Zur Anwendung des Röntgen-– für die Bauxitanalyse, 287
Diffusion, 1. Band der Fortschritte der physikalischen Chemie, B 223
Diglykolsäure-bis-(2,4,6-trijod-3-carboxyanilids) und seiner Salze, Über das physikalisch-chemische Verhalten des –, V 123
2,6-Dihydroxymethyl-4-methylphenol, Über einen zyklischen Tetrahydroxy-tetradibenzyläther aus –, M 249; V 299
Dissertationen, Chemie-–, 217
Dissertationen der Eidgenössischen Technischen Hochschule 1947 bis 1956, Die –, B 99
Dissoziationsgleichgewichte bei Makroglobulinen, M 249; V 302
Distickstoffoxyd, Untersuchung der Azidbildung aus – und Metallamiden mit ^{15}N, V 120
Diterpenreihe, Partialsynthese in der – durch Esterpyrolyse, 113; V 124
Dithiyliummethine, Über –, 79; V 120
Dithizon, Das – und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse, B 227
Divinylbenzol, Die Polymerisation von – mit heterogenen Katalysatoren, M 249; V 301
Dokumentation, Die allgemeine Bedeutung der –, 162
Dokumentation in der Chemie, 162
Dokumentation in der chemischen Industrie 165
Dörig J. A. C 152
Dow Chemical International Limited, N 71
Dreiding A. N 330; V 119
Drucken bis 2000 at, Kohlenoxydhydrierungen bei –, V 333
Drug Resistance of Microorganisms, B 99
Drying; 2nd International Symposium on Freezing and –, London 1958, N 93
Du Bois Laboratories, Gaston-–, C 220
Düngung als pflanzenphysiologisches und hygienisches Problem, Die –, V 303
Düngung, «Harmonische» – und Carotingehalt in grünen Pflanzen, V 303
Dunnitz J. D. V 124
dynamischer Adsorptionssysteme, Neue Wege zur Charakterisierung –, V 122

E

eaux, Pollution des – et de l'air, B 73
échangeurs d'ions, Procédé pour le contrôle du *p*H lors de la séparation des terres rares par chromatographie sur –, 180
Ecole Polytechnique Lausanne, N 31
Egger L. C 363
Egloff H. C. M 182; V 94, 365
Ehemalige Berner Chemiestudierende, C 181
Ehemaliger Chemiestudierender der ETH, Vereinigung –, C 294; V 222, 337
Eichler M. C 329
Eidgenössische Arzneimittelkommission, C 152; Wirtschaft 370
Eidgenössische Materialprüfungsanstalt, C 117
Eidgenössische Technische Hochschule, C 70, 117, 180, 181, 219, 220, 294, 363; N 31, 70, 93, 153, 181, 220, 222, 247, 330; V 36, 124, 337
Abteilung für Chemie der ETH im Studienjahr 1956/57, Die –, V 124
Die Dissertationen der Eidgenössischen Technischen Hochschule 1947 bis 1956, B 99
Gnehm-Stiftung, Robert-–, V 36
Photographisches Kolloquium, N 31, 70, 153, 181, 220, 330, 364
Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender der ETH, C 294; V 222, 337
Einführung in die Ultrarotspektroskopie, B 97
Einstein A. C 70, 118
Eiweißkörper, Chemie der –, B 284
Electrification, Static –, B 307
Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Proceedings of the Seventh Meeting of the International Committee of –, B 185
Electroanalytical Processes, The Principles and Applications of Polarography and Other –, B 37
Elektrische Gasentladung, B 284
Elektrochemie, Lehrbuch der –, B 37
Elektronen, Eine einfache Apparatur zur Bestrahlung organischer Stoffe mit – und Einwirkung (Polymerisation) mittelschneller – auf flüssige Kohlenwasserstoffe, M 248; V 296
Elektronendiffraktograph und Kerninduktionsspektrograph der Firma Trüb, Täuber, Zürich, Mitteilungen 190
Elektronengasmodell organischer Farbstoffe, Eindimensionales und zweidimensionales –, V 93
Ellenberg H. C 219
Emblik E. V 221
Emetin-Reihe, Syntheseversuche in der –, 2. Mitteilung, 114; V 124
Emulsion mit Molekülkolloiden, Zur Kolloidchemie der Perlpolymerisation in zweiphasiger –, M 248; V 296
Emulsion Polymerisation of Vinyl Acetate, Mechanism of –, V 248
Encyclopedia of Chemical Technology, B 224
Encyklopädie, Ullmanns – der technischen Chemie, 9. Band: Isocyanate bis Kohlenstoff, B 186
Endtinger F. V 120
Energetics, Some Principles of – in Biochemical Reactions, B 37
Energie, Quantitatives über die Verwandlung von chemischer in mechanische – durch hochpolymere kontraktile Systeme, M 248; V 297
Energy Transformations in Living Matter, B 98
Engeler A. C 182
Engineering; Advances in Chemical –, Vol. II, B 337
Engineering; Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in Chemical –, B 73
Engineering, Project – of Process Plants, B 38
Engineers, Applied Statistics of –, B 367
Engineers, Plant Design and Economics for Chemical –, B 226
entreposage, Quelques aspects juridiques de l'–, V 221
enzymatiques, Réactions – à travers de minces membranes, V 331
Enzyme in der Lebensmittelindustrie, Die Bedeutung der –, V 303
Enzymology, Introduction to –, B 224
Epoxyharzen, Chemischer Aufbau von gehärteten –, M 249; V 301
Epoxy Resins, B 38
Epprecht W. C 117
Erdölkongreß; V. Welt-–, New York 1958, N 247
Ernährung, Biochemie der –, Band I der Beiträge zur Ernährungswissenschaft, B 224
Eschenmoser A. C 294
Ester, Synthese zyklischer Peptide mit der Methode der «aktivierten –», 90; V 124
Esterpyrolyse, Partialsynthesen in der Diterpenreihe durch –, 113; V 124
étalon de ThB (^{212}Pb), Préparation d'–, 146
étalons de thorium, Etude du rapport U/Th dans une thorite du Kivu (Congo belge) en vue de son utilisation à la préparation d'– pour la spectrométrie gamma, 116
Ettlinger L. C 70

Etude du rapport U/Th dans une thorite du Kivu (Congo belge) en vue de son utilisation à la préparation d'étalons de thorium pour la spectrométrie gamma, 116
Eurochemic, C 31
Europäische Agentur für Kernenergie, C 31
Europäische Atomenergiekurse für Industrieführer, Athen/Garmisch-Partenkirchen/Madrid 1958, N 118
Europäische Freihandelszone, Wirtschaft 371
Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen; 17. Veranstaltung der –, London 1958, N 71, 93
– Jahresbericht 1956, N 118
experimentellen Pharmakologie, Handbuch der –, 12. Band, B 365
Extraction, Solvent-– in Analytical Chemistry, B 338
Extraktionsapparatur, Eine vielstufige Gegenstrom-– mit einem Durchsatz von mehreren Litern pro Stunde, 83; V 122
Extraktstoffe des Kaffees, Über einige nichtflüchtige –, V 304

F

Fachleuten der Kerntechnik, Schweizerische Gesellschaft von –, C 330
Fachmesse der Industrie-Kunststoffe; Internationale –, Düsseldorf 1959, N 247
Faraday-Medaille, C 220
Farbenchemie, Farbenchemisches Kolloquium des Instituts für –, Basel, V 182, 183
Farbstoffe, Eindimensionales und zweidimensionales Elektronengasmodell organischer –, V 93
Farbstoffe, Künstliche organische –, Bände I und II, B 227
Farbstoffe und Musterkarten, Neue –, 42, 102, 130, 232, 254, 313, 342, 374
Farbtöne; Brillante –, licht- und waschecht, der Firma Ciba für die Frühjahrs- und Sommermode 1959, Mitteilungen 314
Fats and Fatty Acids, An Introduction to the Chemistry of –, B 366
Favarger P. N 31
Fédération Internationale des Cadres de la Chimie et des Industries Annexes, V 221
Fehlordnungen im Aufbau kristalliner Stoffe, bestimmt aus Gitterkonstanten und Dichtemessungen, 136
Feitknecht W. M 182; V 119
Feldtheorie, Einheitliche –, C 118
Fermentations, Bacterial –, B 154
Fermi-Preis 1957, C 92
Ferrero A. M 71
Ferrocen, V 35
Fettwissenschaft, Einheitsmethoden der Deutschen Gesellschaft für –, 6. Lfg., B 226
Filtrationsverfahren, Über ein neues –, V 120
Finkelnburg W. N 220
Finsler H. N 364
Fischer R. C 152
Fischer-Lösung, Wasserbestimmung mit Karl-–, B 309
Flames, The Spectroscopy of –, B 98
Fleisch, Technische und biologische Probleme beim Kühlen und Gefrieren von –, V 221
Flüssigkeiten, Eine neue Methode für die Messung der Dichte von –, 324
Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen; 17. Veranstaltung der Europäischen –, London 1958, N 71, 93
– Jahresbericht 1956, N 118
Förderwesen; Internationale Ausstellung für das –, London 1958, N 118
Forschung, Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen–, C 92, 220
Förster Th. N 181
Fortschritte auf dem Werkstoffgebiet II, 43
Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 1, B 223; Band 2, B 284
Fraktionierung von Polysacchariden an Anionenaustauschern, Versuche zur –, 150
Frank I.M. C 329
Frank V.S. M 248
Free Radicals in Solution, B 308
Freezing and Drying; 2nd International Symposium on –, London 1958, N 93
Freihandelszone, Europäische –, Wirtschaft 371
Frey J.R. C 152
Frey K. M 248
Frey-Wyssling A. C 363
Fricke R. C 31
Frischhaltung von Lebensmitteln in Kühlräumen, V 221
Fritz-Niggli Hedi, C 363
Froid, Institut International du –, N 220
Fundamentals of Chromatography, B 74

G

Gajewski H. N 70
Gallinger F. C 152
Gases at High Pressure, Behavior of –, V 36
Gasentladung, Elektrische –, B 284
Gefrierlagerung von Lebensmitteln, Aktuelle technische Probleme bei der Kühl- und –, V 221
Gegenstromextraktionsapparatur, Eine vielstufige – mit einem Durchsatz von mehreren Litern pro Stunde, 83; V 122
Geigy, 200 Jahre –, 159; C 180, 181
Geigy Festival Concerto, C 181
Geigy-Kolloquium, C 181
Gelatine, Beitrag zum Kristallwachstum von Silberbromid in Gegenwart von –, V 122
Gelatine-, Haut- und Knochenleim; Herstellung von –, B 184
Gemeinsamer Markt und Europäische Freihandelszone, Wirtschaft 371
Gemengereaktionen und Glasschmelze, B 37
General Biochemistry, B 366
Georgi F. C 117
Gerber, C 281
Gerber A. V 222
Gesammelte Berichte aus Betrieb und Forschung der Ruhrgas-Aktiengesellschaft, Nr. 7, B 309
Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Schweizerische –, V 71, 303
Gesellschaft für Chemische Industrie, Schweizerische –, V 333; Wirtschaft 369
Gesellschaft für Radiologie und Nuklearmedizin, Schweizerische –, C 220
Gesellschaft von Fachleuten der Kerntechnik, Schweizerische –, C 330
Gessner H. C 117
Gewässerschutz, C 92
Gewerbliche Chemie für Berufe des Metallgewerbes, B 100
Gfeller O. C 281
Gibbsschen Adsorptionstheorems, Analyse des –, V 333
Gigon A. C 117
Giovannini E. V 119
Gitterkonstanten und Dichtemessungen; Fehlordnungen im Aufbau kristalliner Stoffe, bestimmt aus –, 136
Glaserzeugung, Die Rohstoffe zur –, B 186
Glasschmelze, Gemengereaktionen und –, B 37
Gmür H. C 152
Graf P. M 153, 247
Grassmann P. V 221
Grenzflächen, Physik und Chemie der –, 1. Band, B 185
Grob C.A. C 294
Grob E.C. C 70
Grundlagen der Chemie; Anorganische Chemie in einfacher Darstellung, B 74
Grundlagen der organischen Chemie, Theoretische –, 2. Band, B 125
1-Guanyl-Pyrazolines; Nitrogen Systems, Part XIV: The Synthesis of –, 148
Gubser H. M 364
Guide to the Literature of Chemistry, A –, B 306
Gut R. C 329
Guyer A. V 119, 222
Gysel H. M 364
Gysin C.F. C 181

H

Haenny Ch. C 92
Hahnloser H.R. C 220
Haller P. de, C 92
Handbuch der allgemeinen Pathologie, Band 4: Der Stoffwechsel, B 73
Handbuch der experimentellen Pharmakologie, 12. Band, B 365
Handbuch der Katalyse, Band V: Heterogene Katalyse, B 126

Handel, Mitteilungen aus Industrie und –, 42, 102, 130, 190, 232, 254, 313, 342, 374
Handling Exhibition; Mechanical – and Materials Handling Convention, London 1958, N 118
HARDEGGER E. C 329; N 181, 220
Harvey Lectures, The –, Series 52, B 307
Haut- und Knochenleim; Herstellung von Gelatine-, –, B 184
HEBERLEIN R. V. C 70
Hefeproteins, Die Charakterisierung des – mit Hilfe der Papierchromatographie, V 305
HEGEMANN, V 184
HEGGLIN R. C 152
HEILBRONNER E. N 330
Heilmittel, Interkantonale Kontrollstelle für –, C 181
HEISENBERG W. C 118, 295
HELD F. C 117
HELLMANN H. N 330
HERRMANN K. N 32
Herstellung von Gelatine-, Haut- und Knochenleim, B 184
Heterocyclic Chemistry, Currend Trends in –, B 366
Heterozyklen, Nukleophile Substitution aromatischer – in unpolaren Lösungsmitteln, V 120
Heterozyklische Sulfoniumsalze, 145; V 124
High Pressure, Behavior of Gases at –, V 36
Higher Oxo Alcohols, B 125
Histochemische Methoden, Lfg. XII, B 38
Hochdruck-Heißdampf, B 225
Hochfrequenztitration, B 126
Hochfrequenztitration, Über die –, 83; V 122
Hochmolekulare Silico-Phosphor-Verbindungen und deren Beziehungen zu Oberflächenverbindungen an Silicagel, M 249; V 298
hochmolekularen Epoxydharzen, Beitrag zum Problem der Herstellung von –, M 249; V 299
hochpolymeren Bereich, Über die Perfektion von Stoff und Technik im –, M 249; V 301
Hochpolymeren, Neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Theorie und Praxis der –, B 100
Hochpolymeren, Zur Kristallisation der – M 248; V 295
Hochpolymeres kontraktiles System mit Querstreifung, V 123
hochpolymere kontraktile Systeme, Quantitatives über die Verwandlung von chemischer in mechanische Energie durch –, M 248; V 297
HOCHSTRASSER U. C 330
Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, C 152, 330
HÖGL O. C 152
HOPFF H. C 220; M 92, 249; V 331
HÖRLER A. V 221
Hormone Research, Recent Progress in –, Vol. XIII, B 185
HUBACHER H. C 70
HUBER P. C 92, 181
Huber AG, Pfäffikon; 75 Jahre –, C 31
HÜTTIG G. F. C 31
Hydrochinone, Über neue –, V 121
hydroxycarbonylation, L'–, B 96
Hydroxyphenylpropan, Über den Mechanismus der Reaktion von 2,2-bis-*p*-Hydroxyphenylpropan-bis-Glycidyläther mit 2,2-bis-*p*-–, M 249; V 299
hygienisches Problem, Die Düngung als pflanzenphysiologisches und –, V 303
Hypertensin I und II, Val^5-–, 91; V 124

I

IBM Data Processing Center, Zürich, C 181
Industrial Chemicals, B 126
Industrie chimique en Europe, L'–, B 74, 100
Industrie, Dokumentation in der chemischen –, 165
Industrie, Schweizerische chemische –, Wirtschaft 39, 75, 101, 128, 154, 187, 228, 251, 285, 310, 339, 368
Industrie, Schweizerische Gesellschaft für Chemische –, V 333; Wirtschaft 369
Industrie und Handel, Mitteilungen aus –, 42, 102, 130, 190, 232, 254, 313, 342, 374
Industrielle, XXXIe Congrès International de Chimie –, Lüttich 1958, N 118
Industrie-Kunststoffe; Internationale Fachmesse der –, Düsseldorf 1959, N 247
Industriemesse, Hannover 1958, N 118
Industry Fights Corrosion, N 118
Informationen, N 31, 70, 93, 118, 153, 181, 220, 247, 282, 295, 330, 364
Ingenieure, Architekten und Techniker; Schweizerisches Register der –, V 365
INHOFFEN H. H. C 181
Institut International du Froid, N 220
Instrumental Analysis, B 100
Interkama, Düsseldorf 1960, N 247
Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel, C 181
International Symposium on Freezing and Drying; 2nd –, London, N 93
International Symposium on Isotope Separation, Proceedings of the –, B 309
Internationale Ausstellung für Automatik, Laboratoriums- und Meßtechnik, Basel 1959, M 34
Internationale Fachmesse der Industrie-Kunststoffe, Düsseldorf 1959, N 247; Mitteilungen 314
Internationale Fachtagung und Fachausstellung über Wasser- und Abwasserreinigung, Basel 1958, C 92
Internationale Konferenz über den Schutz gegen radioaktive Strahlung, Genf 1958, C 181
internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Chemie, Pläne für die –, V 94
Internationalen Kälte-Institutes, Sitzungen des technischen Rates und der Kommissionen 3, 4 und 5 des – in Moskau, V 306
Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie; XV. –, Hauptvorträge und Sektionsvorträge, B 186; XVII. –, München 1959, N 282, V 337
Internationaler Kongreß und internationale Fachausstellung über Wasser- und Abwasserreinigung, Basel 1958, N 32
Interscience Publishers Inc., Katalog 1958, N 93
Introduction to Enzymology, B 224
Introduction to Protein Chemistry, B 365
Introduction to the Chemistry of Fats and Fatty Acids, An –, B 366
Inversion von Saccharoselösungen im siedenden Wasserbad, Die Dauer der – und ihr Einfluß auf die Zuckerbestimmung, V 304
Ion-Exchange Resins (KITCHENER), B 185
Ion Exchange Resins (KUNIN), B 338
Ion Exchangers in Organic and Biochemistry, B 95
Ionen, Die in Lösungen der Vanadinsäure und der Vanadate vorhandenen –, 328; V 333
Ionenaustauscher, 12. Mitteilung über –, 150
ISLER O. C 152, 294; N 118
ISLIKER H. C 30, 363
Isotope Separation, Proceedings of the International Symposium on –, B 309
isotoper Elemente und Verbindungen, Messungen der Dampfdruckunterschiede –, V 120
isotopen Wasser, Zur Aufbewahrung von Reagenzien und – in Polyäthylenflaschen, 215
Isotopenproduktion in Kernreaktoren, Die –, 273; M 248
Isotopic Tracers in Biology, B 72

J

JAAG O. C 91
JAHN R. N 118
JAKOB A. V 221
JANN E. N 93
JAQUEROD A. C 31
JENNY W. C 294
JOLIOT-CURIE F. C 281
JOLLES P. R. C 31
JONES E. R. H. N 118
Journal of Corrosion Control, Prevention, Engineering and Research (London); The –, N 118

K

KAELIN J. C 220, 281
Kaffees, Über einige nichtflüchtige Extraktstoffe des –, V 304

Kälte zur Lebensmittelkonservierung, Kolloquium über die Anwendung von –, V 221
Kälte-Institutes, Sitzungen des technischen Rates und der Kommissionen 3, 4 und 5 des Internationalen – in Moskau, V 306
KARRER P. N 295; V 119, 337
KARRER W. C 181
KASPER H. N 181
Katalysatoren, Die Polymerisation von Divinylbenzol mit heterogenen –, M 249; V 301
Katalyse, Handbuch der –, Band V: Heterogene Katalyse, B 126
Katalytische Aminierung von Methanol, V 333
Kautschuksynthese, Die neue deutsche –, 233
Kernenergie, Europäische Agentur für –, C 31
Kernforschung, C 330
Kerninduktionsspektrograph und Elektronendiffraktograph der Firma Trüb, Täuber, Zürich, Mitteilungen 190
Kernreaktoren, Chemische Probleme bei –, 258; M 247
Kernreaktoren, Die Isotopenproduktion in –, 273; M 248
Kernresonanz in der Chemie, Magnetische –, C 30
Kerntechnik, Schweizerische Gesellschaft von Fachleuten der –, C 330
Kesselspeisewasser: Technologie, Betriebsanalyse, B 250
KIENLE H. N 220
Kinetics, Proceedings of the Seventh Meeting of the International Committee of Electrochemical Thermodynamics and –, B 185
Klärschlammbehandlung, V 221
Klebetechnik – Die Adhäsion in Theorie und Praxis, B 38
Knochenleim; Herstellung von Gelatine-, Haut- und –, B 184
KOECHLIN C. C 180, 181
KOECHLIN H. C 180, 181
Kohlenhydrate, Neuere Ergebnisse aus Chemie und Stoffwechsel der –, B 367
Kohlenoxydhydrierungen bei Drucken bis 2000 at, V 333
Kohlenwasserstoffe, Eine einfache Apparatur zur Bestrahlung organischer Stoffe mit Elektronen und Einwirkung (Polymerisation) mittelschneller Elektronen auf flüssige –, M 248; V 296
Kolloidchemie der Perlpolymerisation, Zur –, M 248; V 296
Komitee für Chemie, Schweizerisches –, V 337
Komplexpolymerisation, M 248; V 295
Konferenz über den Schutz gegen radioaktive Strahlung; Internationale –, Genf 1958, C 181
Kongreß der Europäischen Föderation für Korrosion, Frankfurt am Main 1958, N 71
Kongreß für reine und angewandte Chemie; XV. Internationaler –, Hauptvorträge und Sektionsvorträge, B 186 / XVII. Internationaler –, München 1959, N 282; V 337
Kongreß, Internationaler – und internationale Fachausstellung über Wasser- und Abwasserreinigung, Basel 1959, N 32
Konstitution und einige Reaktionen der sogenannten Δ^2-Pyrroline, Über –, V 333
Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe (exclusive Alkaloide), B 366
Konstitution und Wirkung sulfonsäuregruppenhaltiger Mottenschutzmittel, Chemische –, 191
kontraktiles System mit Querstreifung, Hochpolymeres –, V 123
kontraktile Systeme, Quantitatives über die Verwandlung von chemischer in mechanische Energie durch hochpolymere –, M 248; V 297
Kontrollstelle für Heilmittel, Interkantonale –, C 181
KORNFEHL A. V 221
Korrosion und Chemie, Kongreß in Frankfurt am Main 1958, N 71
KRADOLFER A. C 364
KRAUER A. C 294; V 222, 337
KREBS H. C 181
KREVELEN W. VAN, N 31
Kriegstechnische Abteilung, C 364
Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe, B 225
kristalliner Stoffe; Fehlordnungen im Aufbau –, bestimmt aus Gitterkonstanten und Dichtemessungen, 136
Kristallisation der Hochpolymeren, Zur –, M 248; V 295
Kristallwachstum von Silberbromid in Gegenwart von Gelatine, Beitrag zum –, V 122
Kühlanlagen, Klein- und Gemeinschafts-–, V 221
KUHN W. M 92, 248; V 331
Künstliche organische Farbstoffe, Bände I und II, B 227
Kunststoffe, Mechanische Eigenschaften galsfaserverstärkter –, M 248
Kunststoffe 1959, Internationale Fachmesse in Düsseldorf, N 32, 247; Mitteilungen 314
Kunststoff-Industrie der Schweiz, Die –, B 224
Kunststoff-Lexikon, B 307
Kunststoffplatte «Kellco» der Firma Keller, Klingnau, Mitteilungen 254
KUNZ R.M. C 152
KURREIN M. N 282

L

Laboratoriums- und Meßtechnik in der Schweiz, Internationale Ausstellung für –, M 34
LABOULAYE H. DE, C 31
LABHARDT A. C 220
Laboratorien, Chemische und biologische –, B 97
Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker, B 100
Laboratoriumspraxis, Anleitung für die chemische –, Band I: Chemische Spektralanalyse, B 309
Laboratoriumstechnik, Chemische –, B 73
Laboratoriums- und Meßtechnik; Internationale Ausstellung für Automatik, –, Basel 1959, M 34
Lackfilme, Über die Sauerstoffaufnahme lufttrocknender –, M 249; V 300
LARSEN R. N 93
Laurentian Hormone Conference, Proceedings of the –, 1956, B 185
LAVOISIER, Œuvres de A.-L. –, Tome VII, Fascicule II, B 98
Lavoisier-Medaille, C 220
LAWRENCE E.O. C 92, 295
Lebensmitteln, Polyphosphate in –, V 71
Lebensmittelchemiker, Laboratoriumsbuch für den –, B 100
Lebensmittelindustrie, Die Bedeutung der Enzyme in der –, V 303
Lebensmittelkaltlagerung, Betrachtungen über die Wirtschaftlichkeit bei der –, V 221
Lebensmittelkonservierung, Kolloquium über die Anwendung der Kälte zur –, V 221
Leckprüfung von Vakuumapparaturen, Einfache und empfindliche Vorrichtung zur –, 245
LEDERBERG J. C 329
LEHNER H. M 364
Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band I, B 225
Lehrbuch der Chemie, 1. Teil: Anorganische Chemie, B 154
Lehrbuch der Elektrochemie, B 37
Lehrbuch der organischen Chemie (HOLLEMAN / RICHTER), B 226
Lehrbuch der organischen Chemie (KLAGES), Band III, B 338
Lehrbuch der physikalischen Chemie, Kurzes –, B 185
Leim; Herstellung von Gelatine-, Haut- und Knochen-–, B 184
LE ROY H.L. C 219
LEUGGER, M 182
Leukemias, The –: Etiology, Pathophysiology and Treatment, B 95
LEUTHARDT F. C 220; N 31
Leybold-Vakuum-Taschenbuch für Laboratorium und Betrieb, B 308
Licht für die Umnachteten, B 365
LIEBERMANN R. C 181
LIEBMANN H. N 118, 331
Literature of Chemistry, A Guide to the –, B 306

Lithopone, B 72
Lobelins, Über die Mutarotation des –, 84; V 122
Lochkarten, Erfahrungen mit einfachen Hilfsmitteln (Rand-, Schlitz- und Sicht–), 174
Loewe Lotte, V 124
Löffler W. C 152
Lonza AG, Basel, V 331
Loosli H. C 281
Löslichkeit von Silbersulfid, Thiokomplexe des Silbers und die –, 84; V 122
Lösungen von Naturkautschuk, Ergebnisse von Streulichtmessungen an –, M 248; V 296
Lösungsanalyse, Einflüsse der Spektralkohlen bei der –, V 184
Lösungsmitteln, Nukleophile Substitution aromatischer Heterozyklen in unpolaren –, V 120
Luminescent Materials; Abstracts of the Literature on Semiconducting and – and Their Applications, Vol. III, B 95
Luminophore, Über den Aufbau der Zinksulfid-–, B 127
Lüscher E. C 70
Lüssi H. V 124
Lüthi Max, C 281; M 182, 247; V 331
Lüttringhaus A. C 329, N 295
Lwoff A. C 152

M

macromolécules en chaînes, Sur les propriétés visco-élastiques de solutions de –, M 248; V 295
Magnetische Kernresonanz in der Chemie, C 30
Makroglobulinen, Dissoziationsgleichgewichte bei –, M 249; V 302
makromolekulare Stoffe, Symposium über –, Zürich 1958, M 92, 248; V 295, 331
Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis, A –, B 226
Marmier P.E. C 219
Martius C. N 93
Marxer A. C 294
Matejec R. N 330
Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer Verband für die –, N 93, 182, 282
Materialprüfungsanstalt, Eidgenössische –, C 117
Mechanical Handling Exhibition and Materials Handling Convention, London 1958, N 118
Medicinal Products, The Chemistry of Organic –, B 224
Medizin und Chemie, Band V, B 250
Meier H. N 182
Mein Mann und das Atom, B 223
Meitner Lise, C 364
membranes, Réactions enzymatiques à travers de minces –, V 331
Messung, Chemische Strahlen-–, 17
Messung der Dichte von Flüssigkeiten, Eine neue Methode für die –, 324
Meßtechnik; Internationale Ausstellung für Automatik, Laboratoriums- und –, Basel 1959, M 34
Metallamiden, Untersuchung der Azidbildung aus Distickstoffoxyd und – mit ^{15}N, V 120
Metallgewerbes, Gewerbliche Chemie für Berufe des –, B 100
metallischer Werkstoffe, Kristallchemie und Kristallphysik –, B 225
Metall- und Wasseranalysen, Photometrische –, B 38
Metallurgie der Spaltstoffelemente, Die –, 266; M 247
Metaphosphate, Bemerkungen zur Chemie und Pharmakologie der –, V 305
Methacrylaten, Beitrag zur Kenntnis der Perlpolymerisation von –, M 248; V 297
Methanol, Katalytische Aminierung von –, V 333
Methoden zur Bestimmung pflanzlicher Wuchsstoffe, B 99, Corrigendum B 127
Methylgruppe C-18 der Steroide, Reaktionen an der angulären –, V 331
Microbial Biochemistry, Ciba Lectures in –, B 154
Microorganisms, Drug Resistance of –, B 99
Migulin W.W. C 31
Mikroanalyse, Stand und Tendenzen der –, M 364; N 330
Mikro- und Spurenanalyse, Das Dithizon und seine Anwendung in der –, B 227
Mikrowellenspektren von niedrigen Cyclanonen, V 122
Minder W. N 70
Mineralogische Tabellen, B 251
Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique, 5e série, B 250; 6e série, B 365
Mitteilungen aus Industrie und Handel, 42, 102, 130, 190, 232, 254, 313, 342, 374
Molekülkolloiden, Zur Kolloidchemie der Perlpolymerisation in zweiphasiger Emulsion mit –, M 248; V 296
Monsanto Chemical Co., St. Louis, C 364
Monsanto Research S.A., Zürich, C 220
Monsch A. V 337
Morf R. N 31
Morphin und morphinähnlich wirkende Verbindungen, 12. Band des Handbuchs derexperimentellen Pharmakologie, B 365
Mottenschutzmittel, Chemische Konstitution und Wirkung sulfonsäuregruppenhaltiger –, 191
Muralt A. von, C 220
Murphree E.V. N 32
Musterkarten, Neue Farbstoffe und –, 42, 102, 130, 232, 254, 313, 342, 374
Mustermesse; Ausstellung für Automatik, Laboratoriums- und Meßtechnik, Basel 1959, M 34
Mustermesse; Schweizer –, Basel 1958, C 152; N 70; 1959: C 152
Mutarotation des Lobelins, Über die –, 84; V 122

N

^{15}N, Untersuchung der Azidbildung aus Distickstoffoxyd und Metallamiden mit –, V 120
^{15}N-Chemie, Chemische und technologische Aspekte der –, V 35
Naef W. C 330
Nahrung; Unser Boden, unsere –, V 303
Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, C 92, 220
Nato, wissenschaftlicher Berater der –, C 92
Naturkautschuk, Ergebnisse von Streulichtmessungen an Lösungen von –, M 248; V 296
Naturschutz und Technik, C 363
Nef W. C 91
Neidhart W. N 93
Neuere Anschauungen der organischen Chemie, B 186
Neuere Ergebnisse aus Chemie und Stoffwechsel der Kohlenhydrate, B 367
Neukom H. C 329
Neurospora crassa, Über die Bildung der Carotinoide bei –, 86; V 124
Nicod J.L. C 220
Nitrids, Das Auftreten eines kubischen – in aluminiumlegierten Stählen, B 224
Nitrogen Systems, Part XIV: The Synthesis of 1-Guanyl-Pyrazolines, 148
Nitrosomethylharnstoff, Reaktionen mit ^{15}N-markiertem –, V 120
Nobelpreisträger 1958, C 329
Nuclear Instruments. A Journal on Accelerators, Instrumentation and Techniques in Nuclear Physics, N 118
Nuklearmedizin, Schweizerische Gesellschaft für Radiologie und –, C 220
Nukleonik, N 220
Nukleophile Substitution aromatischer Heterozyklen in unpolaren Lösungsmitteln: Reaktion von Cyanurchlorid mit Aminen, V 120
Nutzeffekt von Präzisions-Destillationskolonnen, Thermodynamischer –, 131

O

Ochoa S. N 153
OECE (Organisation Européenne de Coopération Economique), C 31; Wirtschaft 371, 372
Oesterle K.M. N 31
Œuvres de A.-L. Lavoisier, Tome VII, Fascicule II, B 98

p-Oligophenylene, Synthese und Eigenschaften substituierter –, M 249; V 298
Organic and Biochemistry, Ion Exchangers in –, B 95
Organic Chemistry, B 184
Organic Chemistry, Technique of –, Vol. II, B 74
Organic Medicinal Products, The Chemistry of –, B 224
Organic Reactions, Vol. IX, B 308
Organic Reactions, Tracer Applications for the Study of –, B 184
Organische Chemie, B 367
organischen Chemie, Lehrbuch der – (Holleman/Richter), B 226
organischen Chemie, Lehrbuch der –, Band III (Klages), B 338
organischen Chemie, Neuere Anschauungen der –, B 186
organischen Chemie, Theoretische Grundlagen der –, 2. Band, B 125
Organische Derivate des Silicagels, 82; V 120
organische Farbstoffe, Künstliche –, Bände I und II, B 227
organischer Farbstoffe, Eindimensionales und zweidimensionales Elektronengasmodell –, V 93
organischen Pflanzenstoffe, Konstitution und Vorkommen der – (exclusive Alkaloide), B 366
organischer Stoffe, Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung –, B 284
organischer Stoffe, Eine einfache Apparatur zur Bestrahlung – mit Elektronen, 248; V 296
Organometallic Compounds, The Chemistry of –, B 225
Osazone, Über die Struktur der –, 103, Corrigendum 180
Ostertag A. V 221
Ourisson G. N 330
Oxo Alcohols, Higher –, B 125
Oxydation-Reduction Reactions, Titration Methods: –, B 225

P

Pallmann H. C 70
Paneth F. A. C 295
Paper Chromatography and Paper Electrophoresis, A Manual of –, B 226
Papierchromatographie, B 226
Papierchromatographie, Die Charakterisierung des Hefeproteins mit Hilfe der –, V 305
Papierchromatographie, Erfahrungen mit der – bei toxikologischen Untersuchungen, 275
Papierchromatographische Studien bei der Polymerisation von γ-Benzyl-L-glutaminsäure-N-carboxyanhydrid, M 249; V 302
Paramagnétisme; Diamagnétisme et –, Relaxation Paramagnétique, B 283
Parasympathikomimetika und Parasympathikolytika, Ein neuer Typ hochwirksamer –, 145; V 124
Partialsynthesen in der Diterpenreihe durch Esterpyrolyse, 113; V 124
Patente, Neue Schweizer –, 40, 76, 102, 128, 155, 188, 228, 252, 286, 310, 339, 372
– Bearbeiter der Patent-Rubrik:
Halter A. 76, 252
Hemmeler W. 40, 188, 228, 372
Marmier M. 128, 310
Meyer E. 155, 339
Tschudi W. 102, 286
Pathologie; Handbuch der allgemeinen –, Band 4: Der Stoffwechsel, B 73
Pauli W. C 70, 153, 330
Pedrini A. C 118
Peptide and Steroide Antibiotics, Biochemistry of Some –, B 186
Peptide, Synthese zyklischer – mit der Methode der «aktivierten Ester», 90; V 124
Peptidsynthesen, Neue Schutzgruppen für –, V 124
Perlpolymerisation von Methacrylaten, Beitrag zur Kenntnis der –, M 248; V 297
Perlpolymerisation, Zur Kolloidchemie der –, M 248; V 296
Perrard W. C 364
Petroleum Engineering Exhibition; Chemical and –, London 1958, N 71, 93
Pflanzen, «Harmonische» Düngung und Carotingehalt in grünen –, V 303
pflanzenphysiologisches und hygienisches Problem, Die Düngung als –, V 303
Pflanzenstoffe, Konstitution und Vorkommen der organischen – (exclusive Alkaloide), B 366
pflanzlicher Wuchsstoffe, Methoden zur Bestimmung –, B 99, Corrigendum, B 127
pH, The Book of –, B 126
Pharmacopea Helvetica, Editio quinta, Supplementum tertium, 1. Serie, C 92
Pharmakologie der Metaphosphate, Bemerkungen zur Chemie und –, V 305
Pharmakologie, Handbuch der experimentellen –, 12. Band, B 365
Pharmakopöe-Kommission, C 118
Phenazincarbonsäure, Über –, 112; V 122
Photochemische Reaktionen, V 282
Photochemische Umwandlungen ungesättigter Steroidketone, V 332
photographique, Chimie –, B 97
Photometrische Metall- und Wasseranalysen, B 38
Physical Chemistry, B 97
Physik und Chemie der Grenzflächen, 1. Bd., B 185
physikalisch-chemische Verhalten des Diglykolsäure-bis-(2,4,6-trijod-3-carboxyanilids) und seiner Salze, Über das –, V 123
Physikalische Abhandlungen und Vorträge, Bände I–III, B 366
physikalischen Chemie, Fortschritte der –, Band 1, B 223; Band 2, B 284
physikalischen Chemie, Kurzes Lehrbuch der –, B 185
Physiologische Chemie, Band 2: Der Stoffwechsel, 2. Teil, Bandteil b, B 96
Piaget J. C 181
Piatti L. C 294
Picot A. C 330
Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering, B 73
Piperidin-Reihe, Schlafmittel aus der Tetrahydro-pyridin- und –, 291; V 332
Planck-Institut für Physik, Max–, C 295
Planck-Medaille, Max–, C 153, 330
Plant Design and Economics for Chemical Engineers, B 226
«plaque» d'alumine, Chromatographie des acides aminés sur –, V 305
Pletscher A. C 152
Plutoniumreaktor, C 295
polarographischen Analysenmethoden, Untersuchungen zur Ausarbeitung und Verbesserung von –, B 38
Polarography, The Principles and Applications of – and Other Electroanalytical Processes, B 37
Pollution des eaux et de l'air, B 73
Polyacroleine, Neue Reaktionen der –, M 249; V 300
Polyäthylen, Über lineares Polymethylen und –, V 301
Polyäthylenflaschen, Zur Aufbewahrung von Reagenzien und isotopem Wasser in –, 215
Polyestern, Diels-Alder-Reaktion an ungesättigten –, M 249; V 299
Polyesterharze, Über den Aufbau gehärteter –, M 249; V 299
Polymere, Semi-anorganische –, M 249; V 300
polymere Terephtalsäureanhydride, Über –, M 249; V 298
Polymerisation aromatischer Vinylester, Über Vernetzungsvorgänge bei der –, M 248; V 297
Polymerisation, Eine einfache Apparatur zur Bestrahlung organischer Stoffe mit Elektronen und Einwirkungen (–) mittelschneller Elektronen auf flüssige Kohlenwasserstoffe, M 248; V 296
Polymerisation von γ-Benzyl-L-glutaminsäure-N-carboxyanhydrid, Papierchromatographische Studien bei der –, M 249; V 302
Polymerisation von Divinylbenzol mit heterogenen Katalysatoren, Die –, M 249; V 301
Polymerisationsanregung, Zur Kenntnis der thermischen –, M 248; V 295
Polypeptid-Wirkstoffen, Synthese von –, 53
Polyphosphate in Lebensmitteln, V 71

Polysacchariden, Versuche zur Fraktionierung von – an Anionenaustauschern, 150
Polystyrol, Kinetische Messungen zum «Trommsdorff-Effekt» in –, M 248; V 296
Portmann P. V 119
Posternak Th. C 294; V 119
Präzisions-Destillationskolonnen, Thermodynamischer Nutzeffekt von –, 131
Prelog V. C 181
Preparations, Biochemical –, Vol. 5, B 308
Principes de synthèse organique. Introduction du mécanisme des réactions, B 222
Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation, B 309
Proceedings of the Laurentian Hormone Conference, 1956, B 185
Proceedings of the Seventh Meeting of the International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, B 185
Process Plants, Project Engineering of –, B 38
Profos P. C 219
Progress in Stereochemistry, Vol. 2, B 306
Progress of Applied Chemistry, Reports on the –, Vol. XLI, B 125
Progress, Recent – in Hormone Research, Vol. XIII, B 185
Project Engineering of Process Plants, B 38
Protein Chemistry, Introduction to –, B 365
Protein- und Cellulosefasern, Die chemische Modifizierung von –, M 249; V 302
Prüfsiebung und Darstellung der Siebanalyse, B 309
Purines, The Chemistry and Biology of –, B 36
Pyrazolines; Nitrogen Systems, Part XIV: The Synthesis of 1-Guanyl--, 148
Pyridinreihe, Über Reduktionen in der –, V 333
Pyridoxin- und Pyridoxaminsynthese, Nachtrag zur –, 117
Δ^2-Pyrroline, Über Konstitution und einige Reaktionen der sogenannten –, V 333

Q

Quantum Chemistry, B 307

R

Radicals, Free – in Solution, B 308
radioaktive Strahlung; Internationale Konferenz über den Schutz gegen –, Genf 1958, C 181
radioaktiven Elemente, Die –, B 96
radioaktiver Spaltprodukte, Ergebnisse einer Versuchsanlage zur Entfernung – aus Zisternenwasser, V 333
Radiologie und Nuklearmedizin, Schweizerische Gesellschaft für –, C 220
Ramsey N. F. C 92
Raphael R. A. N 181
Réactions enzymatiques à travers de minces membranes, V 331
réactions, Introduction au mécanisme des –. Principes de synthèse organique, B 222
Reactions, Organic –, Vol. IX, B 308
Reactions, Some Principles of Energetics in Biochemical –, B 37
Reactions, Tracer Applications for the Study of Organic –, B 184
Reactividad de los Sólidos, Trabajos de la Tercera Reunión Internacional sobre –, Vol. I: Conferencias Plenarias, B 226
Reagenzien, Zur Aufbewahrung von – und isotopem Wasser in Polyäthylenflaschen, 215
Reaktion von Ascorbinsäure mit salpetriger Säure, Über die –, 362; V 124
Reaktion von Chinonen mit Acetylenverbindungen, Über die –, V 182
Reaktion von Cyanurchlorid mit Aminen, V 120
Reaktionen an der angulären Methylgruppe C-18 der Steroide, V 331
Reaktionen der Polyacroleine, Neue –, M 249; V 300
Reaktionen der sogenannten Δ^2-Pyrroline, Über Konstitution und einige –, V 333
Reaktionen mit ^{15}N-markierten Nitrosomethylharnstoff, V 120
Reaktionen, Photochemische –, V 282
Reaktionen von Allylverbindungen, V 249
Reaktionsgefäßen, Temperatur- und Spannungsverteilung in ausgemauerten zylindrischen –, B 184
Reaktoranlagen in Würenlingen, Die –, 255; M 247
Reaktorzentrum, Das schweizerische –, 255; M 247
Recent Progress in Hormone Research, Vol. XIII, B 185
Reduktionen in der Pyridinreihe, Über –, V 333
Reduktone und Reduktonate, Chemie und Biochemie der –, B 38
Regamey R. C 91
Reggiani G. C 152
Register der Ingenieure, Architekten und Techniker; Schweizerisches –, V 365
Reinforcement of Rubbers, B 125
Reinigung organischer Stoffe, Ausgewählte moderne Trennverfahren zur –, B 284
Renaud M. P. N 71
Reports on the Progress of Applied Chemistry, Vol. XLI, B 125
Resins, Epoxy –, B 38
Resins, Ion-Exchange – (Kitchener), B 185
Resins, Ion Exchange (Kunin), B 338
Rheiner A. C 330
Rheinwassers, 2. Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des –, B 308
Rheology, Vol. II, B 284
Rockefeller Foundation, C 363
Rockefeller-Stiftung, C 181
Rohstoffe zur Glaserzeugung, Die –, B 186
Röntgen-Diffraktometers, Zur Anwendung des – für die Bauxitanalyse, 287
Röntgengesellschaft, Schweizerische –, C 220
Rosenonolactons, Zur Biosynthese des –, V 332
Rosin S. C 30
Rossel J. C 92
Royal Society, London, C 152
Rubbers, Reinforcement of –, B 125
Rüetschi K. C 117
Ruf H. N 32
Ruhrgas-Aktiengesellschaft, Gesammelte Berichte aus Betrieb und Forschung der –, Nr. 7, B 309
Rusconi Yvonne, V 337
Rüssmann, V 184
Rüst E. N 31
Ruzicka L. C 220; N 31
Ruzicka-Preis für Chemie, C 294

S

Saccharoselösungen im siedenden Wasserbad, Die Dauer der Inversion von – und ihr Einfluß auf die Zuckerbestimmung, V 303
Sachverständigen-Ausschuß für die Begutachtung internationaler abgekürzer Sachbezeichnungen von Arzneistoffen (DCI-Ausschuß), C 363
Salicylsäuren, Allgemeine Säurekatalyse bei der Decarboxylierung von substituierten –, V 123
Sallaly M. V 124
salpetriger Säure, Über die Reaktion von Ascorbinsäure mit –, 362; V 124
Salze, Über das physikalisch-chemische Verhalten des Diglykolsäure-bis-(2,4,6-trijod-3-carboxyanilids) und seiner –, V 123
Sanger F. C 329
Sanz M. M 364; N 153; V 337
Sarasin H. F. C 181
Sauerländer, Aarau, C 70
Sauerstoffaufnahme lufttrocknender Lackfilme, Über die –, M 249; V 300
Säurekatalyse, Allgemeine – bei der Decarboxylierung von substituierten Salicylsäuren, V 123
Schaltegger H. C 117
Schenkel H. V 119
Scherrer P. C 92, 330
Schlafmittel aus der Tetrahydropyridin- und Piperidin-Reihe, 291; V 332
Schlagversuch in der Werkstoffprüfung, Der –, B 223
Schlammbehandlung, V 221
Schleich K. V 120
Schmid H. N 118
Schmid K. V 334
Schmidt O. Ch. v. N 153

Schmierung und Schmiermittel, Diskussionstagung des SVMT, Zürich 1958, N 93
Schnorf F. V 337
Schöniger W. M 364
Schrijver M. de, Wirtschaft 372
Schumacher H. V 120
Schütze H. C 294; V 222
Schwarz F., zum 60. Geburtstag, 275
Schweizerischer Abwasserfachleute, Verband –, V 221
Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse, V 184

Schweizerischer Chemiker-Verband:
Chambre suisse des Chimistes, Rapport du Président de la – pour l'année 1957, M 33
Chimia, Bericht über die – im Jahre 1957, M 33
Dokumentation in der Chemie, M 32
Generalversammlung 1959: M 364; N 330
– Protokoll der 39. Generalversammlung 1958, M 182
Geschäftsstelle, Bericht der – über das Jahr 1957, M 34
Hauptversammlung 1958, M 32
Herbsttagung: «Magnetische Kernresonanz in der Chemie», C 30
Mitglieder, Neue –, M 34, 71, 118, 182, 248, 282, 331
Mitgliedern, Streichung von –, M 71
Mitteilungen, M 32, 71, 92, 118, 153, 182, 247, 282, 331, 364
Präsidenten, Bericht des – 1957, M 32
Schweizerische Chemiker-Kammer, M 71
Sommertagung: «Das schweizerische Reaktorzentrum», M 153; N 181
Symposium über makromolekulare Stoffe, M 92, 248; V 295, 331

Schweizerische Chemische Gesellschaft, C 294; N 31, 364; V 119, 331
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, V 71, 303
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, V 333; Wirtschaft 369
Schweizerische Gesellschaft für Radiologie und Nuklearmedizin, C 220
Schweizerische Gesellschaft von Fachleuten der Kerntechnik, C 330
Schweizerisches Komitee für Chemie, V 337
Schweizerische Landespharmakopöe, C 92
Schweizerisches Register der Ingenieure, Architekten und Techniker, V 365
Schweizerische Röntgengesellschaft, C 220
Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik, N 93, 182, 282
Schweizerischer Verein für Kältetechnik, V 221
Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, C 363
Schweizer Patente, Neue –, 40, 76, 102, 128, 155, 188, 228, 252, 286, 310, 339, 372
Schwyzer R. N 118
Seelig C. C 70
Seifenindustrie, Über gegenwärtig in der – aktuelle analytische Probleme, V 304
Seiler J. C 363
Selektivität als chemisch-technologisches Problem, V 119
Seligman H. C 31
Semenow N. C 152
Semi-anorganische Polymere, M 249; V 300
Semiconducting and Luminescent Materials and Their Applications; Abstracts of the Literatur on –, Vol. III, B 95
Senarclens A. de, C 330
séparation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions, Procédé pour le contrôle du *p*H lors de la –, 180
Sheehan J.C. N 70
Siebanalyse, Prüfsiebung und Darstellung der –, B 309
Siefert W. C 152
Siegbahn K. N 118
Signer R. M 92, 182, 249; V 331
Silbers, Thiokomplexe des – und die Löslichkeit von Silbersulfid, 84; V 122
Silberbromid, Beitrag zum Kristallwachstum von – in Gegenwart von Gelatine, V 122
Silicagels, Organische Derivate des –, 82; V 120
Silico-Phosphor-Verbindungen, Hochmolekulare – und deren Beziehungen zu Oberflächenverbindungen an Silicagel, M 249; V 298
Simpson G.G. C 152
Société Chimique de France, C 220
Solution, Free Radicals in –, B 308
solutions de macromolécules en chaînes, Sur les propriétés visco-élastiques de –, M 248; V 295
Solvent-Extraction in Analytical Chemistry, B 338
Sontheim R. M 153, 247
Spahr W. C 152
Spaltstoffaufarbeitung, Chemische –, 270; M 247
Spaltstoffelemente, Die Metallurgie der –, 266; M 247
Spaltprodukte aus Zisternenwasser, Ergebnisse einer Versuchsanlage zur Entfernung radioaktiver –, V 333
Spannungsverteilung, Temperatur- und – in ausgemauerten zylindrischen Reaktionsgefäßen, B 184
Spectrographers, American Association of –, Chicago 1958, N 71
spectrométrie gamma, Etude du rapport U/Th dans une thorite du Kivu (Congo belge) en vue de son utilisation à la préparation pour la –, 116
Spectroscopicum Internationale; VII^{um} Colloquium –, Lüttich 1958, N 93
Spectroscopy of Flames, The –, B 98
Spektralanalyse, Chemische –, Band I der Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis, B 309
Spektralanalyse, Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für –, V 184
Spektralchemische Analyse nichtmetallischer Stoffe, V 184
Spektralkohlen bei der Lösungsanalyse, Einflüsse der –, V 184
Spektroskopie, Einführung in die Ultrarot–, B 97
Spektroskopie; Symposium über –, Chicago 1958, N 71
Spurenanalyse, Beitrag zum Problem der –, V 304
Spurenanalyse, Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und –, B 227
Stählen, Das Auftreten eines kubischen Nitrids in aluminiumlegierten –, B 224
Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol. II, B 307
Static Electrification, B 307
Statical Methods in Research and Production, B 97
Statistics, Applied – for Engineers, B 367
Staub H. C 92
Staudinger H. V 331
Steinegger A.F. M 153, 247
Stereochemistry, Progress in –, Vol. 2, B 306
Steroid Antibiotics, Biochemistry of Some Peptide and –, B 186
Steroide, Reaktionen an der angulären Methylgruppe C-18 der –, V 331
Steroids, The Chemistry of –, B 126
Steroidketone, Photochemische Umwandlungen ungesättigter –, V 332
Stettler R. N 153
Stipendien auf dem Gebiete der Chemie, Stiftung für –, V 337
Stöcklin E. C 281
Stoffwechsel, Der –; 4. Band des Handbuches der allgemeinen Pathologie, B 73
Stoffwechsel, Der –, Band 2 der Physiologischen Chemie, B 96
Stoffwechsel der Kohlenhydrate, Neuere Ergebnisse aus Chemie und –, B 367
Stoll A. C 152
Strahlung; Internationale Konferenz über den Schutz gegen radioaktive –, Genf 1958, C 181
Strahlenmessung, Chemische –, 17
Streulichtmessungen, Ergebnisse von – an Lösungen von Naturkautschuk, M 248; V 296
Structures, Crystal –, B 37
Struktur der Osazone, Über die –, 103, Corrigendum 180
Studer E. C 281
Studer F. C 152
Studer O.L. N 93
Stüpel H. N 182
Substitution aromatischer Heterozyklen in unpolaren Lösungsmitteln, Nukleophile –, V 120
Sulfoniumsalze, Heterozyklische –, 145; V 124

Süsstrunk A. C 70
Suval, C 330
Symposium on Isotope Separation, Proceedings of the International –, B 309
Synthese, Die neue deutsche Kautschuk-–, 233
Synthese von Polypeptid-Wirkstoffen, 53
Synthese von Vitamin K_2 und isoprenologer Verbindungen, 69; V 124
Synthese zyklischer Peptide mit der Methode der «aktivierten Ester», 90; V 124
Synthesen in der Carotinoidreihe, 89; V 124
Syntheseversuche in der Emetin-Reihe, 2. Mitteilung, 114; V 124
synthèse organique ; Cahiers de –, méthodes et tableaux d'application, vol. I, II et III, cahiers 1–8, B 223; vol. IV, cahiers 9–11, B 367
synthèse organique, Principes de –. Introduction au mécanisme des réactions, B 222
Synthèses dans le domaine des caroténoïdes, 1
Synthesis of 1-Guanyl-Pyrazolines; Nitrogen Systems, Part XIV: The –, 148

T

Tables des Constantes et Données Numériques, vol. 7, B 283
Tamm I. E. C 329
Tatum E. L. C 329
Tavel P. von, C 70
Technicology, Encyclopedia of Chemical –, B 224
Technik, Chemie und – der Vitamine, 2. Band, B 184
Technik, Der Beitrag Deutschlands zum heutigen Stand der chemischen –, 315, 351
Technik, Naturschutz und –, C 363
Technik, Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der –, N 93, 182, 282
Technikum Burgdorf, C 281
Technikum Luzern, C 181
Technique of Organic Chemistry, Vol. II, B 74
Techniques de Biochimie, B 74
technischen Chemie, Ullmanns Encyklopädie der –, 9. Band: Isocyanate bis Kohlenstoff, B 186
technische Durchführung chemischer Umsetzungen, Wissenschaftliche Grundlagen für die –, B 74
Technische Hochschule Stuttgart, C 91
Technisches Museum in Winterthur, Verein für ein –, V 94
technologische Aspekte, Chemische und – der ^{15}N-Chemie, V 35
technologisches Problem, Selektivität als chemisch-–, V 119
Temperatur- und Spannungsverteilung in ausgemauerten zylindrischen Reaktionsgefäßen, B 184
Tempus P. M 153, 248
Terephtalsäureanhydride, Über polymere –, M 249; V 298
terpenici, Sui composti – dell'*Asa foetida*, V 332
Tetrahydro-pyridin- und Piperidin-Reihe, Schlafmittel aus der –, 291; V 332
Tetrahydroxy-tetradibenzyläther, Über einen zyklischen – aus 2,6-Dihydroxymethyl-4-methylphenol, M 249; V 299
ThB (^{212}Pb), Préparation d'un étalon de –, 146
Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Band, B 125
thermischen Behandlung, Das Verhalten des 2,4,6-Trimethylphenylallyläthers-γ-^{14}C bei der –, 326; V 331
thermischen Polymerisationsanregung, Zur Kenntnis der –, M 248; V 295
Thermodynamics and Kinetics, Proceedings of the Seventh Meeting of the International Committee of Electrochemical –, B 185
Thermodynamics for Chemical Engineers, B 100
Thermodynamics of One-Component Systems, B 308
Thermodynamik, 3. Band, 2. Hälfte, B 96
Thermodynamischer Nutzeffekt von Präzisions-Destillationskolonnen, 131
Thiokomplexe des Silbers und die Löslichkeit von Silbersulfid, 84; V 122
Thirring W. C 117
thorium, Etude du rapport U/Th dans une thorite du Kivu (Congo belge) en vue de son utilisation à la préparation d'étalons de – pour la spectrométrie gamma, 116
Tillmanns O. C 152
Titration Methods: Oxydation-Reduction Reactions, B 225
Titration, Über die Hochfrequenz-–, 83; V 122
Torularhodins und Apocarotinals, Carotinoide vom Typus des –, 327; V 332
toxikologischen Untersuchungen, Erfahrungen mit der Papierchromatographie bei –, 275
Trabajos de la Tercera Reunión Internacional sobre Reactividad de los Sólidos, Vol. I: Conferencias Plenarias, B 226
Trace Analysis, B 283
Tracer Applications for the Study of Organic Reactions, B 184
Tracers in Biology, Isotopic –, B 72
Trennverfahren, Ausgewählte moderne – zur Reinigung organischer Stoffe, B 284
2,4,6-Trimethylphenylallyläthers-γ-^{14}C, Das Verhalten des – bei der thermischen Behandlung, 326; V 331
Triphenylbenzols und seiner Derivate, Zur Kenntnis des –, 143; V 122
«Trommsdorff-Effekt», Kinetische Messungen zum – in Polystyrol, M 248; V 296
Tscherenkow P. A. C 329

U

Uhlenhuth P. C 31
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 9. Band: Isocyanate bis Kohlenstoff, B 186
Ultrarotspektroskopie, Einführung in die –, B 97
Umnachteten, Licht für die –, B 365
Umsetzungen, Wissenschaftliche Grundlagen für die technische Durchführung chemischer –, B 74
Universität Basel, C 152, 329
Universität Bern, C 70, 91, 117, 294, 363
Universität Braunschweig, C 117
Universität Fribourg, C 70, 152, 281; M 364
Universität Genf, C 181; V 333
Universität Lausanne, C 30, 363; N 31
Universität Neuenburg, C 30, 31, 363
Universität Zürich, C 92, 220, 294, 363
Untersuchung des Rheinwassers, 2. Bericht über die physikalisch-chemische –, B 308
Untersuchungen zur Ausarbeitung und Verbesserung von polarographischen Analysenmethoden, B 38
Urin, Über die quantitative Bestimmung der Xanthurensäuren im –, 328; V 332

V

Vakuumapparaturen, Einfache und empfindliche Vorrichtung zur Leckprüfung von –, 245
Vakuum-Taschenbuch für Laboratorium und Betrieb, Leybold-–, B 308
Val^5-Hypertensin I und II, 91; V 124
Vanadinsäure, Die in Lösungen der – und der Vanadate vorhandenen Ionen, 328; V 333
Veillon L. C 364
Verband Schweizerischer Abwasserfachleute, V 221
Verein für ein Technisches Museum in Winterthur, V 94
Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender der ETH, C 294; V 222, 337
Vereinigung für Atomenergie, Schweizerische –, C 363
Verhütung von Arbeitsunfällen, 2. Weltkongreß über die –, Brüssel 1958, N 118
Vernetzungsvorgänge bei der Polymerisation aromatischer Vinylester, Über –, M 248; V 297
Versammlungen, Kongresse, V 35, 71, 93, 119, 182, 221, 249, 282, 295, 331, 365
–, Rezensenten der Versammlungsreferate:
Baumgartner E. 221, 306
Bieler A. 35, 36, 119, 124, 221, 249, 331, 337
Brügger H. 333
Conti F. W. 303

Ferrero A. 221
Guyer H. 184
Ochsenbein P. 94
Wirz Roswitha 93, 94, 182, 183, 282
Zehender F. 221
Versuchsanlage zur Entfernung radioaktiver Spaltprodukte aus Zisternenwasser, Ergebnisse einer –, V 333
Verwandlung von chemischer in mechanische Energie durch hochpolymere kontraktile Systeme, Quantitatives über die –, M 248; V 297
Vinyl Acetate, Mechanism of Emulsion Polymerization of –, M 248
Vinylester, Über Vernetzungsvorgänge bei der Polymerisation aromatischer –, M 248; V 297
Vinyllactame, Über –, M 249; V 301
Vitamin K_2, Synthese von – und isoprenologer Verbindungen, 69; V 124
Vitamine, Chemie und Technik der –, 2. Band, B 184
Voacangarin; Über –, ein neues Alkaloid aus *Voacanga africana*, 88; V 124
Volumetric Analysis, Vol. III: Titration Methods: Oxydation-Reduction Reactions, B 225
Vorrichtung zur Leckprüfung von Vakuumapparaturen, Einfache und empfindliche –, 245
Vorträge, N 31, 70, 93, 118, 153, 181, 220, 282, 295, 330, 364

W

Wachse und Wachsprodukte, 6. Lfg. der Deutschen Einheitsmethoden der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft, B 226
Wägen, Laboratoriumstechnik, Blattfolge des Dechema-Erfahrungsaustausches, N 220
Wagner H. M 364
Waldmann H. M 364
Walker E. C 363
Waser P. C 329
Waser P.G. C 294
Wasser, Vom –, 23. Band, B 37
Wasseranalysen, Photometrische Metall- und –, B 38
Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, B 309
Wasser- und Abwasserreinigung; Internationale Fachtagung und Fachausstellung über –, Basel 1958, N 32; C 92
Wavre R. V 221
Weizsäcker C.F. von, C 181
Weltausstellung, Brüssel 1958, N 118
2. Weltkongreß über die Verhütung von Arbeitsunfällen, Brüssel 1958, N 118
V. Welterdölkongreß, New York 1959, N 32
Wenger P.-E. C 152; V 337
Werkstoffe, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer –, B 225
Werkstoffgebiet, Fortschritte auf dem – II, 43
Werkstoffprüfung, Der Schlagversuch in der –, B 223
Wettstein A. C 30, 281, 294; V 119
Wildi E. C 117
Wildi P. V 221
Wilhelm A. V 333, 334, Wirtschaft 369
Willi A. N 31
Winkler W. C 294
Winter W. C 363
Wirkstoffen, Synthese von Polypeptid- –, 53
Wirtschaft 39, 75, 101, 128, 154, 187, 228, 251, 285, 310, 339, 368
Wissenschaftliche Grundlagen für die technische Durchführung chemischer Umsetzungen, B 74
wissenschaftlichen Forschung, Nationalfonds zur Förderung der –, C 92, 220
Wissenschaftlicher Attaché in Washington, C 330
Wizinger R. V 119, 120
Woker Gertrud, C 364
Wuchsstoffe, Methoden zur Bestimmung pflanzlicher –, B 99, Corrigendum B 127
Wullschleger M. C 181
Würenlingen, Die Reaktoranlagen in –, 255; M 247
Wysard E. C 181

X

Xanthurensäure in Urin, Über die quantitative Bestimmung der –, 328; V 332

Y

Yeasts, The Chemistry and Biology of –, B 284

Z

Zellweger O. C 364
Zinksulfid-Luminophore, Über den Aufbau der –, B 127
Zipfel O. C 92, 151, 329
Zollinger H. N 32
Zschokke H.P. C 181
Zuckerbestimmung, Die Dauer der Inversion von Saccharoselösungen im siedenden Wasserbad und ihr Einfluß auf die –, V 304
Zünti W. C 330; N 220
Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Chemie, Pläne für die internationale –, V 94

CHIMIA

Volumen 12 Fasc. 1 1958 Pag. 1–42

Synthèses dans le domaine des caroténoïdes*

Par O. ISLER et M. MONTAVON

Département de Recherche Scientifique
de la Maison F. Hoffmann-La Roche & Cie S.A., Bâle

Introduction

Les caroténoïdes liposolubles sont à la base d'un grand nombre de tons jaunes et rouges de nos aliments. Ils sont très répandus dans les règnes animal et végétal et l'on estime la production annuelle de ce dernier à 100 millions de tonnes de ces pigments. Dès le début de la chimie organique, ces colorants naturels ont éveillé la curiosité de nombreux chercheurs.

La table 1 résume brièvement les dates les plus marquantes de l'histoire de huit caroténoïdes très connus.

Les premières recherches sur les caroténoïdes remontent aux années 1820 à 1840, WACKENRODER, BERZELIUS et BOUSSINGAULT étant parmi les premiers à isoler ces nouveaux pigments. Au début de notre siècle on connaît sept caroténoïdes. WILLSTÄTTER détermine la formule moléculaire des principaux d'entre eux. En 1928 commencent d'intenses travaux de recherche dans les écoles de KARRER, KUHN, HEILBRON et ZECHMEISTER. Quinze caroténoïdes sont alors caractérisés ; aujourd'hui nous en connaissons une centaine.

Table 1. Aperçu historique

	β-Carotène	Lycopène	Dihydro-β-carotène	Xanthophylle	Zéaxanthine	Crypto-xanthine	Physaliène	Bixine
1830	Découverte WACKENRODER 1831			Découverte BERZÉLIUS 1837				Découverte BOUSSINGAULT 1825
1850								
1870		Découverte HARTSEN 1873						
1890	Formule moléculaire WILLSTÄTTER 1906	Formule moléculaire WILLSTÄTTER 1910		Formule moléculaire WILLSTÄTTER 1907				Formule moléculaire HEIDUSCHKA 1917
1910			Découverte WÜEST 1918		Découverte KARRER *et al.* 1929	Découverte YAMAMOTO 1932	Découverte KUHN *et al.* 1929	
1930	Constitution KARRER *et al.* 1929–1931	Constitution KARRER *et al.* 1928–1931	Constitution KARRER *et al.* 1941	Constitution KARRER *et al.* 1930–1933	Constitution KARRER *et al.* 1929–1932	Constitution KUHN *et al.* 1933	Constitution KUHN *et al.* 1929–1933	Constitution KUHN *et al.* 1928–1931
1950	Synthèse KARRER, INHOFFEN 1950	Synthèse KARRER *et al.* 1950	Synthèse INHOFFEN 1950		Synthèse ISLER *et al.* 1955	Synthèse ISLER *et al.* 1956	Synthèse ISLER *et al.* 1955	Synthèse WEEDON 1951

* Conférence présentée devant l'Association des Chimistes de Genève le 10 mai 1957.

En 1931, KARRER découvre que la formule du β-carotène, celle du lycopène et celle de la zéaxanthine sont symétriques et formées de deux moitiés identiques. La même année, il détermine la constitution de la vitamine A, qui représente la moitié de la molécule du β-carotène. En 1947, nous réalisons la première synthèse de la vitamine A cristallisée, pour développer par la suite le procédé de préparation industrielle. Notre synthèse de la vitamine A ouvrait la porte aux synthèses des caroténoïdes, qui allaient se succéder rapidement : synthèse du β-carotène simultanément par KARRER et par INHOFFEN en 1950 ; la même année, synthèse du lycopène par KARRER, du dihydro-β-carotène par INHOFFEN et de l'ester méthylique de la bixine par WEEDON ; puis préparation technique de ces pigments et première synthèse totale de caroténoïdes oxygénés dans nos laboratoires.

Une des propriétés les plus caractéristiques des caroténoïdes est leur intense coloration (table 3). Le β-carotène, le colorant naturel du beurre, donne des solutions de couleur orange. Le dihydro-β-carotène, qui a été isolé à partir d'un pollen, donne un ton jaune pur, alors que le colorant de la tomate, le lycopène, a une nuance nettement plus rouge que le β-carotène. Le but de nos recherches est de préparer des colorants naturels purs pour l'industrie alimentaire. En d'autres termes, nos efforts visent à éliminer de nos aliments les colorants artificiels et les pigments naturels impurs ; ils répondent ainsi au vœu de nombreux physiologistes désireux de voir notre nourriture libérée de tout pigment étranger.

C'est encore la couleur des caroténoïdes que l'on utilise lors de la détermination et de l'identification de ces derniers par mesure des spectres d'absorption. La fig. 1

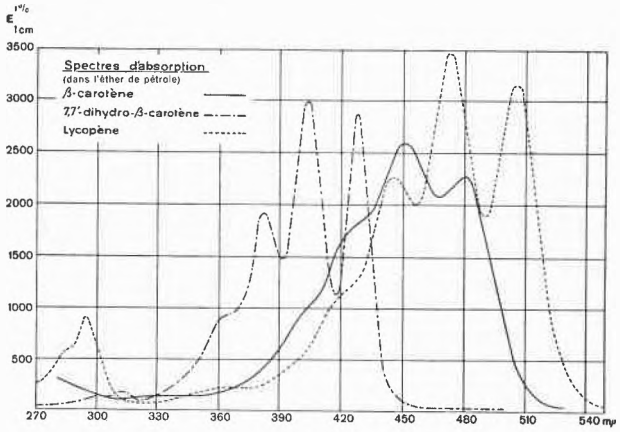
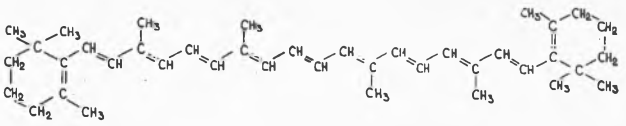


Fig. 1[1]

montre le spectre d'absorption du β-carotène en comparaison avec ceux du dihydro-β-carotène et du lycopène. Le dihydro-β-carotène absorbe à des longueurs d'onde plus courtes, le lycopène à des longueurs d'onde plus longues que le β-carotène ; leurs spectres présentent des courbes plus accidentées et une extinction plus forte que celui du β-carotène.

[1] O. ISLER, *Angew. Chem. 68* (1956) 547–53.



1. Formule moléculaire : $C_{40}H_{56}$ (WILLSTÄTTER 1907)
2. Hydrogénation totale : indique 11 doubles liaisons (ZECHMEISTER 1928)
3. Oxydation permanganique : montre 4 groupes méthyle et détermine la structure cyclique (KARRER 1929)
4. Dégradation par l'ozone : donne 2 mol. d'acide géronique, établissant la structure des cycles (KARRER 1930)
5. Règle isoprénique et principe de symétrie : permettent d'établir la chaîne polyénique (KARRER 1931)

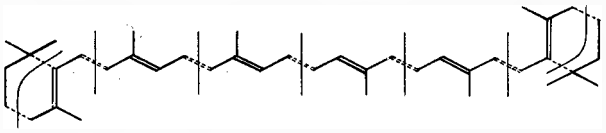
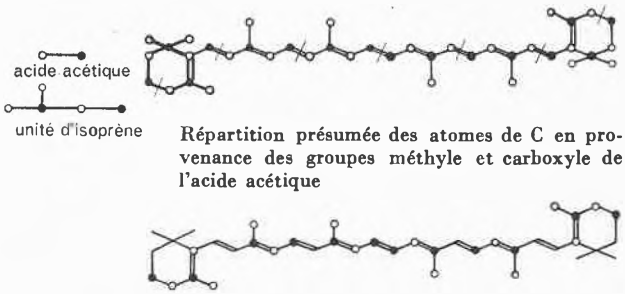


Fig. 2. Détermination de la constitution du β-carotène

La fig. 2 résume les recherches de KARRER qui aboutirent en 1931 à la détermination de la constitution du β-carotène. Il s'agit d'un hydrocarbure polyénique de formule $C_{40}H_{56}$. L'hydrogénation totale indique la présence de 11 liaisons doubles. La dégradation par l'ozone donne 2 molécules d'acide géronique établissant ainsi la structure des cycles. L'oxydation permanganique montre en outre 4 groupes méthyle dans la chaîne centrale. A l'aide de la règle isoprénique et en appliquant son principe de symétrie, KARRER établit la chaîne polyénique et, par là même, tout le squelette carboné composé de 8 restes d'isoprène, reliés régulièrement les uns aux autres à partir des deux extrémités de la molécule.



Répartition présumée des atomes de C en provenance des groupes méthyle et carboxyle de l'acide acétique

Répartition de 26 atomes de C déterminée par GROB (1956)

● carbone provenant du groupe carboxyle de l'acide acétique
○ carbone provenant du groupe méthyle de l'acide acétique

Fig. 3. Biosynthèse des caroténoïdes à partir de l'acide acétique

De récentes recherches sur la biosynthèse du β-carotène donnent une explication simple de la construction régulière de celui-ci. La cellule vivante synthétise, à partir de l'acide acétique et à l'aide du coenzyme A, une unité d'isoprène, vraisemblablement la β-méthyl-β-hydroxy-δ-valérolactone, pour édifier ensuite, en passant par divers produits intermédiaires encore inconnus, des corps plus complexes, tels que les caroténoïdes. Par dégradation d'une préparation de β-carotène synthétisé par un champignon à partir d'acide acétique radioactif,

SCHOPFER et GROB[2] ont fixé l'origine de 26 atomes de carbone. Les résultats de ces recherches confirment l'hypothèse de la construction régulière du β-carotène et la répartition présumée de ses atomes de carbone. On peut considérer comme établi que ces derniers proviennent alternativement des groupes méthyle et carboxyle de l'acide acétique, avec une inversion de l'alternance au centre de la chaîne carbonée (fig. 3).

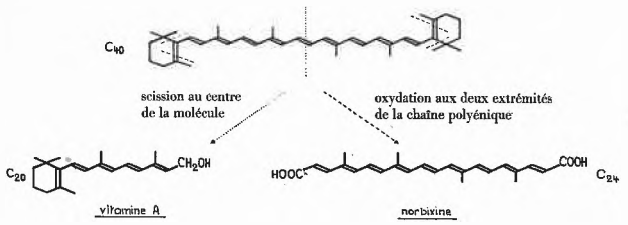


Fig. 4. Scission des caroténoïdes dans l'organisme animal et végétal

Au cours de sa résorption par la muqueuse intestinale, le β-carotène est transformé en vitamine A (fig. 4), d'où l'appellation provitamine A, qu'on applique d'ailleurs aussi à plusieurs autres caroténoïdes. La totalité de la vitamine A provient des caroténoïdes. Le dosage biologique de ceux-ci se fait par mesure de l'effet de croissance sur le rat carencé en vitamine A, en comparaison avec une préparation standard. Par définition, une unité internationale correspond à l'effet de croissance de 0,6 γ de β-carotène ou de 0,3 γ de vitamine A. Un gramme de β-carotène correspond donc à 1,66 million d'unités.

[2] E.C.GROB, *Chimia 10* (1956) 73. E.C.GROB et R.BÜTLER, *Chimia 10* (1956) 258.

L'oxydation aux deux extrémités de la chaîne polyénique conduit aux acides dicarboxyliques du genre de la bixine et de la crocétine que l'on trouve dans diverses graines et fleurs (fig. 4).

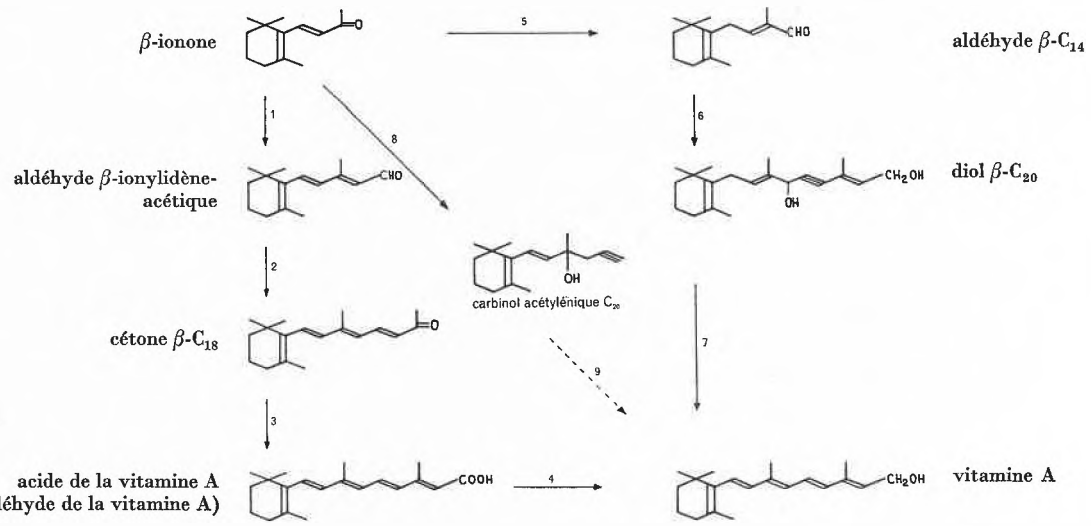
Vu la grande parenté constitutionnelle existant entre le β-carotène et la vitamine A, il est compréhensible que l'on ait utilisé pour leur synthèse les mêmes réactions, les mêmes produits de départ et les mêmes produits intermédiaires.

Presque toutes les synthèses de la vitamine A (fig. 5) partent de la β-ionone, une cétone monocyclique en C_{13}, que l'on obtient à partir de l'essence d'une plante tropicale ou par synthèse totale. Le plus souvent on prolonge par étapes la chaîne latérale de la β-ionone en passant par l'aldéhyde β-ionylidène-acétique et la cétone β-C_{18} pour aboutir à l'acide ou à l'aldéhyde de la vitamine A. Ces produits intermédiaires ont tous un système de liaisons doubles conjuguées ; ils sont très sensibles et s'isomérisent aisément en présence d'acide pour former les composés correspondants de configuration rétro, dans lesquels toutes les liaisons doubles sont déplacées.

Dans une première synthèse nous avons préparé, à partir de la β-ionone et du bromure de propargyle, un carbinol acétylénique en C_{16} qui, après condensation avec une cétone en C_4 et toute une série de laborieuses transformations, nous conduisit à la vitamine A.

Dans notre synthèse technique, la β-ionone est tout d'abord transformée en aldéhyde β-C_{14}, dans lequel la conjugaison des liaisons doubles est interrompue par un groupe CH_2.

Cet aldéhyde se condense avec un composé acétylénique en C_6 pour former un diol en C_{20} cristallin. Après



1. Réaction de REFORMATSKY, déshydratation, réduction par $LiAlH_4$, oxydation par MnO_2.
2. Condensation avec l'acétone.
3. Réaction de REFORMATSKY, déshydratation, saponification.
4. Réduction par $LiAlH_4$.
5. Synthèse glycidique, traitement alcalin.
6. Condensation de GRIGNARD avec le 1-hydroxy-3-méthyl-2-pentène-4-yne.
7. Hydrogénation partielle, acétylation, transposition allylique et déshydratation.
8. Condensation avec le bromure de propargyle à l'aide de zinc.
9. Condensation avec une cétone en C_4, suivie de laborieuses transformations.

Fig. 5. Synthèses de la vitamine A à partir de la β-ionone

hydrogénation partielle de la triple liaison et estérification du groupe alcool primaire, on déshydrate pour obtenir avec un bon rendement la vitamine A cristallisée. L'aldéhyde β-C_{14}, le carbinol acétylénique β-C_{16} et la cétone β-C_{18} sont aussi les produits de départ les plus importants des synthèses du β-carotène.

Hydrocarbures caroténoïdes

La fig. 6 indique les noms, les formules et l'activité vitaminique des hydrocarbures caroténoïdes les plus connus. La numérotation habituelle de ces composés est indiquée dans la formule du β-carotène. L'α-carotène possède d'un côté la constitution de l'α-ionone et de l'autre celle de la β-ionone. Le γ-carotène est acyclique d'une part et de structure β d'autre part. Ces deux corps ont environ la moitié de l'activité vitaminique du β-carotène. Le colorant rouge de la tomate, le lycopène, est un hydrocarbure polyénique aliphatique. Le dihydro-β-carotène possède deux groupes CH_2 au voisinage des cycles. Ces deux derniers composés sont dépourvus d'activité vitaminique.

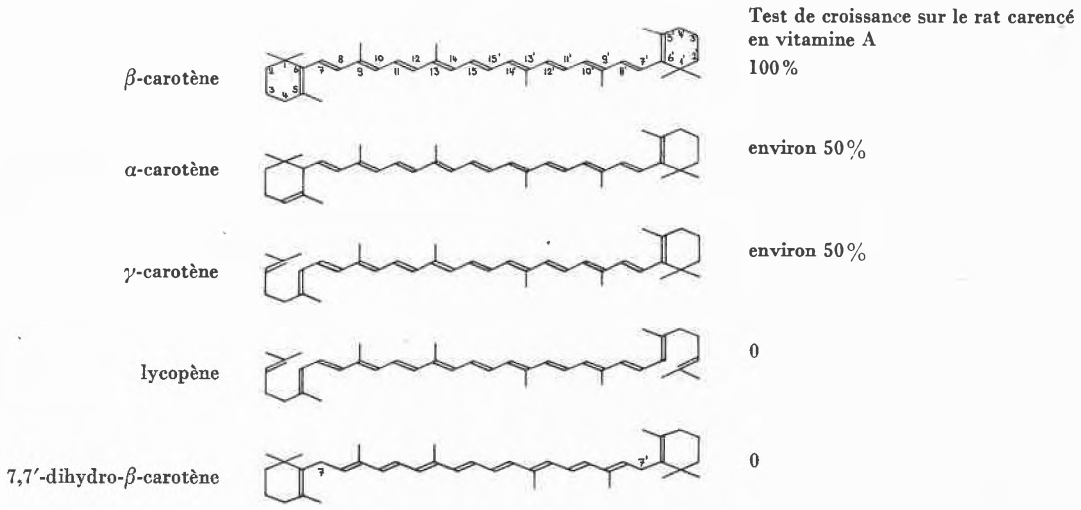


Fig. 6. Hydrocarbures caroténoïdes

Différents schémas ont été adoptés pour l'édification du squelette carboné en C_{40} (fig. 7).

Dans les synthèses du β-carotène, on fixe à chaque extrémité d'un chaînon symétrique central un composé cyclique. Suivant le premier schéma, 2 molécules d'un aldéhyde en C_{19} sont condensées avec de l'acétylène pour former le squelette en C_{40}. C'est le principe $C_{19}+C_2+C_{19}=C_{40}$ de la première synthèse d'INHOFFEN[3], sur laquelle reposent notre procédé technique pour la préparation du β-carotène[4] et diverses autres synthèses[5, 6, 7, 8, 9]. Dans le deuxième schéma, qui est à la base d'une autre synthèse d'INHOFFEN[10], 2 molécules de la cétone β-C_{18} sont reliées par du diacétylène. Le troisième chemin, suivi aussi bien par KARRER que par INHOFFEN et MILAS, part de composés acétyléniques en C_{16} et d'octènedione. KARRER synthétisa selon ce principe les carotènes α, β et γ et le lycopène[11].

Toutes ces synthèses utilisent les méthodes déjà employées dans notre procédé de préparation industrielle de la vitamine A, notamment : la condensation de cétones ou d'aldéhydes avec des composés acétyléniques, suivie de l'élimination des groupes hydroxyles formés aux points de condensation et de l'hydrogénation partielle des triples liaisons.

Dans nos synthèses selon les schémas $C_{14}+C_{12}+C_{14}=C_{40}$[13,14] et $C_{10}+C_{20}+C_{10}=C_{40}$[12], nous appliquons en partie de nouvelles méthodes de condensation.

Les produits intermédiaires les plus importants de nos synthèses sont indiqués dans la table 2. Ils sont classés par nombre croissant d'atomes de carbone dans six

[3] H. H. INHOFFEN, F. BOHLMANN, K. BARTRAM et H. POMMER, *Liebigs Ann. Chem. 570* (1950) 54.

[4] O. ISLER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RÜEGG et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 249.

[5] O. ISLER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RÜEGG et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 274.

[6] O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 449.

[7] O. ISLER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RÜEGG et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 454.

[8] O. ISLER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. SAUCY et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 2041.

[9] O. ISLER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. SAUCY et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 456.

[10] H. H. INHOFFEN, H. POMMER et F. BOHLMANN, *Liebigs Ann. Chem. 569* (1950) 237.

[11] P. KARRER et C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta 33* (1950) 1172, 1952. P. KARRER, C. H. EUGSTER et E. TOBLER, *Helv. Chim. Acta 33* (1950) 1349.

[12] O. ISLER, H. GUTMANN, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. RYSER et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 463.

[13] O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG et P. ZELLER, *Liebigs Ann. Chem. 603* (1957) 129.

[14] O. ISLER, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN, M. MONTAVON, R. RÜEGG et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 1256.

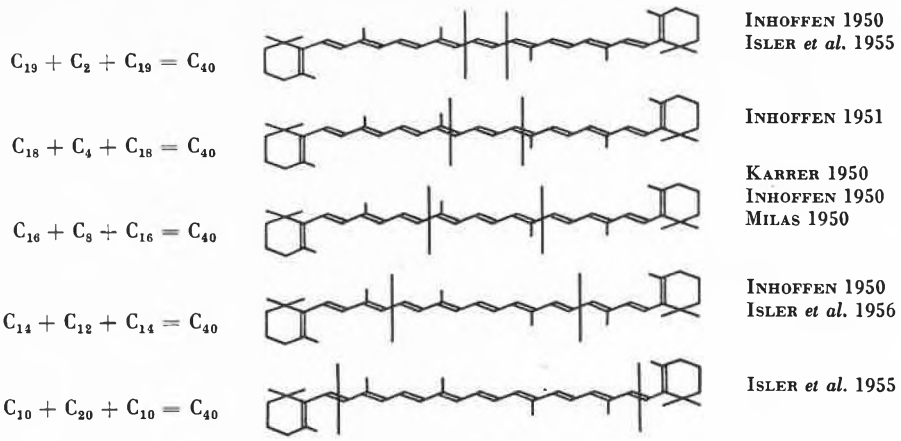
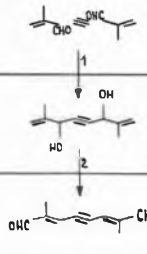
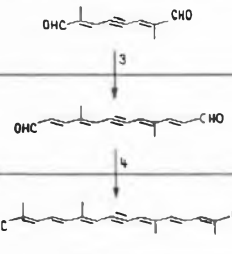
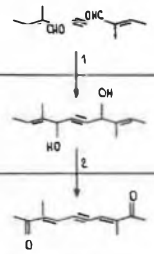


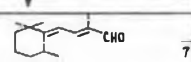
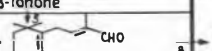
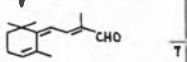
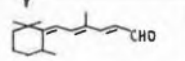
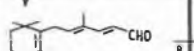
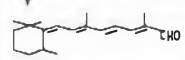
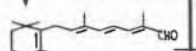
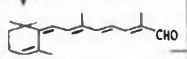
Fig. 7. Edification du squelette carboné en C_{40}

Table 2. Préparation des produits intermédiaires

a) Composés aliphatiques centraux

dialdéhyde C_{10}	dialdéhydes C_{14} et C_{20}	dicétone C_{12}
		

b) Composés cycliques

	série iso	série β	série déhydro-rétro	série déhydro-β	série iso substituée	série β substituée
C_9						
C_{11}						
C_{13}		β-ionone				
C_{14}						
C_{16}						
C_{19}						
C_{40}	β-carotène	β-carotène 7,7'-dihydro-β-carotène	isozéaxanthine canthaxanthine déhydro-rétro-carotène	3,4-déhydro-β-carotène 3,3',3,4'-bisdéhydro-β-carotène	zéaxanthine physaliène	zéaxanthine physaliène cryptoxanthine

1. Réaction de GRIGNARD
2. Transposition allylique et oxydation
3. Synthèse vinylique
4. Synthèse propénylique
5. Synthèse glycidique, traitement alcalin
6. Condensation avec éthoxyacétylène, hydrogénation partielle et traitement acide
7. Transposition par l'intermédiaire des esters ou des éthers énoliques
8. Bromuration et élimination de HBr
9. Synthèse selon INHOFFEN, *Liebigs Ann. Chem. 585* (1954) 126

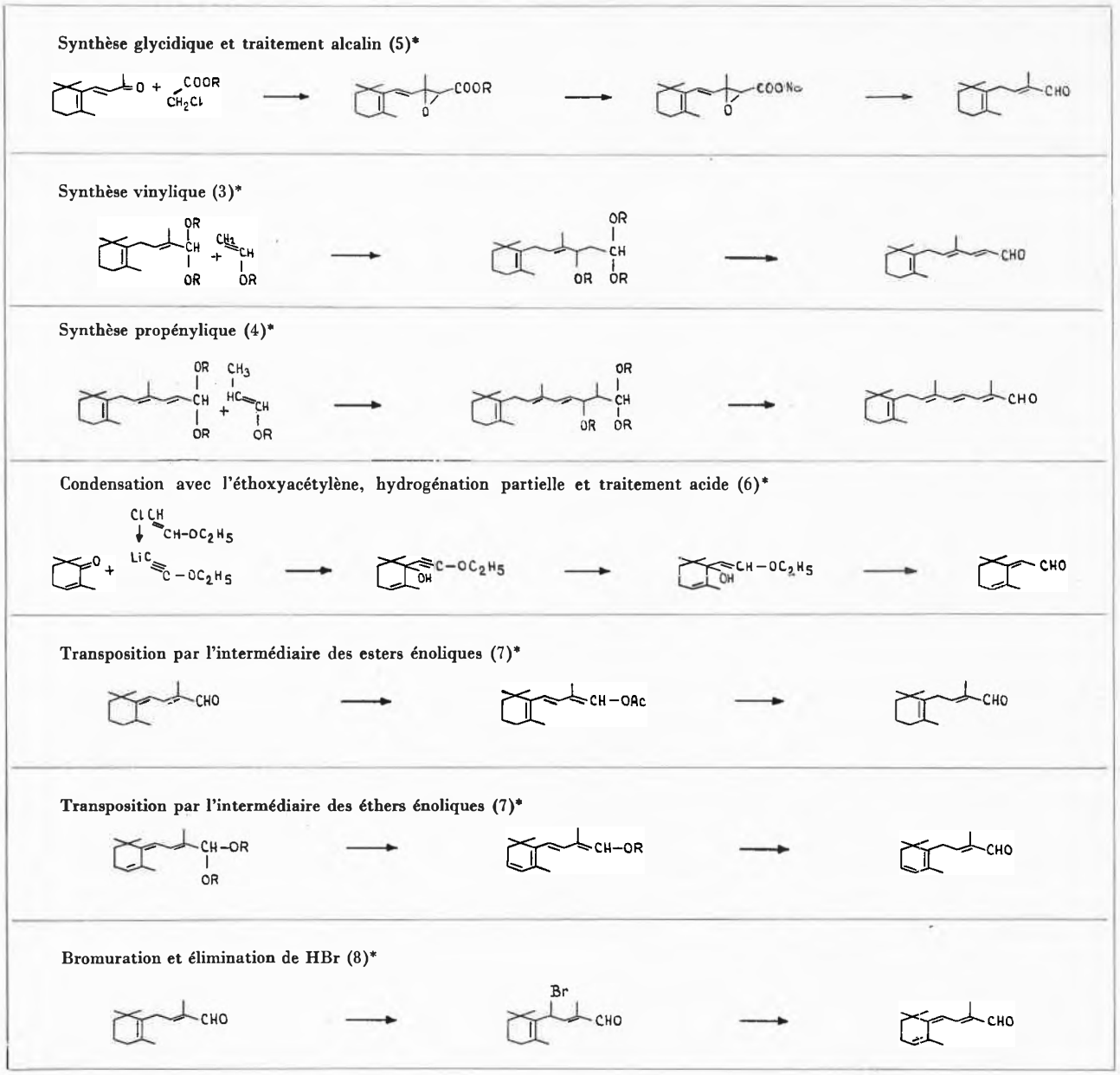


Fig. 8. Principales réactions utilisées pour la préparation des produits intermédiaires

séries différentes ; les principales méthodes utilisées pour leur préparations sont résumées dans la fig. 8. (Pour plus de détails nous renvoyons à nos précédentes publications[3, 8, 9, 12, 13, 15].)

Notre synthèse technique du β-carotène[4] est représentée par la fig. 9. Chaque étape donne un rendement supérieur à 75 %. Comme dans notre synthèse de la vitamine A, on prépare tout d'abord l'aldéhyde β-C_{14} par synthèse glycidique à partir de la β-ionone (fig. 8). Cet aldéhyde est ensuite transformé en aldéhyde β-C_{16} par synthèse vinylique. Celle-ci comprend trois opérations successives : acétalisation, condensation de l'acétal obtenu avec un éther vinylique et chauffage de l'éther-acétal formé en présence d'acide acétique, pour obtenir l'aldéhyde β-C_{16} cristallin avec un rendement global de 85 %. Le passage à l'aldéhyde β-C_{19} se fait par la même séquence d'opérations, au cours de laquelle on remplace l'éther vinylique par un éther propénylique. On obtient l'aldéhyde β-C_{19} avec un rendement de 80 % (fig. 8). Le reste de la synthèse suit en principe le chemin tracé par INHOFFEN[3]. Deux molécules d'aldéhyde β-C_{19} sont condensées avec de l'acétylène en une seule opération par la méthode de GRIGNARD pour former le diol β-C_{40}.

Ce dernier peut aussi être obtenu en deux étapes de la façon suivante : une molécule d'aldéhyde β-C_{19} est trai-

* cp. Table 2

[16] O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 259. M. MONTAVON, H. LINDLAR, R. MARBET, R. RÜEGG, G. RYSER, G. SAUCY, P. ZELLER et O. ISLER, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 1250.

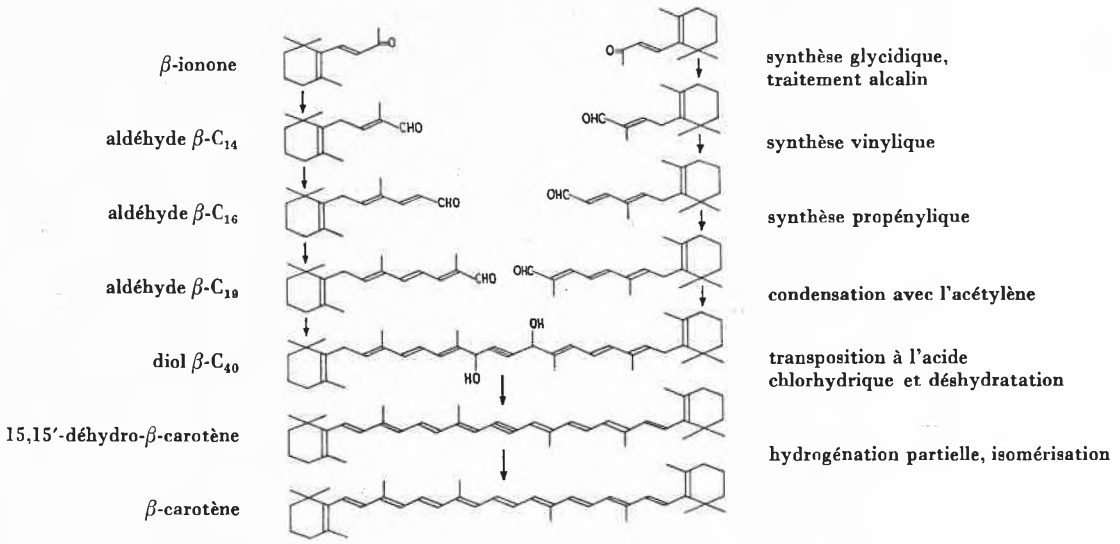


Fig. 9. La synthèse technique du β-carotène
$C_{19} + C_2 + C_{19} = C_{40}$

tée par de l'acétylure de lithium en présence d'ammoniac liquide, puis le carbinol acétylénique β-C_{21} ainsi formé est condensé par la méthode de GRIGNARD avec une deuxième molécule d'aldéhyde β-C_{19}. En soumettant le diol β-C_{40} obtenu par l'un ou l'autre procédé à une double déshydratation avec transposition allylique, il se forme un composé possédant une triple liaison centrale, le 15,15'-déhydro-β-carotène. Ce dernier est partiellement hydrogéné et le 15,15'-cis-β-carotène obtenu est finalement isomérisé en all-*trans*-β-carotène.

A l'exception du diol β-C_{40}, tous les produits intermédiaires de la synthèse sont aisément purifiés par cristallisation, ce qui est d'une grande importance pour l'obtention de β-carotène pur.

Le 15,15'-déhydro-β-carotène cristallise sous forme d'écailles oranges[16] (table 3).

L'hydrogénation partielle du 15,15'-déhydro-β-carotène à triple liaison centrale s'effectue en suspension dans de l'éther de pétrole à l'aide du catalyseur au palladium et au plomb de LINDLAR[17]. On obtient le 15,15'-*cis*-β-carotène sous forme de prismes allongés (table 3). L'isomérisation de celui-ci s'effectue par chauffage en suspension dans l'éther de pétrole. Le 15,15'-*cis*-β-carotène se transforme lentement en all-*trans*-β-carotène, qui, plus stable et moins soluble, cristallise en paillettes rouges (table 3).

La technique de travail en suspension offre un grand avantage: la majeure partie du produit est constamment présent dans le milieu réactionnel sous forme cristalline, ce qui, dans le cas de substances très sensibles, réduit les réactions secondaires au minimum. Les rendements obtenus sont presque quantitatifs.

[16] Les photographies de cristaux réalisées par H. WALDMANN ont été prises entre nicols croisés; bien que faussant légèrement les couleurs, cette technique permet d'augmenter les contrastes et de rendre fidèlement les formes caractéristiques des cristaux.

[17] H. LINDLAR, *Helv. Chim. Acta 35* (1952) 446.

La fig. 10 illustre, à l'aide des spectres d'absorption dans le visible et dans l'ultraviolet, la transformation du 15,15'-déhydro-β-carotène en *cis*-, puis en *trans*-β-

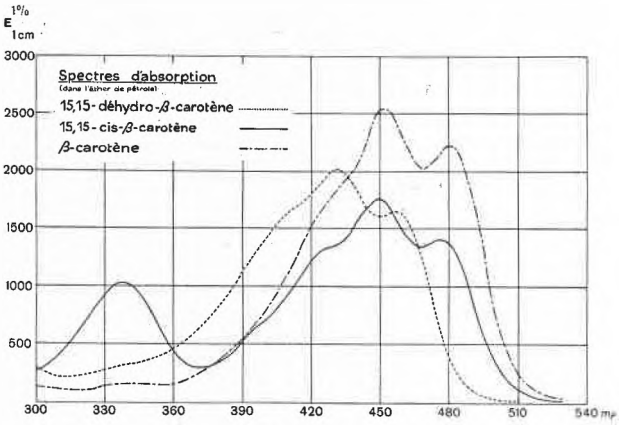


Fig. 10[4]

carotène. Un maximum aux environ de 340 mμ est caractéristique pour le 15,15'-*cis*-β-carotène. Ce maximum dénommé «*cis*-peak» (pointe «*cis*») n'existe pas dans le cas de l'isomère *trans*. C'est pour la forme all-*trans* qu'on enregistre la plus forte extinction.

La comparaison du β-carotène synthétique avec une préparation de β-carotène naturel extrait d'huile de palme a révélé la concordance totale de leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques. L'identité des deux produits est démontrée par la comparaison de leurs spectres d'absorption dans l'infrarouge (fig. 11).

Nous avons fait une étude toxicologique poussée du β-carotène synthétique. Pendant quatre mois, la haute dose journalière de 1 gramme par kilo de poids fut administrée à des souris et à des lapins sans qu'aucun

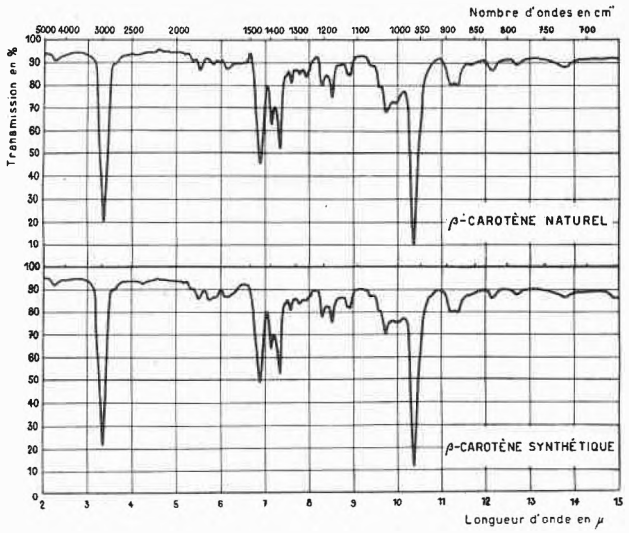
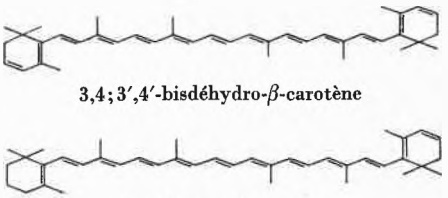


Fig. 11. Spectres d'absorption IR

symptôme d'intolérance ou d'altération de la formule sanguine se manifestât.

Nous avons développé un autre procédé de préparation du β-carotène[13] (fig. 12). L'édification du squelette carboné s'effectue selon le schéma $C_{14} + C_{12} + C_{14} = C_{40}$ en condensant aux deux extrémités d'un chaînon central en C_{12} deux molécules d'un composant cyclique en C_{14}. A cet effet, on utilise une suite de réactions analogues à celles employées pour le passage de l'aldéhyde β-C_{14} aux homologues β-C_{16} et β-C_{19} par synthèses vinylique et propénylique. Deux molécules d'acétal β-C_{14} se condensent avec une molécule du diéther énolique C_{12} en présence de chlorure de zinc anhydre pour former le diétheracétal β-C_{40}. Ce dernier donne, par chauffage en présence d'acide acétique, la dicétone β-C_{40}, qui est à son tour réduite en diol β-C_{40} par la méthode de MEERWEIN-PONNDORF. En soumettant ce nouveau diol à une double déshydratation avec transposition allylique on obtient le 15,15′-déhydro-β-carotène à triple liaison centrale, dont la transformation en β-carotène a été décrite précédemment. Toutes les étapes donnent d'excellents rendements et la synthèse se prête bien à la préparation des caroténoïdes de structure symétrique. Par des synthèses analogues à celles que nous venons de décrire, nous avons préparé, à partir de divers aldéhydes en C_{14} et en C_{19}, deux autres hydrocarbures caroténoïdes[5, 13] (fig. 13).



3,4;3′,4′-bisdéhydro-β-carotène

3,4-déhydro-β-carotène

Fig. 13

Le 3,4;3′,4′-bisdéhydro-β-carotène est préparé par l'une ou l'autre synthèse à partir de l'aldéhyde déhydro-β-C_{14} ou C_{19}. Il contient dans chaque cycle une liaison double supplémentaire et est au β-carotène ce que la vitamine A_2 est à la vitamine A. Il cristallise en paillettes (table 3), qui se dissolvent dans l'huile avec une coloration rouge. Il possède 38% de l'activité vitaminique du β-carotène. Au cours de sa résorption, il est vraisemblablement transformé en vitamine A_2, dont l'effet de croissance

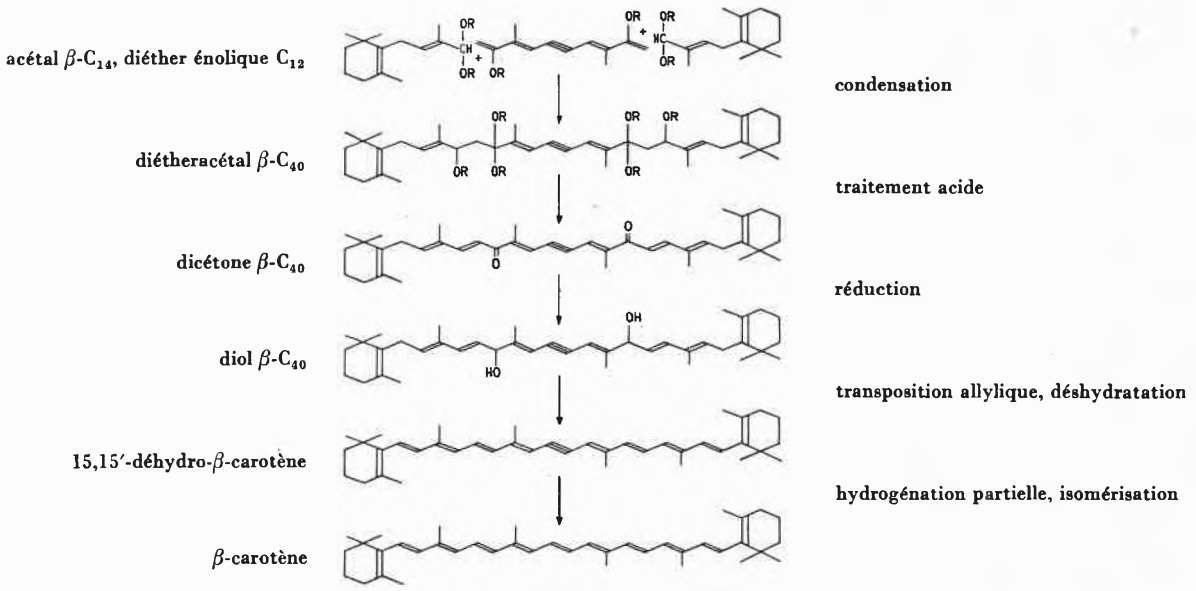


Fig. 12. β-Carotène à partir de l'acétal β-C_{14} et du diéther énolique C_{12}
$C_{14} + C_{12} + C_{14} = C_{40}$

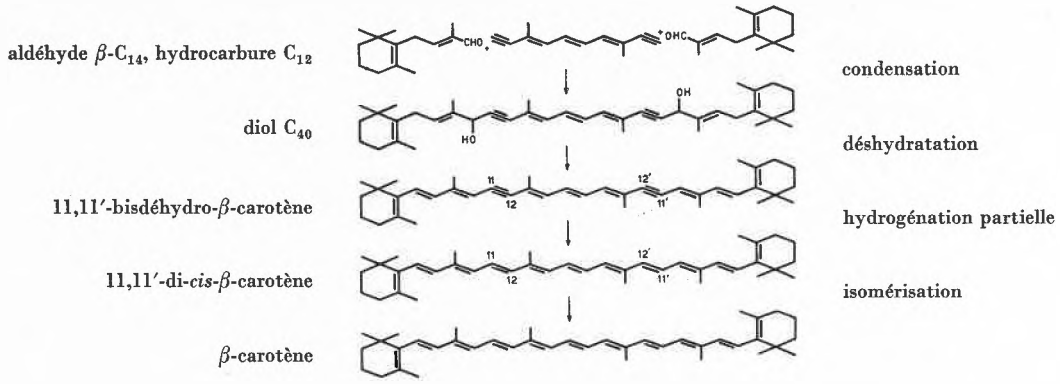


Fig. 14. 11,11'-Di-*cis*-β-carotène à partir de l'aldéhyde β-C_{14} et de l'hydrocarbure diacétylénique C_{12}
$C_{14} + C_{12} + C_{14} = C_{40}$

est également environ le 38% de celui de la vitamine A. Le 3,4-déhydro-β-carotène est préparé à partir d'une molécule d'aldéhyde β-C_{19} et d'une molécule d'aldéhyde déhydro-β-C_{19}. Il contient une liaison double supplémentaire dans l'un des cycles et peut, de ce fait, être scindé partiellement en vitamine A et partiellement en vitamine A_2. Il possède 75% de l'effet de croissance du β-carotène. Il cristallise en paillettes d'un rouge légèrement plus clair que le composé précédent (table 3).

Nous avons récemment décrit une synthèse du 11,11'-di-*cis*-β-carotène[14] selon le schéma $C_{14} + C_{12} + C_{14} = C_{40}$ (fig. 14). On condense un hydrocarbure diacétylénique en C_{12} par l'intermédiaire de son sel double de lithium avec deux molécules d'aldéhyde β-C_{14} pour former un diol en C_{40}. En soumettant ce dernier à une double déshydratation avec transposition allylique, on obtient le 11,11'-bisdéhydro-β-carotène. L'hydrogénation partielle des triples liaisons conduit au 11,11'-di-*cis*-β-carotène. Le déroulement de la synthèse a été suivi par mesure des spectres d'absorption dans le visible et dans l'ultraviolet (fig. 15). Le spectre de l'hydrocarbure en C_{12} présente une courbe accidentée avec une très forte extinction. Le passage au 11,11'-bisdéhydro-β-carotène et au 11,11'-di-*cis*-β-carotène est accompagné par la chute

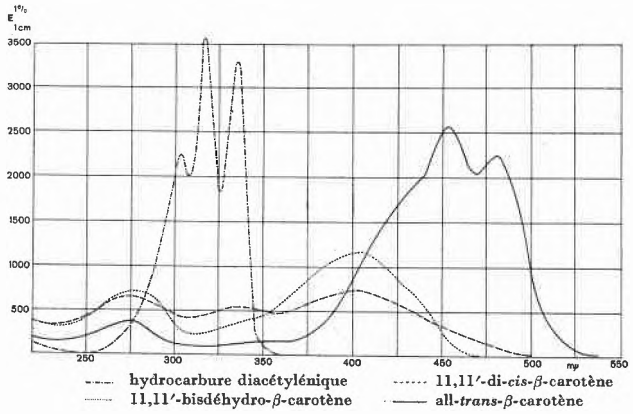


Fig. 15[14]. Spectres d'absorption

attendue de l'extinction ; les deux composés ne présentent que de larges maxima peu marqués. L'isomérisation du composé di-*cis* en β-carotène all-*trans*, qui requiert des conditions énergiques, provoque un fort accroissement de l'extinction avec déplacement simultané des maxima vers de plus grandes longueurs d'onde.

Le 11,11'-bisdéhydro-β-carotène cristallise en longues aiguilles jaunes, le 11,11'-di-*cis*-β-carotène en paillettes brun-orange (table 3). L'activité provitaminique A de ce dernier a été déterminée : l'effet de croissance obtenu correspond à environ 30% de celui du β-carotène all-*trans*.

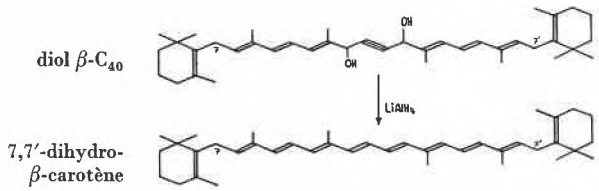


Fig. 16. Synthèse du 7,7'-dihydro-β-carotène à partir du diol β-C_{40}

Le 7,7'-dihydro-β-carotène se prépare aisément, d'après la méthode de WHITING, à partir du diol β-C_{40}, produit intermédiaire de notre synthèse technique du β-carotène (fig. 16). WHITING[18] a montré que les glycols obtenus par condensation de deux aldéhydes ou cétones avec de l'acétylène sont transformés en dienes par traitement avec un excès d'hydrure double de lithium et d'aluminium. En chauffant une solution d'une molécule-gramme de diol β-C_{40} à 60° dans de la diéthylaniline avec trois molécule-grammes de réactif, on obtient le 7,7'-dihydro-β-carotène avec un rendement supérieur à 80%. Ce composé cristallise en écailles hexagonales (table 3), qui se dissolvent dans l'huile avec une coloration jaune intense. Lors de l'administration prolongée au rat et au lapin, il s'est révélé atoxique.

En appliquant la réaction de WHITING à divers diols en C_{40} préparés à partir des différents aldéhydes en C_{19}

[18] P. NAYLER et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc. 1954*, 4006.

décrits plus haut (table 2), nous avons obtenus plusieurs autres hydrocarbures caroténoïdes, entre autres le déhydro-rétro-carotène ou isocarotène (fig. 17). Ce composé cristallise en lancettes rouge foncé (table 3).

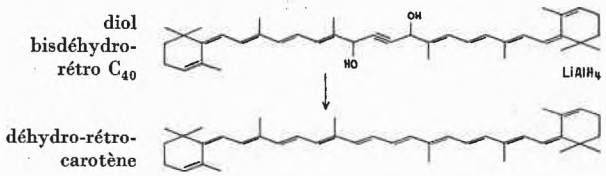


Fig. 17. Synthèse du déhydro-rétro-carotène

Signalons, à titre de curiosité, la synthèse d'hydrocarbures caroténoïdes composés de 10 et de 12 unités d'isoprène. Ces composés en C_{50} et C_{60}, dénommés respectivement décapréno-β-carotène et dodécapréno-β-carotène, ont été synthétisés par KARRER[19] selon la méthode à l'octènedione avec d'infimes rendements (fig. 18). Le décapréno-β-carotène s'obtient beaucoup

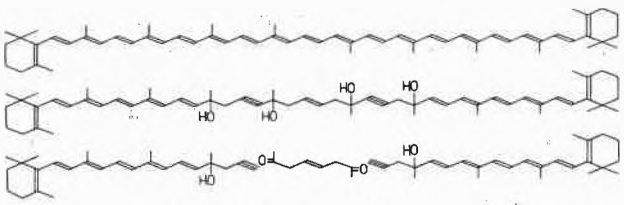


Fig. 18. Dodécapréno-β-carotène
$C_{26} + C_8 + C_{26} = C_{60}$

plus aisément à partir de l'acétal β-C_{19} et du diéther énolique C_{12}, suivant le schéma $C_{19} + C_{12} + C_{19} = C_{50}$[13] (fig. 19).

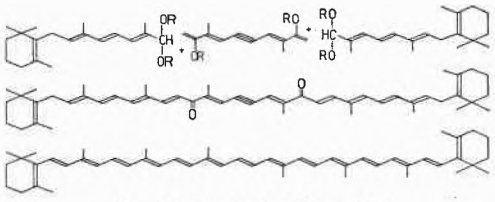


Fig. 19. Décapréno-β-carotène
$C_{19} + C_{12} + C_{19} = C_{50}$

Il cristallise en aiguilles bleu foncé à reflets métalliques (table 3), qui donnent des solutions d'un rouge intense. Le dodécapréno-β-carotène de KARRER se dissout avec une coloration violette.

Nous avons développé un procédé technique de préparation du lycopène[12] à partir du linalol et de l'aldéhyde de la crocétine, selon le schéma $C_{10} + C_{20} + C_{10} = C_{40}$ (fig. 20). L'aldéhyde de la crocétine est préparé par hydrogénation partielle d'un dialdéhyde symétrique en C_{20} à triple liaison centrale, que l'on obtient en prolongeant successivement en ses deux extrémités un dialdéhyde symétrique en C_{10} par une double synthèse vinylique puis une double synthèse propénylique (table 2). La condensation de l'aldéhyde de la crocétine avec le

[19] P. KARRER et C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 28, 1805.

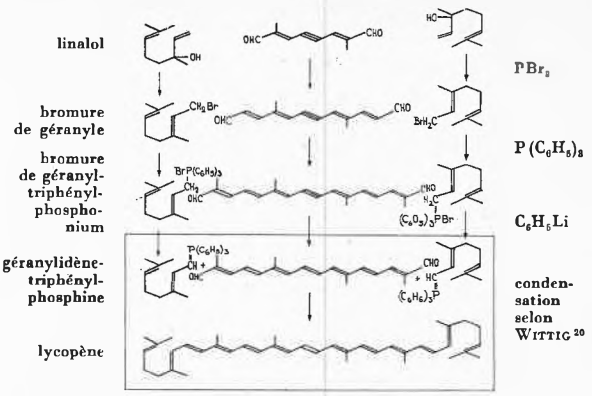


Fig. 20. Synthèse du lycopène
à partir du linalol et du dialdéhyde C_{20}

composé en C_{10} préparé à partir du linalol s'opère selon l'élégante méthode de WITTIG[20]: traité par le tribromure de phosphore, le linalol conduit au bromure de géranyle, que l'on condense avec la triphénylphosphine en bromure de géranyl-triphényl-phosphonium. En soumettant ce dernier à l'action du phényllithium, on obtient une solution rouge foncé de géranylidène-triphénylphosphine. L'adjonction de l'aldéhyde de la crocétine provoque la précipitation d'un composé d'addition, qui, par chauffage, se scinde en oxyde de triphényl-phosphine et lycopène. Celui-ci est purifié par cristallisation. Il forme de petites aiguilles rouges, fondant à 173° (table 3). Le mélange avec un échantillon de lycopène naturel extrait de purée de tomate ne donne pas de dépression du point de fusion. Les spectres d'absorption des deux préparations dans le visible, dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge sont identiques (fig. 21). L'administration prolongée de fortes doses de lycopène synthétique au rat et au lapin ne provoque l'apparition d'aucun phénomène toxique.

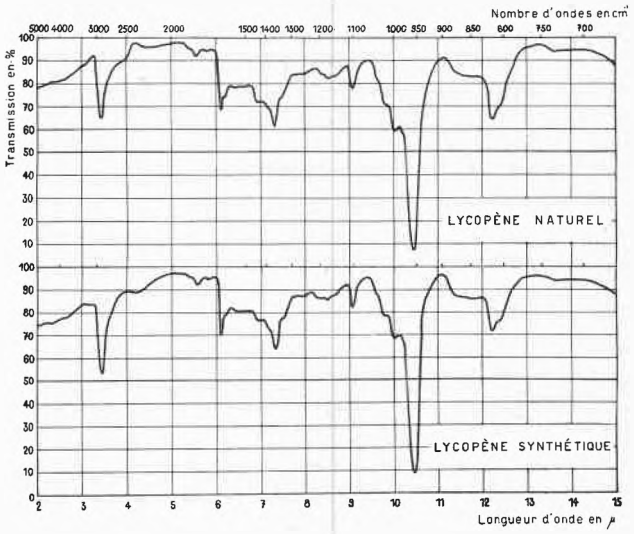


Fig. 21[12]. Spectres d'absorption IR

[20] G. WITTIG et U. SCHÖLLKOPF, *Ber. dtsch. chem. Ges. 87* (1954) 1318.

Acides caroténoïdes

Abandonnons ici les hydrocarbures caroténoïdes, pour considérer brièvement deux acides dicarboxyliques polyéniques (fig. 22):

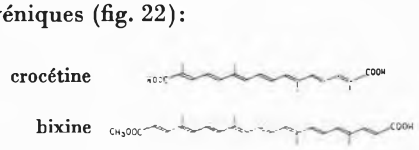


Fig. 22. Acides dicarboxyliques caroténoïdes

La crocétine est un acide dicarboxylique de formule $C_{20}H_{24}O_4$; la bixine est l'ester monométhylique de la norbixine, acide dicarboxylique homologue de la crocétine, de formule $C_{24}H_{28}O_4$. Ces deux acides sont formés dans la nature vraisemblablement par oxydation de caroténoïdes en C_{40} (fig. 4). La bixine apparaît à l'époque de la maturation à la surface des graines d'une plante tropicale, nommée *Bixa orellana*. Des concentrés de ce colorant orange sont utilisés, sous le nom d'*Annato*, pour la coloration de certains aliments, tels le beurre, le fromage, la margarine, etc. On trouve la crocétine dans le safran sous forme de diester du gentiobiose.

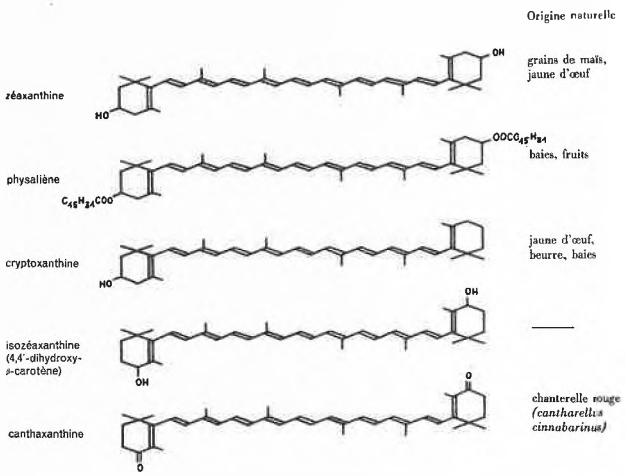


Fig. 24. Caroténoïdes oxygénés

le jaune d'œuf. On la rencontre aussi sous forme de dipalmitate, dénommé physaliène, dans de nombreux fruits et baies. Les grains de maïs et le jaune d'œuf contiennent aussi de la cryptoxanthine qui dérive également du β-carotène et possède une seule fonction hydroxyle dans l'un des cycles. Le 4,4'-dihydroxy-β-carotène ou isozéaxanthine n'a pas encore été découvert dans la nature. La dicétone correspondante, la canthaxanthine, a été isolée à partir d'un champignon comestible, le *Cantharellus cinnabarinus*.

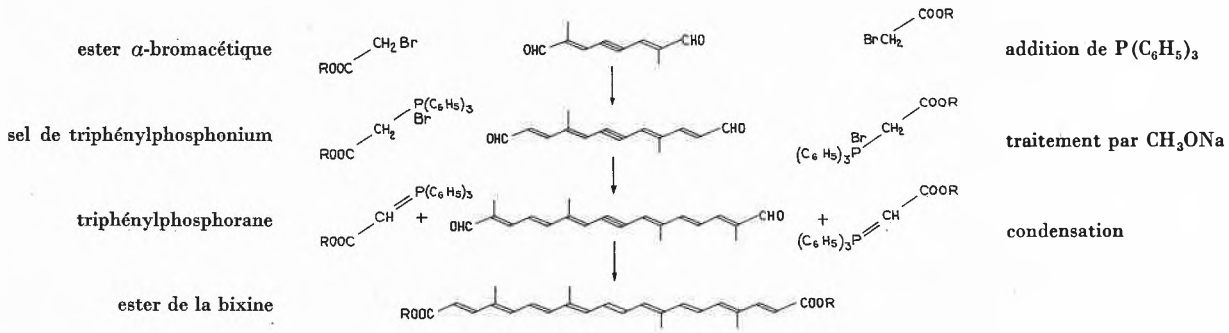


Fig. 23. Synthèse des esters de la bixine
$C_2 + C_{20} + C_2 = C_{24}$

La synthèse des esters de ces deux acides polyéniques s'effectue selon la méthode de WITTIG à partir de dialdéhydes symétriques en C_{14} et C_{20} et d'esters α-bromacétiques et α-bromopropioniques[21].

La synthèse des esters de la bixine est indiquée en détail sur la fig. 23. La méthylbixine cristallise en petites aiguilles rouges (table 4). L'ester diméthylique de la crocétine forme des plaques jaunes, dont les contours dessinent des losanges réguliers (table 4).

Caroténoïdes oxygénés

Nous arrivons aux caroténoïdes oxygénés dont nous avons synthétisé jusqu'à présent cinq représentants (fig. 24).

La zéaxanthine ou 3,3'-dihydroxy-β-carotène se trouve en quantités abondantes dans les grains de maïs et dans

Contrairement au β-carotène et au lycopène, les caroténoïdes hydroxylés possèdent des centres d'asymétrie. Les produits naturels sont doués de pouvoir rotatoire, tandis que la synthèse conduit aux composés racémiques.

BROCKMANN et VÖLKER[22] reconnaissent en 1934 déjà l'importance des caroténoïdes hydroxylés dans l'élevage de la volaille. Ils soumirent des canaris et des poules à un régime alimentaire exempt de caroténoïdes. Alors que le plumage des premiers devenait pratiquement blanc après la mue, les poules pondaient des œufs à jaunes de plus en plus pâles. Ces symptômes disparurent ra-

[21] O. ISLER, H. GUTMANN, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. RYSER et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 1242.

[22] H. BROCKMANN et O. VÖLKER, *Z. physiol. Chem. 224* (1934) 193.

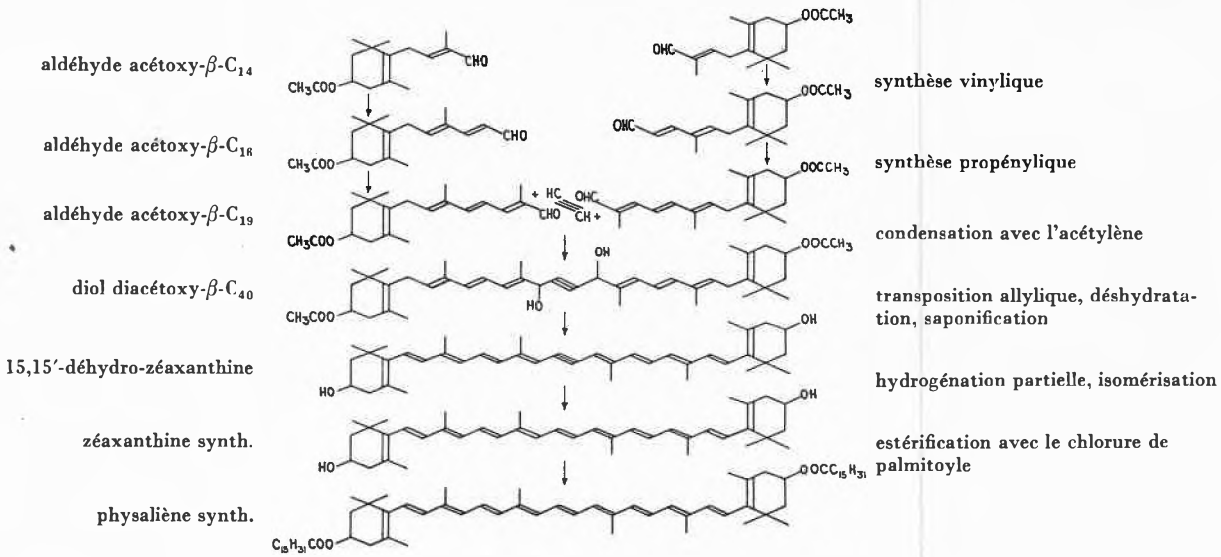


Fig. 25. Zéaxanthine et physaliène à partir de l'aldéhyde acétoxy-β-C_{14}
$C_{19} + C_2 + C_{19} = C_{40}$

pidement après administration de zéaxanthine, alors que les hydrocarbures caroténoïdes étaient sans effet (table 4). Les caroténoïdes hydroxylés ont aussi une action marquée sur la coloration de la chair, de la peau, du bec et des pattes de la poule et de nombreux autres oiseaux.

La fig. 25 représente la synthèse de la zéaxanthine et du physaliène à partir de l'aldéhyde acétoxy-β-C_{14}[9], selon le schéma $C_{19} + C_2 + C_{19} = C_{40}$ de notre procédé industriel de préparation du β-carotène. L'aldéhyde en C_{14} est transformé successivement en aldéhyde C_{16} puis C_{19} par synthèses vinylique et propénylique. L'aldéhyde en C_{19} est ensuite condensé par une réaction de GRIGNARD avec de l'acétylène. En soumettant le diol obtenu à une double déshydratation avec transposition allylique, puis à une saponification, on obtient la 15,15'-déhydrozéaxanthine à triple liaison centrale. Le passage à la zéaxanthine s'opère comme précédemment par hydrogénation partielle et isomérisation. Enfin l'estérification avec le chlorure de palmitoyle conduit au physaliène.

Une autre synthèse[13] de la zéaxanthine utilise le principe $C_{14} + C_{12} + C_{14} = C_{40}$ (fig. 26). Les différentes étapes sont identiques à celles de la synthèse correspondante du β-carotène (fig. 12).

La comparaison de nos préparations synthétiques avec des échantillons de zéaxanthine et de physaliène extraits de calices et de fruits de *Physalis* a montré la parfaite concordance de leur points de fusion. L'épreuve du mé-

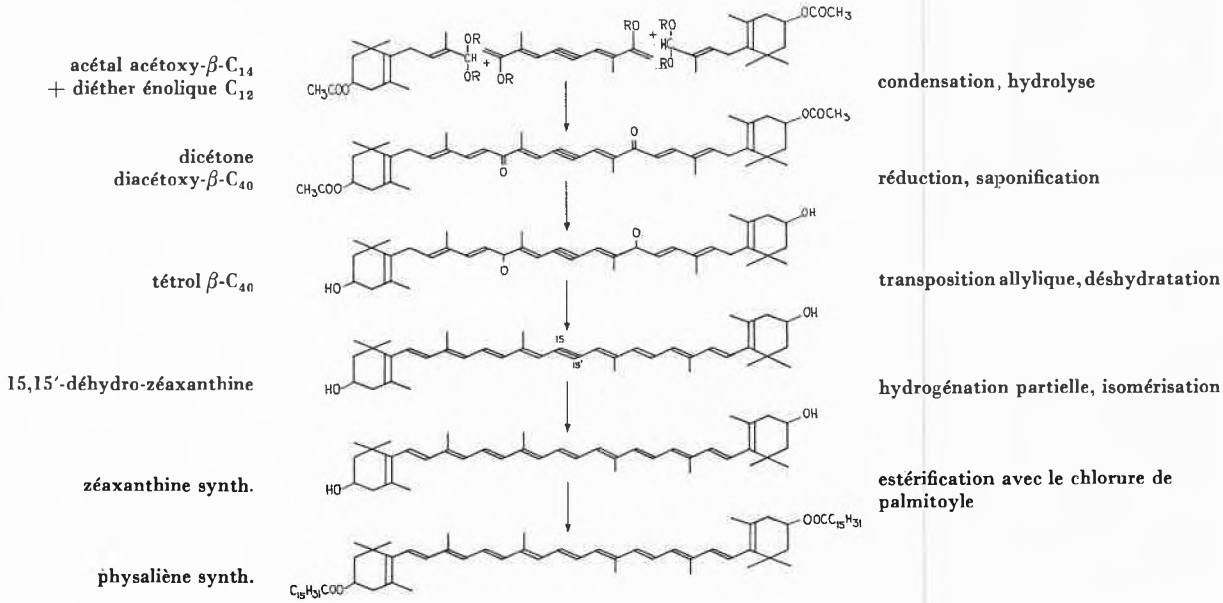
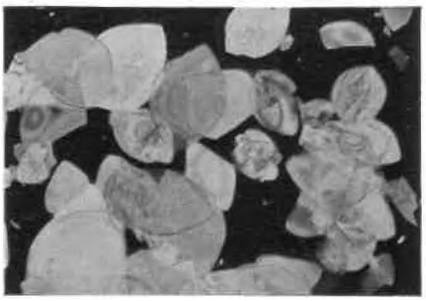


Fig. 26. Zéaxanthine et physaliène à partir de l'acétal acétoxy-β-C_{14}
$C_{14} + C_{12} + C_{14} = C_{40}$

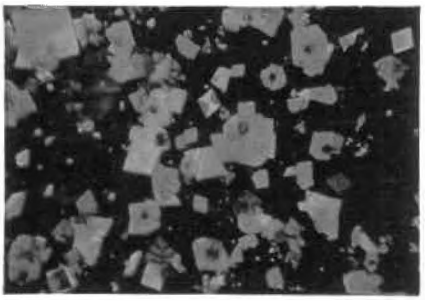
Table 3

Hydrocarbures caroténoïdes



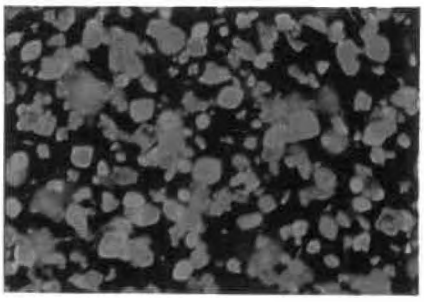
15,15′-déhydro-β-carotène

15,15′-*cis*-β-carotène

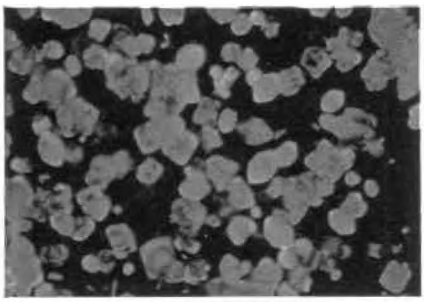


all-*trans*-β-carotène

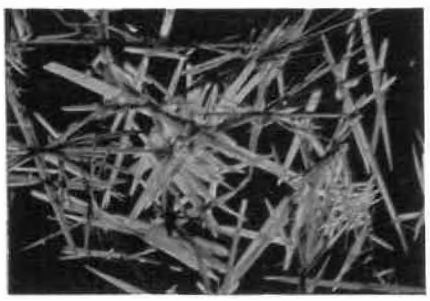
7,7′-dihydro-β-carotène



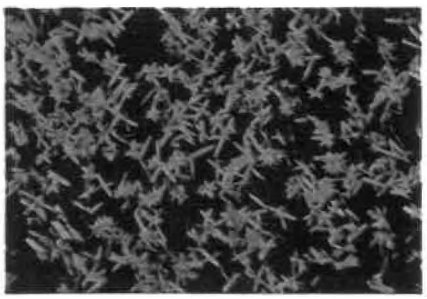
3,4-déhydro-β-carotène



3,4 ;3′,4′-bisdéhydro-β-carotène

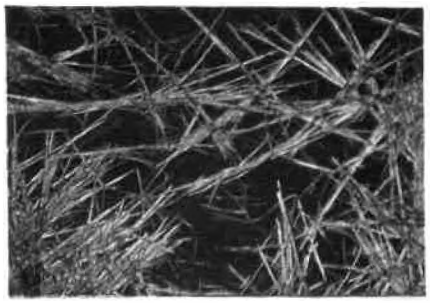


déhydro-rétro-carotène

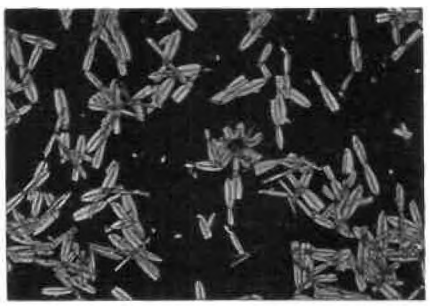


lycopène

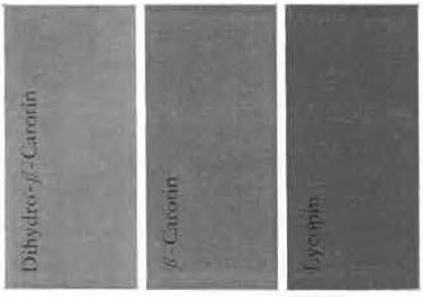
décapréno-β-carotène



11,11′-bisdéhydro-β-carotène



11,11′-di-*cis*-β-carotène



solutions colorées

Les images de la table en couleur ont déjà été publiées en groupes, voir littérature 4, 7 (page 4), 21 (page 11) et 25 (page 17)

l'éther forme un composé instable, le 4,4′-dibromo-15,15′-déhydro-β-carotène. Ce dernier donne, par réaction avec l'oxyde d'argent, le 4,4′-dihydroxy-15,15′-déhydro-β-carotène, qu'on transforme en isozéaxanthine par hydrogénation partielle et isomérisation subséquente. L'oxydation de l'isozéaxanthine par l'oxyde de manganèse ou selon la méthode d'OPPENAUER conduit à la canthaxanthine. L'isozéaxanthine cristallise en belles aiguilles rouges. La canthaxanthine, le colorant d'une variété de chanterelle, forme des lancettes d'un rouge violacé (table 4) ; elle donne des solutions rouge carmin et se distingue par sa grande stabilité et son pouvoir colorant intense.

Les quelques synthèses que nous venons de décrire et leurs nombreux développement possibles rendent en principe bon nombre de caroténoïdes facilement accessibles. Nous avons déjà préparé plusieurs tonnes de β-carotène pour l'industrie alimentaire. La production industrielle du lycopène pourra débuter sous peu, alors

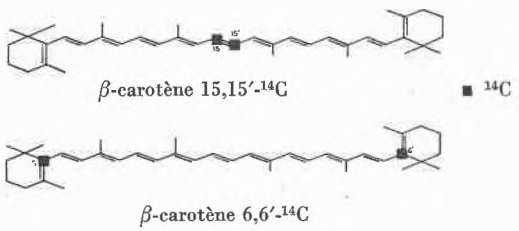


Fig. 29. Etude du métabolisme des caroténoïdes à l'aide du radiocarbone 14

que le développement de nos synthèses de la zéaxanthine et de la canthaxanthine est encore à l'étude.

mation et de dégradation. A cet effet, des préparations de β-carotène marqué par le radiocarbone 14 en position 15,15′ et 6,6′ ont été synthétisées[23, 24] (fig. 29). Nos diverses synthèses permettent en effet d'introduire du carbone radioactif dans n'importe quelle position de la molécule.

La biosynthèse du β-carotène à partir d'acétate radioactif et de l'unité d'isoprène que constitue la β-méthyl-β-hydroxy-δ-valérolactone a brièvement été décrite plus haut (fig. 3).

La fig. 30 donne un aperçu de la biosynthèse du β-carotène et de la vitamine A, en comparaison avec celle de quelques autres composés naturels de structure isoprénique, formés également à partir de l'acide acétique. La cellule végétale peut réunir 2, 3 ou 4 restes d'isoprène pour édifier les mono-, sesqui- et diterpènes, tel le phytol, qui est un élément constitutif des vitamines E et K_1 et de la chlorophylle. Partant de six restes d'isoprène, la cellule tant animale que végétale peut synthétiser le squalène, dont la formule symétrique comporte, à l'instar de celle du β-carotène, deux parties identiques, constituées chacune par trois unités isopréniques reliées de façon régulière. La cyclisation du squalène conduit, dans le règne animal, au lanostérol et au cholestérol et, dans le règne végétal, aux nombreux triterpènes.

La biogenèse de ces composés est schématisée sur la fig. 31, qui indique de façon apparente la construction

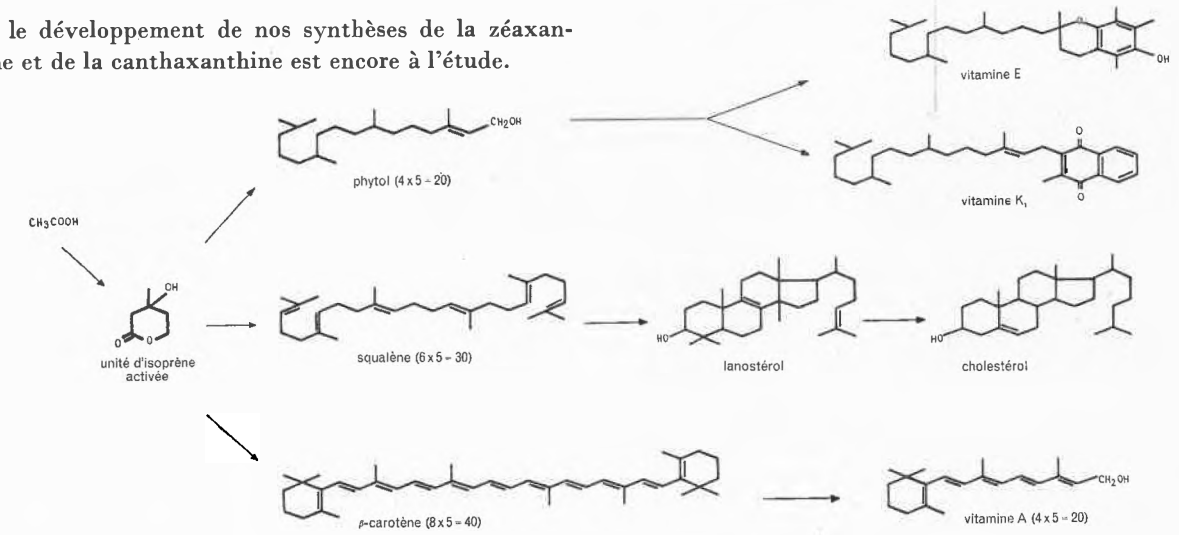


Fig. 30. Biosynthèse de composés naturels de structure isoprénique

Pour terminer, considérons encore quelques problèmes d'actualité en rapport avec la chimie des caroténoïdes, dans le cadre plus vaste des composés naturels de structure isoprénique.

Les traceurs radioactifs sont un instrument de travail précieux dans l'étude du métabolisme des caroténoïdes, permettant d'une part leur localisation dans les tissus, d'autre part la détection de leurs produits de transformation régulière en unités d'isoprène et l'origine des atomes de carbone provenant alternativement des groupes méthyle et carboxyle de l'acide acétique.

Les synthèses présentées ici sont le résultat du travail d'une équipe enthousiaste. La partie chimique a été

[23] H. H. INHOFFEN, U. SCHWIETER, C. O. CHICHESTER et G. MACKINNEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1053.
[24] J. WÜRSCH et O. SCHWIETER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1067.

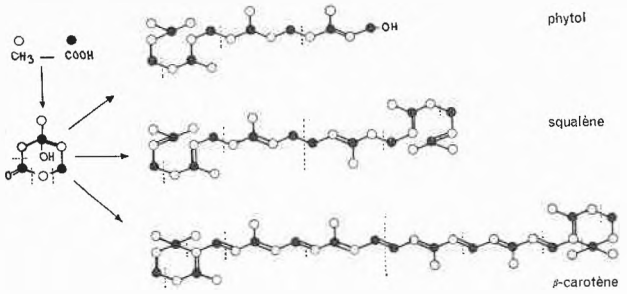


Fig. 31. Biogenèse de composés naturels de structure isoprénique

exécutée en particulier par MM. LINDLAR, MONTAVON, RÜEGG, SAUCY et ZELLER avec beaucoup d'adresse et de fantaisie. M. WINTERSTEIN a isolé toutes les préparations naturelles et MM. KOFLER et CHOPARD ont effectué les mesures physicochimiques. Le docteur STUDER et le docteur ZBINDEN ont fait les études toxicologiques, Madame PFALTZ et le professeur WISS les dosages biologiques.

[25] O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. SAUCY et P. ZELLER, *Verh. Naturf. Ges. Basel 67* (1956) 379.

Chemische Strahlenmessung*

Von W. MINDER, Bern

Radium-Institut und Röntgen-Institut der Universität Bern

Summary

In the large and rapidly growing work, connected with atomic energy radiation chemistry is becoming more and more important in different fields of research and industry. In this connection problems and methods of radiation dose measurements are of essential interest. Many of these problems cannot be resolved by conventionel measuring principles or devices. It is obvious that irreversible changes of chemical compounds by ionizing radiations may be used as a measuring principle for these radiations. In the past years different radiation chemical methods for radiation dose measurements have been worked out, which are of special importance in radiation chemical work. The present paper gives a critical view on the best known chemical dose measuring reactions and their applications to special problems of dosimetry. Using convenient reactions, such as oxidation of ferrous sulphate, reduction of ceric salts and formation of halogenic acids from halogene containing hydrocarbons in aqueous solutions, dose measurements can be performed with almost the same degree of accuracy as by conventionel methods. Two problems of fundamental interest have been investigated and described in some detail. The yields of the best known chemical reactions for dosimetrical purposes are not quite constant over the whole range of photon energies, compared with careful ionization measurements. At very low photon energies the yields fall down and at very high energies they rise slightly. Over the whole range of conventional photon radiations, including all those produced by radioactive substances, the yields are practically constant, so that dose measurements within this field can be made without corrections, if not very high accuracies are needed. The variations of the radiation chemical yields, used for dosimetrical purposes are probably due to the variation of linear energy transfer at low photon energies which, at high energies, is not completely compensated by the polarization effect. These facts are discussed and the results are compared with well established values from the literature.

1. Einleitung

Der Begriff «*Strahlenchemie*» (Radiation Chemistry) (ALLSOPP[1]) soll das besondere Wissensgebiet bezeichnen, welches alle Erscheinungen chemischer Veränderungen beliebiger stofflicher Systeme unter dem Einfluß «ionisierender Strahlungen» umfaßt. Damit ist eine begriffliche Abgrenzung gegen die Photochemie einerseits und gegen die «Radiochemie» (Radiochemistry) andererseits vorgenommen, wobei der letztere Ausdruck die besondern Gegebenheiten, Methoden und Ergebnisse der Chemie radioaktiver Stoffe umschließen soll. Die Strahlenchemie ist in ihrer heutigen Problematik und Methodik eine sehr junge Disziplin; sie hat aber besonders im Hinblick auf die Atomenergietechnik schon eine grundsätzliche Bedeutung erlangt, ist doch ohne spezifisch strahlenchemische Voraussetzungen eine sinnvolle Bearbeitung all der mannigfaltigen Materialprobleme[2,3,4,5,6] oder aber der besondern Reaktionen des Verzögerers D_2O und deren Folgen nicht möglich. Weiter werden die bei der Atomtechnik anfallenden großen Mengen radioaktiver Stoffe sicher in steigendem Maße eine technische Verwertung als Strahlenquellen finden[7].

Das besondere Wesen der *quantitativen* Strahlenchemie besteht in der Verbindung der primären Wechselwirkungen ionisierender Strahlungen in Materie mit den im Einzelfall eintretenden besondern Veränderungen des bestrahlten Systems und den dabei erfaßbaren Reaktionsprodukten, mit dem Ziel einer quantitativen reaktionskinetischen und energetischen Verknüpfung. Die Voraussetzungen zu einem vertieften strahlenchemischen Arbeiten sind demnach, neben der quantitativen Analyse, die quantitativen Kenntnisse aller strahlenenergetischen Erscheinungen in allen Phasen der Materie, in ihrer besondern, im Einzelfall vorgegebenen Natur und Zusammensetzung bei verschiedenen Strahlungen und

* Nach einem Vortrag in der Internationalen Kommission für radiologische Einheiten und Messungen, 1956.

[1] C. B. ALLSOPP, *Brit. J. Radiol. 24* (1951) 413.

[2] S. BLOCK, *Atomkernenergie 2* (1957) 18.

[3] D. S. BILLINGTON, *Nucleonics* 14. 9. 54 (1956).

[4] O. SISSMAN und J. C. WILSON, *Nucleonics* 14. 9. 58 (1956).

[5] H. J. ROTHE, *Atomkernenergie* 1. 202 (1956).

[6] J. C. BRESSEE, J. R. FLANARY, J. H. GOODE, C. D. WATSON und J. S. WATSON, *Nucleonics* 14. 9. 75 (1956).

[7] P. HARTECK und S. DONDES, *Nucleonics* 14. 7. 22 (1956).

Strahlenenergien, und die quantitative Messung der dem betrachteten System einverleibten Strahlenenergiemenge («Dosis», «absorbierte Dosis»)[8,9]. Dieser Aufgabenkomplex, der in naher Zukunft in Verbindung mit der praktischen Verwertung der Atomenergie eine viel höhere Bedeutung erlangen wird, erfordert eine enge Zusammenarbeit zwischen physikalischer und analytischer Chemie einerseits und Strahlenphysik andererseits, ähnlich wie dieselbe z. B. in den USA heute schon sehr weitgehend verwirklicht ist.

Aus dem weiten Feld spezieller strahlenchemischer Probleme soll im folgenden zunächst eine der grundsätzlichen Voraussetzungen herausgegriffen und etwas näher beleuchtet werden, nämlich die Strahlendosismessung, unter alleiniger Berücksichtigung spezifisch strahlenchemischer Methoden. Die chemische Strahlenmessung ist heute schon zu einem weitgehend angewandten Verfahren entwickelt. Ihre spezielle Problematik stellt ein besonders eindrucksvolles Beispiel der vorerwähnten, engen Zusammenarbeit dar.

2. Grundlagen der Strahlendosismessung

Die konventionelle Messung der *Dosis* ionisierender Strahlungen beruht bekanntlich auf der quantitativen Erfassung der durch diese Strahlungen in Luft verursachten Ionisation. Es ist dies ohne Zweifel das bei weitem geeignetste und auch meßtechnisch genaueste Verfahren, wobei sich dasselbe noch durch grundsätzliche Einfachheit auszeichnet. Deshalb ist auch die Definition der Einheit der Strahlendosis das «*Röntgen*» (r) und deren experimentelle Realisierung auf diesem Meßprinzip aufgebaut. Die Definition lautet: «Das Röntgen (r) ist die Einheit der Strahlendosis. Es wird dargestellt durch diejenige Menge von Röntgen- oder γ-Strahlen, welche pro 0,001 293 g Luft durch die in derselben verursachte Korpuskularemission so viele Ionen erzeugt, daß deren Ladung 1 ESE jedes Vorzeichens beträgt» (über Einzelheiten, Grundlagen usw. vgl. z. B.[10]). Die Definition gilt somit in voller begrifflicher Schärfe nur für Röntgen- und γ-Strahlen bis 3 MeV Photonenenergie (nach einschränkendem Zusatz). Bis zu dieser Grenze liegen auch definitionsgemäße Messungen vor, die sich entweder der sogenannten «Faßkammer» oder der Verdichtung des Meßkörpers Luft, der Messung im «Plattenkondensator» oder aber des sogenannten «Luftäquivalenzprinzips» bedienen. Es gibt aber zahlreiche Aufgaben der quantitativen Strahlenmessung, wie diejenige der β-Strahlung radioaktiver Stoffe, diejenige von extrem energiereichen Photonenstrahlungen und besonders diejenige schwerer Korpuskeln, auf welche die Definition als solche ohne Modifikationen nicht anwendbar ist, abgesehen von den unter Umständen extremen experimentellen Schwierigkeiten einer definitionsgemäßen Messung. Weiter sind die konkreten Aufgaben der Dosimetrie häufig solcherart (besondere geometrische Form der Strahlenquelle oder des bestrahlten Systems oder beider, oder aber Vorhandensein von Mischstrahlungen, wie β- und γ-Strahlen oder γ-Strahlen und Neutronen), daß ein der Definition entsprechendes Meßverfahren oder ein der Definition in gewissen Grenzen entsprechendes Meßgerät darauf nicht oder nur sehr bedingt, und dann nur mit sehr erheblichen Korrekturrechnungen, anwendbar ist. Für beliebige ionisierende Strahlungen hat man deshalb für die «absorbierte Strahlendosis» die neue Einheit «*rad*» eingeführt (1953). Diese entspricht der Energieaufnahme von 100 erg/g. Dabei enthalten aber die Internationalen Empfehlungen[8] keine Angaben, wie diese neue Einheit meßtechnisch realisiert bzw. im konkreten Einzelfall einer Messung praktisch angewandt werden könnte.

Die Strahlendosis ist die dem System aus dem *Strahlenfeld* eines Strahlers zugeführte Energie bzw. die durch das Strahlenfeld am System geleistete *Arbeit*. Um diese aus der Ionisationsmessung in Luft für einen beliebigen Körper bestimmen zu können, dient der Zusammenhang, welcher unter der Bezeichnung Bragg-Gray-Prinzip[11,12] in die Literatur eingegangen ist. Dieses kann kurz wie folgt erläutert werden. Befindet sich in einem gegen die Reichweite der Korpuskeln (primäre oder sekundäre Elektronen, α-Strahlen, primäre oder sekundäre Protonen, Deuteronen, Kerntrümmer) allseitig großen Medium beliebiger Art ein (gegen die Reichweite der Korpuskeln in Luft) kleines Luftvolumen und wird das Medium in der Umgebung dieses Luftvolumens homogen, d. h. überall mit derselben Intensität durchstrahlt, so beeinflußt das Luftvolumen die homogene Verteilung der Korpuskeln im Medium nicht. In demselben werden pro Masseeinheit J_L Luftionenpaare erzeugt, wofür pro Ionenpaar die Energie W der Strahlung entzogen wird. Es ist damit die der Masseeinheit Luft zugeführte Energie $E_L = J_L \cdot W$. Hieraus folgt, daß die der Masseeinheit des Mediums zugeführte Energie E_M durch eine Ionisationsmessung im Luftvolumen bestimmt werden kann nach

$$E_M = \frac{S_M}{S_L} J_L \cdot W,$$

wenn das Verhältnis des *Massebremsvermögens (mass stopping power)* im Medium S_M zu demjenigen in Luft S_L und die Größe W bekannt sind. Damit wird die Übertragung der Ionisationsmessung in Luft auf die Energieaufnahme in einem beliebigen Medium möglich. Das Verhältnis S_M/S_L ist in hohem Maße von der Natur des bestrahlten Stoffes, in etwas geringerem Maße von der Energie und Natur der Strahlung abhängig. Tab. 1 gibt einige Zahlenwerte für Elektronen wieder.

[8] *Recommandations on Radiological Units*, London 1953.
[9] *Richtlinien zum Schutz gegen ionisierende Strahlungen*, Bern 1955.
[10] A. Liechti und W. Minder, *Röntgenphysik*, 2. Auflage, Springer, Wien 1955.
[11] W. H. Bragg, *Studies on Radioactivity*, MacMillan, New York 1912.
[12] L. H. Gray, *Brit. J. Radiol. 10* (1937) 721.

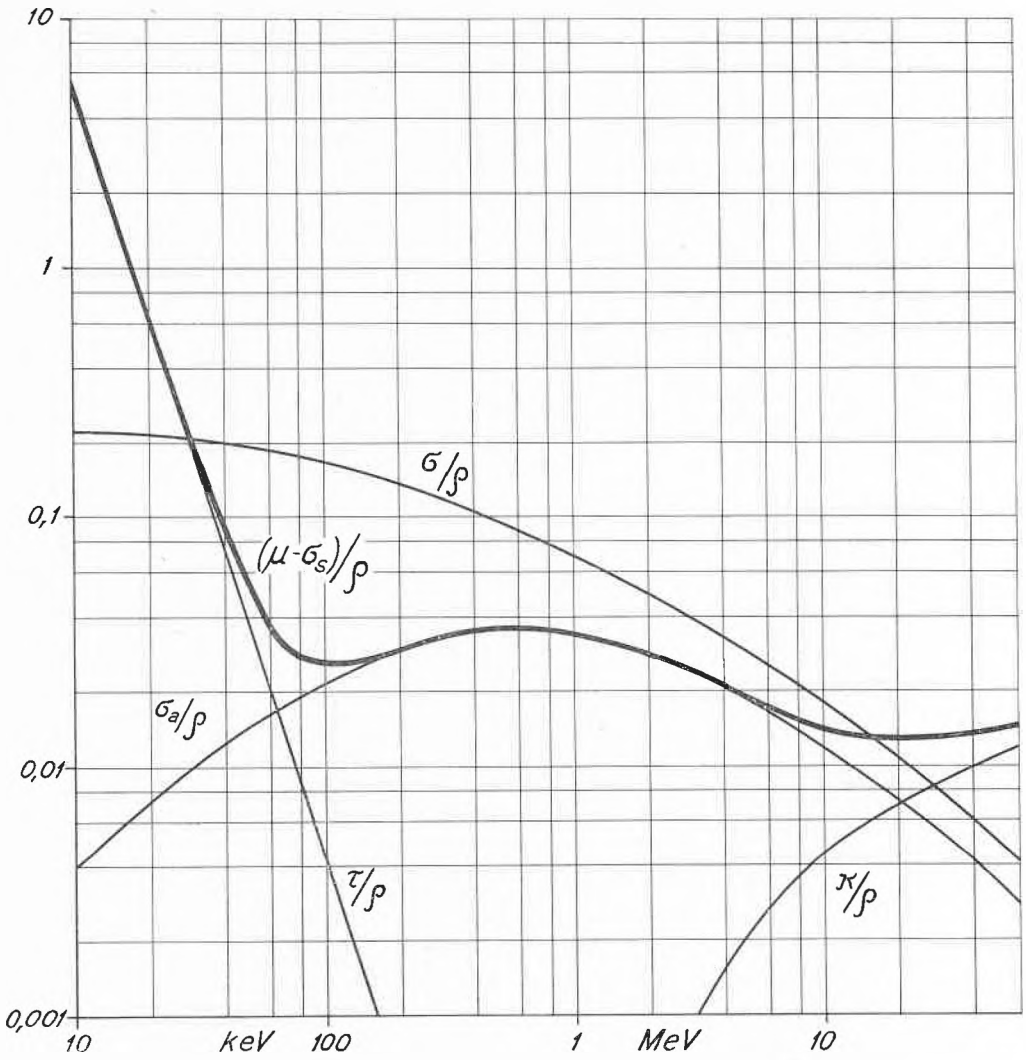


Abb. 1. Masseschwächungskoeffizienten in cm^2/g von Photonenstrahlungen in Wasser: Unterteilung in Photoeffekt (τ/ϱ), COMPTON-Effekt (σ/ϱ) und Paarbildungseffekt ($\varkappa/\varrho$). Wirksam ist die in Elektronenenergie übergeführte Photonenenergie, also $(\mu - \sigma_s)/\varrho$ (σ_s entsprichtder Streuphotonenenergie, σ_a der Streuelektronenenergie, $\sigma = \sigma_a + \sigma_s$)

Tab. 1. Relatives Massebremsvermögen für Elektronen verschiedener Energie. Luft = 1,000

Element	Z	0,01 MeV	0,1 MeV	1 MeV	5 MeV	10 MeV	20 MeV
H	1	2,744	2,520	2,391	2,317	2,292	2,270
He	2	1,248	1,174	1,132	1,108	1,099	1,093
C	6	1,035	1,025	1,019	1,015	1,015	1,014
N	7	1,005	1,004	1,003	1,002	1,002	1,001
O	8	0,980	0,986	0,990	0,992	0,993	0,994
Al	13	0,853	0,887	0,906	0,916	0,920	0,924
Ca	20	0,798	0,859	0,893	0,911	0,918	0,925
Cu	29	0,665	0,740	0,782	0,805	0,814	0,822
Ag	47	0,552	0,648	0,703	0,732	0,743	0,753
W	74	0,439	0,549	0,611	0,646	0,658	0,670
Pb	82	0,415	0,528	0,592	0,627	0,640	0,652
U	92	0,388	0,504	0,570	0,605	0,618	0,630

Für Photonenstrahlungen kann an Stelle des Bremsvermögens der effektive *Schwächungskoeffizient* ($\mu - \sigma_s$) in Rechnung gesetzt werden. Dessen Verlauf in Abhängigkeit von der Photonenenergie ist in Abb. 1 zusammen mit den Anteilen, aus denen er zusammengesetzt ist, für Wasser wiedergegeben.

Vielfach liegen aber sehr schwer übersichtliche Verhältnisse vor, wie breite Energiespektren, oder Strahlenquellen unbekannter Zusammensetzung, oder solche mit unbekanntem Zerfallsschema, oder aber komplizierte geometrische Verhältnisse des bestrahlten Systems. In all diesen Fällen ergibt eine konventionelle Ionisationsmessung mit Hilfe eines bestimmten Meßgerätes zunächst nur eine Zahlenangabe, welche der dem System wirklich zugeführten Energie unter günstigen Bedingungen proportional ist. Hierbei ist aber der Proportionalitätsfaktor meist unbekannt und an sich variabel, und er müßte aus Vergleichsmessungen an definierten, reinen Strahlern und durch Integration der Einzelergebnisse oder aber durch Berechnungen der den einzelnen Anteilen zukommenden Dosisgrößen und durch Be-

rechnung der besondern Geometrie des vorliegenden Systems ermittelt werden, mit all den Unsicherheiten, die einem solchen Vorgehen anhaften. Eine korrekte Strahlendosismessung ist in jedem Falle eine recht umfangreiche, theoretisch und praktisch schwierige und oftmals auch langwierige Aufgabe, welche zusätzlich eine strenge Kritik der erhaltenen Ergebnisse erfordert. Schließlich ist ein hoher Genauigkeitsgrad notwendig. Es ist deshalb eine Erweiterung der Meßprinzipien äußerst erwünscht und dringlich, und es ist eine dankbare experimentelle Aufgabe, nach Verfahren zu suchen, denen die vorerwähnten Schwierigkeiten nicht oder nur teilweise anhaften bzw. mit welchen eine Integration über das vorliegende Strahlenfeld nach seiner Natur, Energie und Geometrie möglich ist.

3. Relative und absolute Dosimetrie

Bei jeder Bearbeitung eines dosimetrischen Problems, auch unter Verwendung strahlenchemischer Reaktionen, muß grundsätzlich unterschieden werden zwischen absoluter und relativer Dosimetrie. Die zweitgenannte Aufgabe ist meist sehr bedeutend einfacher als die erstere und besteht im Prinzip in einem *Vergleich* eines bisher unbekannten Meßverfahrens mit einem geeichten oder eichbaren Instrument oder Meßprinzip (Standard), wobei dieser Vergleich bezüglich der Genauigkeit und Empfindlichkeit bis zu den Grenzen der beiden Verfahren getrieben werden kann. Dabei ist für das zu vergleichende Meßverfahren weder die Wahl des reaktionsfähigen Systems noch die besondere Art des experimentellen Vorgehens von grundsätzlicher Bedeutung. Demgegenüber muß natürlich das Standardverfahren oder -instrument alle Bedingungen eines Dosismeßprinzips voll erfüllen bzw. in seinen Abweichungen von der Definition vollständig bekannt sein.

Solche relative Dosismessungen sind in der letzten Zeit in großer Zahl und auf Grund verschiedener Meßprinzipien durchgeführt worden. Es soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. Einigen davon kommt eine teilweise grundsätzliche Bedeutung zu, und sie werden im folgenden kurz erwähnt werden. Meist dient als Standardgerät ein konventionelles Strahlendosimeter, ein Meßgerät also, dessen Meßwert auf der Luftionisation beruht und welches für einen bestimmten Qualitätsbereich der Strahlung geeicht wurde (durch Vergleich mit einer absoluten Meßanlage, wie z.B. der Faßkammer).

Von prinzipieller Bedeutung zur Lösung der allgemeinen Problematik der Dosismessung sind *absolute* Messungen mit Hilfe von Systemen oder Prinzipien, die sich nicht der Luftionisation bedienen. Derartige Messungen erfordern einen viel höhern Aufwand theoretischer und meist auch experimenteller Natur. Je geringer die Voraussetzungen sind, desto wertvoller ist das Ergebnis. Dabei muß die zu messende Dosis aus den gewählten Bedingungen *vorausberechnet* werden können oder diese müssen mit einem grundsätzlich *andern* Meßprinzip verglichen werden, wie etwa mit der calorimetrischen Energiemessung.

Solche Absolutmessungen sind bisher nur in geringer Zahl vorgenommen worden. Neben einem früheren Versuch von STAHEL[13], die Gesamt-γ-Strahlung von Radium durch die Erwärmung einer das Präparat umgebenden Wasserkugel zu bestimmen, ist neuerdings von HOCHANADEL und GORMELEY[14,15] und von LAZO, DEWHURST und BURTON[16] unabhängig voneinander die von einem stärkern ^{60}Co-Präparat emittierte γ-Strahlung calorimetrisch bestimmt worden. Mit denselben Präparaten wurde unter gleichartigen Bedingungen der chemische Umsatz derselben strahlenchemischen Reaktion bestimmt und mit der Wärmemenge in Beziehung gesetzt. Dabei wurde, trotz den sehr großen experimentellen Schwierigkeiten einer saubern Wärmemessung der Strahlendosis (1 r entspricht nur $2 \cdot 10^{-6}$ cal/g Luft), eine ausgezeichnete Übereinstimmung der beiden Untersuchungen erzielt. Calorimetrische Messungen der Dosis einer 22,5-MV-Röntgenstrahlung im Vergleich zu einem strahlenchemischen Umsatz wurden auch von LAUGHLIN und Mitarbeitern[17] durchgeführt. Eine Absolutmessung der γ-Strahlendosis von Ra (Standardfilterung 1,0 mm Pt), von ^{60}Co und der Gesamtstrahlung von ^{86}Rb (β- und γ-Strahlung) sowie von ^{192}Ir konnte mit Hilfe des sogenannten «Kugeldosimeters» ohne die Notwendigkeit eines Vergleiches mit einem andern Meßprinzip vorgenommen werden[18,19,20,21,22,23]. Bei diesem an sich einfachen experimentellen Verfahren kann die Dosis aus den Bestrahlungsverhältnissen (d.h. Zerfallsschema, Aktivität, Geometrie des Strahlers, Schwächungsverhältnisse des kugelförmig angeordneten Bestrahlungsgutes) ohne weitere Voraussetzungen exakt vorausberechnet werden[24]. Die so bestimmten chemischen Umsatzwerte waren sehr befriedigend (vgl. Abb. 7) und zeigen mit entsprechenden Relativwerten anderer Autoren eine teilweise vorzügliche Übereinstimmung. Sie sind durchwegs etwa 4% höher als die Absolutmessungen der vorgenannten Autoren. Über die absolute Strahlenmessung soll an dieser Stelle in einem spätern Artikel eingehender berichtet werden.

[13] E. STAHEL, *Strahlentherapie 33* (1929) 296.

[14] C.J. HOCHANADEL und J.A. GORMELEY, *J. Chem. Physics 21* (1953) 880.

[15] Dieselben, *J. Chem. Physics 23* (1955) 363.

[16] R.M. LAZO, H.A. DEWHURST und M. BURTON, *J. Chem. Physics 22* (1954) 1370.

[17] J.S. LAUGHLIN, J.W. BETTIE, W.J. HENDERSON und R.A. HARVEY, *Amer. J. Roentgenol. 70* (1953) 294.

[18] W. MINDER, *Radiol. Clin. 20* (1951) 286.

[19] Derselbe, *Helv. Physica Acta 26* (1953) 407.

[20] Derselbe, *Radiol. Clin. 23* (1954) 304.

[21] Derselbe, *Bull. Schweiz. Akad. med. Wiss. 12* (1956) 353.

[22] Derselbe, *Sem. ICRUM 1956.*

[23] E. TSCHICHOLD und W. MINDER, im Druck.

[24] W. MINDER und E. SCHINDLER, *Strahlentherapie 86* (1952) 602.

4. Chemische Dosismessung

Grundsätzlich kann jede *irreversible* strahlenchemische Reaktion mit bekannter *Ausbeute* als dosimetrisches Meßprinzip verwendet werden. Wenn pro zugeführte Energieeinheit (z. B. 100 eV) eine bestimmte Menge eines mit genügender Genauigkeit meßbaren Reaktionsproduktes gebildet wird, so kann der quantitative Nachweis desselben zur Bestimmung der Strahlendosis, welche den Umsatz verursacht hatte, verwendet werden. Weiterhin sind auf dieser Grundlage eventuell auch Bestimmungen von grundsätzlichen Größen der Dosimetrie, wie z.B. des Massebremsvermögens, der Strahlenenergie, oder Angaben über das Zerfallsschema bei radioaktiven Stoffen möglich. Die strahlenchemische Dosismessung hat zudem für das Arbeitsgebiet der Strahlenchemie noch den wesentlichen Vorteil, daß sie methodisch gleichartiger Natur ist wie die zu untersuchende Aufgabe. Sie hat deshalb heute schon weitgehend Eingang in die strahlenchemische Arbeitstechnik gefunden. Dabei kann das experimentelle Vorgehen unter Umständen sehr einfach werden, z.B. so, daß unter denselben äußeren Bestrahlungsbedingungen einfach ein Austausch der Versuchslösung gegen die Meßlösung erfolgt. Hierbei wären nur noch eventuelle Unterschiede der Dichte und der chemischen Zusammensetzung (z.B. nach Tab. 1) zu berücksichtigen.

a) Der strahlenchemische Umsatz

Voraussetzungen einer chemischen Strahlenmessung sind, wie schon kurz erwähnt, Irreversibilität der Strahlenreaktion, Kenntnis und möglichste Konstanz der *Strahlenausbeute,* dazu ein möglichst hoher Zahlenwert derselben. Die Strahlenausbeute ist die Anzahl der Atome, Moleküle oder Äquivalente, welche durch einen bestimmten Energiebetrag gebildet oder umgesetzt werden. Es ist eine Frage der Konvention, auf welche Energiegröße der Umsatz bezogen werden soll. Für verdünnte wässerige Lösungen und für Photonenstrahlungen bis 3 MeV, für welche die Definition der Strahlendosis ohne Modifikationen anwendbar ist, erscheint es ohne Zweifel sinnvoll, den Umsatz auf die Energiegröße zu beziehen, welche bei der Ionisationsmessung die Grundlage darstellt, d.h. auf den Energiewert von $W = 34$ eV, der zur Bildung eines Ionenpaares in Luft der Strahlung entzogen wird. Dieser Umsatzwert heißt *Ionenausbeute* (MINDER[25]):

$$\frac{M}{N} = \frac{\text{Anzahl umgesetzte Moleküle}}{W}.$$

Für Strahlungen beliebiger Natur ist von amerikanischen Autoren (BURTON[26]) der sogenannte *G-Wert* als Umsatzzahl eingeführt worden, welcher auf 100 eV bezogen ist, also:

$$G = \frac{\text{Anzahl umgesetzte Moleküle}}{100 \text{ eV}}.$$

[25] W. MINDER, *Brit. J. Radiol. 24* (1951) 435.
[26] M. BURTON, *Disc. Faraday Soc. 12* (1952) 317.

Definitionsmäßig am sinnvollsten wäre eine Ausbeutegröße, die auf die Einheit der «absorbierten Dosis» bezogen würde, weil sie für alle Strahlungen und bestrahlten Systeme Anwendung finden und aus der Bestimmung der absorbierten Dosis direkt abgeleitet werden könnte, also (als Vorschlag) z. B.:

$$U = \frac{\text{Anzahl Mol}}{\text{rad}}.$$

Der Zusammenhang der drei Größen ist an sich einfach. Die beiden erstgenannten haben gegenüber der letztern den Vorteil, daß die konkreten Zahlengrößen in der Umgebung von 1 liegen. Die erstere erlaubt zusätzlich sofort einen gröbern Einblick in den Reaktionsmechanismus. Da die Strahlenenergie zur Bildung eines Ionenpaares in allen untersuchten Gasen nur geringe Abweichungen aufweist, so darf z.B. bei Gasreaktionen bei einem Wert von $M/N \simeq 1$ gefolgert werden, daß die beobachtete Reaktion als Folge der Ionisation anzusehen ist. Eine Übertragung dieser einfachen Verhältnisse auf kondensierte Systeme ist aber sicher nicht ohne weiteres zulässig[21, 27]. Trotzdem ist aber auch hier die Umsatzgröße natürlich die Voraussetzung jeder quantitativen Diskussion des Reaktionsmechanismus und seiner Kinetik.

b) Nachweisverfahren

Absolut gesprochen, sind die bei strahlenchemischen Reaktionen auftretenden Mengen der Reaktionsprodukte sehr gering. Sie liegen durchwegs in der Größenordnung von etwa 10^{-9} Mol/rad. Es können aus diesem Grunde als analytische Nachweismethoden nur die empfindlichsten Verfahren verwendet werden, wenn die aufgewendeten Strahlendosen nicht extrem hoch sind. Für die Dosismessung besteht selbstverständlich die Tendenz zum quantitativen Nachweis möglichst kleiner Strahlendosen. Weiter wird für jede Messung eine möglichst hohe Genauigkeit angestrebt. Konventionelle Dosismessungen können mit einer Genauigkeit von etwa 0,5% durchgeführt werden, wenn den Meßbedingungen höchste Sorgfalt gewidmet wird[28, 29]. Eine ähnliche Genauigkeit muß auch für die chemische Dosismessung angestrebt werden. Von den an sich möglichen quantitativen Nachweisverfahren sind für die chemische Dosimetrie bisher mit Erfolg angewendet worden die Titration[30, 31], Leitfähigkeitsmessungen[32], Colorimetrie[33], Spektralphotometrie[34] und radioaktiver Isotopennachweis[35]. Dabei ist das Nachweisverfahren grundsätzlich um so geeigneter, je weniger

[27] M. BURTON und J. L. MAGEE, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 842.
[28] G. H. ASTON und F. H. ATTIX, *Sem. ICRUM 1956.*
[29] R. THORAEUS und H. O. WYCKOFF, *Sem. ICRUM 1956.*
[30] H. FRICKE und S. MORSE, *Amer. J. Roentgenol. 18* (1927) 430.
[31] A. LIECHTI, W. MINDER und F. WEGMÜLLER, *Radiol. Clin. 14* (1945) 167.
[32] A. MULLIS, W. MINDER, A. LIECHTI und F. WEGMÜLLER, *Radiol. Clin. 15* (1946) 295.
[33] M. J. DAY und G. STEIN, *Nucleonics* 8.2.34 (1951).
[34] T. RIGG, W. TAYLOR und J. WEISS, *J. Chem. Physics 22* (1954) 575.
[35] G. RUDSTAM und T. SVEDBERG, *Nature 171* (1953) 648.

es durch äußere Bedingungen beeinflußt wird, und besonders, je einfacher es in seiner technischen Ausführung ist.

c) Chemische Dosimeterreaktionen

Wegen der an sich geringen strahlenchemischen Umsätze ist für ein Dosimetersystem eine Reaktion mit möglichst hoher Ausbeutezahl erwünscht. Dabei soll das System aber ohne Bestrahlung möglichst stabil sein. Dieser Bedingung wegen fallen zahlreiche bekannte strahlenchemische Reaktionen mit hoher Ausbeute als Dosimeterreaktionen grundsätzlich aus, ebenso wie alle Umsätze, deren quantitatives Ausmaß auf einer Kettenbildung beruht, wenn diese Kette nicht nach dem Verbrauch der primären Strahlenprodukte nach einer bestimmten Anzahl Glieder sicher von selbst unterbrochen wird. Weiter darf der Reaktionsmechanismus selber durch äußere Bedingungen, wie z. B. Konzentration des Reagenten, Temperatur, Luftzutritt, geringe Verunreinigungen nicht beeinflußt werden, bzw. er muß bezüglich der hierdurch eintretenden Änderungen leicht beherrscht und damit standardisiert werden können. Schließlich sind ein der zugeführten Dosis streng proportionaler Umsatz, d. h. sichere Irreversibilität, Konzentrationsunabhängigkeit der Reaktion und Strahlenstabilität des Reaktionsproduktes die wichtigsten Voraussetzungen einer Brauchbarkeit.

Diese sämtlichen Bedingungen werden von keinem der bisher untersuchten chemischen Systeme voll erfüllt. Durch besondere Maßnahmen oder durch Anpassung des Systems an die zu messende Dosisgröße gelingt es aber trotzdem, eine unter Umständen sehr hohe Genauigkeit zu erreichen. Unter den zahlreichen in den letzten Jahren als «Dosimeter» vorgeschlagenen Strahlenreaktionen sollen im folgenden diejenigen kurz besprochen werden, welche den vorstehenden Bedingungen zum mindesten teilweise genügen und mit welchen deshalb reproduzierbare Messungen möglich sind. Es sind dies die Strahlenentfärbung einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von Methylenblau, die Bildung von Halogenwasserstoffsäure aus wässerigen Lösungen von halogenierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere Chloroform, die Reduktion von Cer(IV)-ion und die Oxydation von Eisen(II)-ion. Dabei soll die letztgenannte, als bei weitem geeignetste und wichtigste, etwas ausführlicher behandelt werden.

c_1) *Die Entfärbung von Methylenblau:* Trotzdem diese schon lange Zeit bekannte[36] Strahlenreaktion eigentlich keine der erforderlichen Bedingungen wirklich erfüllt, ist sie von einigen Autoren[37, 38] als Meßreaktion in Vorschlag gebracht worden. Ihr einziger, an sich wesentlicher Vorteil liegt in der ungewöhnlich hohen Empfindlichkeit des colorimetrischen Nachweises des unveränderten Farbstoffes. Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-7} molar in wässeriger Lösung ergeben deutliche Färbungen, welche unter geeigneten Meßbedingungen mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 2% erfaßt werden können. Derartige sehr verdünnte Lösungen würden sich somit grundsätzlich schon zum Nachweis relativ kleiner Strahlendosen von der Größenordnung bis 10000 rad eignen. In diesem Dosisgebiet fehlt aber bisher eine bessere zur Dosismessung brauchbare Strahlenreaktion, so daß der Strahlenentfärbung von Methylenblau hierfür eine gewisse Bedeutung zukommt. Voraussetzung ist allerdings eine außerordentlich hohe Kritik der Meßergebnisse. Die Strahlenentfärbung von Farbstoffen ist weiter als solche «augenfällig», wodurch in vielen Fällen schon ohne genauere Messungen ein qualitativer Überblick über die angenäherte Intensitätsverteilung in einem unbekannten Strahlenfeld möglich ist.

Eine interessante derartige Anwendung ist erstmals von Day und Stein[33, 39] in Vorschlag gebracht worden. Diese Autoren haben den Farbstoff homogen in einer quasi festen Gallerte von Gelatine verteilt und den Grad der Entfärbung bei bestimmtem Strahlenfeld untersucht. Dabei konnten recht befriedigende Ergebnisse erzielt werden. Durch Wahl des Trägermaterials wären bei diesem Prinzip weitere meßtechnisch interessante Varianten für konkrete Aufgaben möglich, da das Trägermaterial der chemischen Natur der Meßaufgabe mehr oder weniger weitgehend angepaßt werden könnte.

Der Mechanismus der Entfärbung von Methylenblau durch ionisierende Strahlungen ist noch keineswegs vollständig aufgeklärt. Er ist neben Stein[40], der sich auf theoretische Überlegungen beschränkte, experimentell von Gallico und Camerino[41] und von Minder und Schön[42] näher untersucht worden, nachdem früher schon von Zimmer[43] einige orientierende Angaben gemacht worden waren. Dabei zeigte sich zunächst, daß die Strahlenentfärbung nicht nur in einer Reduktion in die Leukoform (diese wäre vollständig reversibel) besteht, sondern daß das Farbstoffmolekül zum mindesten für einen sehr wesentlichen Teil der Entfärbung zersetzt wird, wobei aber diese Zersetzung sicher teilweise nicht dieselbe ist, wie sie in viel geringerem Ausmaß auch bei der Lichtentfärbung auftritt[44]. Dies wäre an sich ein Vorteil, wenn nicht daneben eine teilweise einfache Reduktion stattfinden würde, deren Ausmaß natürlich weitgehend von äußern Bedingungen abhängig ist und damit eine Reproduktion sehr schwierig macht. Neben dem O_2-Gehalt der Versuchslösung ist das Ausmaß der Strahlenentfärbung auch wesentlich von geringen organischen Beimengungen und von der CO_2-Konzentration abhängig. Während eine Entfärbung in Glykol und Glycerin stattfindet, bleibt sie in alkoholischer Lösung vollständig aus. Schon sehr geringe Al-

[36] H. Stenström und E. Lohmann, *Radiology 16* (1931) 322.
[37] F. S. Dainton und E. Collinson, *Ann. Rev. Physic. Chem. 2* (1951) 99.
[38] M. E. J. Carr, *Nature 167* (1951) 363.
[39] M. J. Day und G. Stein, *Nature 166* (1950) 146.
[40] G. Stein, *Disc. Faraday Soc. 12* (1952) 146.
[41] A. Gallico und C. Amerino, *Experientia 4* (1948) 109.
[42] W. Minder und D. Schön, *Strahlentherapie 91* (1953) 126.
[43] K. G. Zimmer, *Naturwiss. 32* (1944) 375.
[44] E. Scharwin und A. Packscher, *Z. angew. Chem. 40* (1927) 1008.

koholbeimengungen zu der wässerigen Lösung reduzieren das Ausmaß der Strahlenentfärbung in hohem Maße[45], während selbst relativ sehr hohe Konzentrationen von H_2O_2 ohne Einfluß auf dieselbe sind. Damit ist die einfache Theorie der Entfärbung als Radikalwirkung[40] zum mindesten sehr fraglich.

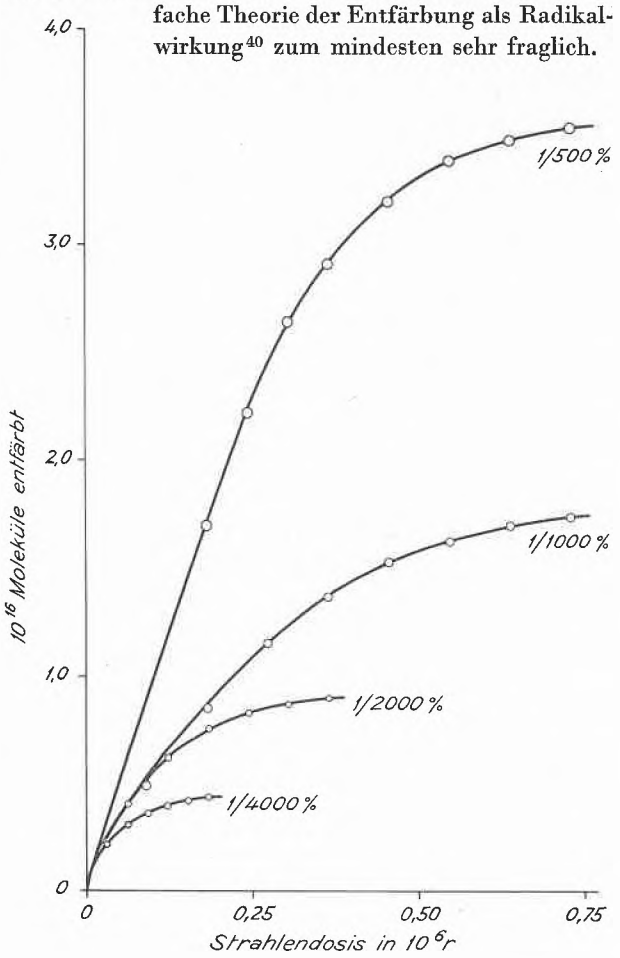


Abb. 2. Entfärbung von Methylenblau durch Röntgenstrahlen bei verschiedener Konzentration der Versuchslösung. Man beachte die gleiche Neigung der Kurven im Nullpunkt (teilweise Konzentrationsunabhängigkeit der Reaktion)

Ein weiterer wesentlicher Nachteil liegt im Verlauf der Entfärbung mit zunehmender Dosis. Dieser ist exponentiell und strebt bei höhern Strahlendosen einem Grenzwert zu. In Abb. 2 ist eine entsprechende Meßreihe wiedergegeben. Schließlich muß aus dem Verlauf der Entfärbungsreaktion bei verschiedenen Konzentrationen die strikte Folgerung abgeleitet werden, daß Dosismessungen nur bei sauberster Einhaltung bestimmter Konzentrationsverhältnisse, oder nur im anfänglich linearen Anteil der Entfärbungskurve möglich sind, d.h. bis zu Dosisgrößen von etwa 10000 rad. Dieser Dosisbereich ist aber, besonders hinsichtlich biologischer Strahlenwirkungen, von höchstem Interesse, so daß der Strahlenentfärbung von Farbstoffen im allgemeinen und derjenigen von Methylenblau im besondern, trotz all den grundsätzlichen Nachteilen, ein gewisses Interesse als Dosimeterreaktionen zukommt.

[45] E. Ilg und W. Minder, unveröffentlicht.

c_2) *Die Reduktion von Cer(IV)-ion.* Diese durch Clark und Coe[46] erstmals untersuchte Strahlenreaktion hat mit Recht eine gewisse dosimetrische Anwendung gefunden. Die Reduktion von Ce^{4+}-Ionen in wässeriger Lösung durch ionisierende Strahlungen wurde häufig als Beweis für die Existenz freier H-Atome in bestrahlten wässerigen Lösungen angesehen. Formal kann die Reaktion durch

$$Ce^{4+} + H \rightarrow Ce^{3+} + H^+$$

dargestellt werden. Während der Bestrahlung wird freier Sauerstoff gebildet, und das sicher in bestrahlten wässerigen Lösungen zugunsten der letztern vorhandene Ungleichgewicht zwischen H-Atomen und OH-Radikalen macht diese einfache Formulierung sehr fragwürdig[47, 48, 49]. Mehr Wahrscheinlichkeit hat die Darstellung der Reaktion nach der Form:

$$Ce^{4+} + OH + H_2O \rightarrow Ce^{3+} + H_2O_2 + H^+$$

wobei der freie Sauerstoff seinerseits durch den weitern Reaktionsschritt:

$$Ce^{4+} + \tfrac{1}{2}H_2O_2 \rightarrow Ce^{3+} + H^+ + \tfrac{1}{2}O_2$$

gebildet werden könnte. Aber auch diese Formulierung ist weder qualitativ noch quantitativ sicher und keineswegs experimentell aufgeklärt. Es zeigt dies, wie schwierig es allgemein ist, selbst so einfach scheinende Gesamtreaktionen theoretisch zu erfassen und darüber saubere reaktionskinetische Vorstellungen zu entwickeln.

Die Tatsache der O_2-Entwicklung bei der Ce^{4+}-Strahlenreduktion hat den Vorteil, daß der Umsatz vom O_2-Gehalt der Versuchslösung unabhängig ist und somit bei Messungen diesbezüglich keine besondern Vorsichtsmaßnahmen notwendig sind. Weiterhin ist die Ausbeute der Reaktion weitgehend konzentrationsunabhängig (nachgewiesen zwischen $3 \cdot 10^{-2}$ bis 10^{-5} *n*), unabhängig von der Photonenenergie (geprüft zwischen etwa 30 keV und 2 MeV) und schließlich ebenfalls unabhängig von der Intensität der Strahlung (untersucht zwischen 30 r/min und 30000 r/min)[50]. Der quantitative Nachweis des Ausmaßes der Reduktion ist relativ einfach und sauber und geschieht am besten spektrophotometrisch an der schmalen Ce^{4+}-Absorptionsbande bei 3200 Å. Die Ausbeute (*G*-Wert) beträgt in 0,8-*n* schwefelsaurer Lösung $G = -2{,}6\ Ce^{4+}/100$ eV und ist als solche leider relativ gering, wie Abb. 3 nach Weiss[51] zeigt. Damit bleibt diese an sich gute Meßreaktion auf sehr hohe Dosen von der Größenordnung 10^6 rad beschränkt. Sie wird aber ohne Zweifel in Zukunft eine wesentlich höhere Bedeutung erlangen. Damit wären weitere Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus sowie besonders über den Einfluß sehr weiter Qualitätsunterschiede der Strahlung auf die Ausbeute sehr angezeigt.

[46] G. L. Clark und J. C. Coe, *J. Chem. Physics 5* (1937) 97.
[47] M. Haïssinsky, M. Lefort und H. Le Bail, *J. Chim. Physique 48* (1951) 208.
[48] M. Haïssinsky, *Disc. Faraday Soc. 12* (1952) 133.
[49] J. Hardwick, *Canad. J. Chem. 30* (1952) 23.
[50] C. J. Hochanadel, *ORNL Report 870* (1950).

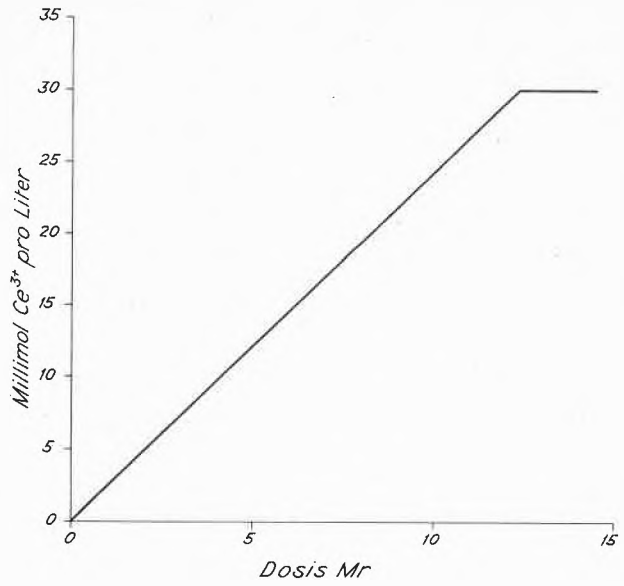


Abb. 3. Reduktion von Cer(IV)-ionen in saurer wässeriger Lösung in Abhängigkeit von der Strahlendosis in 10^6 r (Mr) (nach WEISS[51])

c_3) *Die Bildung von Salzsäure aus Chloroform.* Die erste Beobachtung der Bildung von Chlorwasserstoff bei Bestrahlung von $CHCl_3$ stammt von GÜNTHER, VON DER HORST und CRONHEIM[52]. Diese Autoren bestrahlten eine mit Wasser gesättigte Chloroformlösung und extrahierten aus derselben die gebildete Salzsäure mit Wasser. Bei dieser halbquantitativen Untersuchung wurde gefunden, daß die Salzsäuremenge bei kurzen Bestrahlungszeiten zunächst annähernd (positiv) exponentiell mit der Bestrahlungszeit anstieg, um dann oberhalb etwa 2 Stunden Bestrahlungszeit linear weiterzusteigen. Eine Messung der aufgewendeten Strahlendosen wurde nicht vorgenommen, ebenso keine Interpretation des Vorganges versucht. Systematische Untersuchungen über die Bildung von Halogenwasserstoffsäure bei Bestrahlung wässeriger Lösungen von Halogenkohlewasserstoffen wurden von MINDER und Mitarbeitern durchgeführt[25, 31, 32, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59]. Hierbei wurden mehrere allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufgefunden, wie beispielsweise die weitgehende Konzentrationsunabhängigkeit des Umsatzes und dessen teilweise Konstanz bezogen auf die Zahl der Halogensubstituenten im Molekül, die Abhängigkeit der Ausbeute von der Art der chemischen Bindung des Halogens und besonders der sogenannte *Schutzeffekt,* d.h. das sehr weitgehende Absinken der Ausbeute der Halogenwasserstoffbildung bei Gegenwart von Lösungsgenossen. Reaktionskinetische Berechnungen[60, 61, 62] führten zu sehr befriedigenden Darstellungen des Umsatzes in Abhängigkeit von der Strahlendosis einerseits und von der Konzentration des Reagenten andererseits. Darnach erfolgt die Halogenwasserstoffbildung (Menge $= X$) aus wässerigen Lösungen von Halogenkohlewasserstoffen grundsätzlich in zwei Schritten nach der allgemeinen Form

$$A \xrightarrow{\sim\sim\sim} B \rightarrow X,$$

von denen nur der erste durch die Strahlung bewirkt wird, während der zweite von selbst erfolgt. Die Reaktion geht also formal nach der Formulierung

$$R \cdot Cl \xrightarrow{\sim\sim\sim} Cl^* + HOH \rightarrow H^+ + Cl^- + OH^*$$

vonstatten. Der Dosiswirkungsverlauf folgt dabei der Funktion:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 J t - k_2 X;\ X = \frac{k_1 J}{k_2^2}\,[k_2 t - (1 - e^{-k_2 t})].$$

Er hat also im Nullpunkt eine horizontale Tangente und

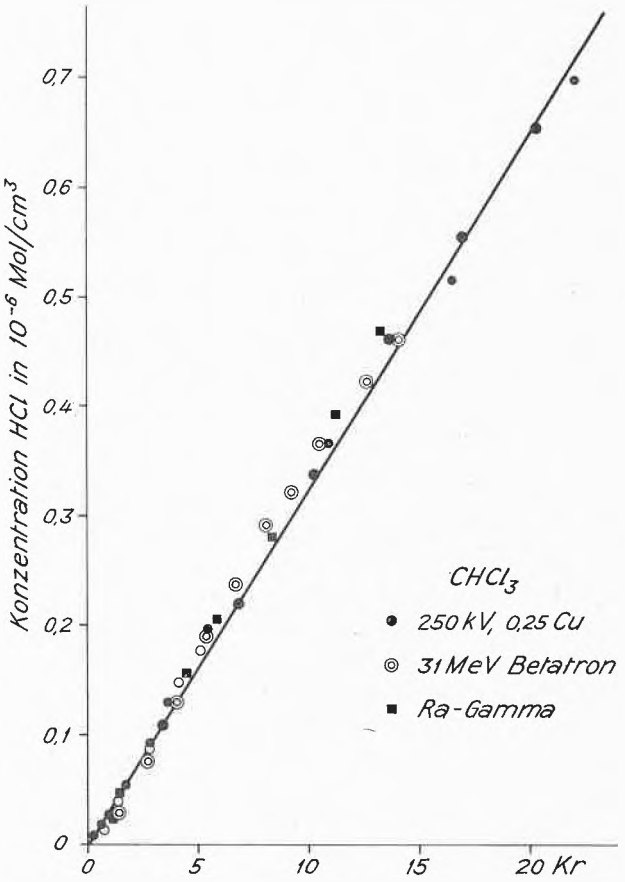


Abb. 4. Verlauf der HCl-Bildung aus gesättigten wässerigen Lösungen von Chloroform durch Röntgen- und γ-Strahlen. Volle Kreise: 250-kV_s-Röntgenstrahlen; Quadrate: Radium-γ-Strahlen; leere Kreise und Doppelkreise: 31-MV_s-Röntgenstrahlen.

[51] J. WEISS, *Nucleonics* 10.7.28 (1952).
[52] P. GÜNTHER, H. D. VON DER HORST und C. F. CRONHEIM, *Z. Elektrochem. 34* (1928) 616.
[53] W. MINDER und A. LIECHTI, *Experientia 1* (1945) 298.
[54] W. MINDER, *Radiol. Clin. 15* (1946) 81.
[55] W. MINDER, *Radiol. Clin. 16* (1947) 339.
[56] R. FELLER, W. MINDER und A. LIECHTI, *Radiol. Clin. 17* (1948) 156.
[57] H. MINDER, W. MINDER und A. LIECHTI, *Radiol. Clin. 18* (1949) 108.
[58] A. MEISTER und W. MINDER, *Radiol. Clin. 19* (1950) 238.
[59] W. MINDER, *Disc. Faraday Soc. 12* (1952) 305.
[60] W. MINDER, *Radiol. Clin. 16* (1947) 73.
[61] Derselbe, *Radiol. Clin. 19* (1950) 277.
[62] Derselbe, *J. Chim. Physique 48* (1951) 423.

nähert sich bei der gebildeten Menge $X = \frac{k_1}{k_2} D - \frac{K}{k_2}$ einem konstanten Anstieg, wie dies schon von GÜNTHER, v. D. HORST und CORNHEIM[52] und später an etwa fünfzehn weitern Halogenkohlewasserstoffen gefunden wurde. Diese Tatsache erfordert bei Dosismessungen eine entsprechende Berücksichtigung und verhindert es, daß mit diesen Systemen kleine Strahlendosen exakt gemessen werden können.

Von allen untersuchten Substanzen weist Chloroform die bei weitem höchste Ausbeute von $M/N \simeq 13$ Molekülen HCl auf. Es wird also pro abgespaltenes Cl-Atom die Energie von etwa 2,6 eV verbraucht, in recht guter Übereinstimmung mit der thermisch bestimmten Bindungsenergie C–Cl = 2,9 eV. Die vom System (H_2O + $CHCl_3$) aufgenommene Strahlungsenergie wird also gesamthaft zur Cl-Abspaltung verbraucht, wodurch die hohe Ausbeute verständlich wird. Ein weiterer Vorteil ist der relativ sehr einfache semiquantitative oder quantitative Nachweis auch sehr geringer Säurekonzentrationen. Als besonders geeignet erwies sich hierfür die Messung der spezifischen Leitfähigkeit, weil durch dieses Verfahren schon Säurekonzentrationen von der Größenordnung von Mikromol pro Liter mit einer Genauigkeit von 2% erfaßt werden können. Aus diesen Gründen hat die Säureabspaltung aus Chloroform in Wasser als Dosimeterreaktion auch in der Praxis Anwendung gefunden, trotz den Nachteilen (teilweise Nichtlinearität, nicht vollständige Stabilität z. B. gegen Licht), die dieser Reaktion an sich anhaften.

In einer größern Untersuchungsreihe ist diese Strahlenreaktion von TAPLIN und Mitarbeitern[63, 64, 65, 66, 67] gründlich untersucht und in eine praktische Form gebracht worden. Dabei war bewußt die militärische Anwendung als persönliches Anzeigegerät für die Strahlenexposition in der Größenordnung bis zu 1000 r zur Aufgabe gemacht worden. Eine brauchbare Lösung wurde in der Beimischung eines Indikators, dessen Farbe mit geeichten Vergleichspapierstreifen verglichen werden kann, und in einer gleichzeitigen wählbaren Stabilisierung des Systems ($CHCl_3$ + H_2O) mit Äthylalkohol (Schutzeffekt) gefunden. Wie hier in einer größern Kontrollserie gezeigt werden konnte[68], sind mit den praktisch ausgeführten Formen dieses «Dosimeters» Dosiskontrollen im Bereich zwischen 50 und 1000 r mit etwa 20% Genauigkeit möglich, wobei auch eine bemerkenswerte Stabilität gegen erhöhte Temperaturen und bezüglich des Alterns festgestellt werden konnte. Solche Instrumente haben also ohne Zweifel einen erheblichen praktischen Wert, besonders auch im Hinblick auf ihre extrem einfache praktische Anwendung.

Im Rahmen einer weitergesteckten Untersuchung über den Einfluß der Photonenenergie auf den strahlenchemischen Umsatz wurde die HCl-Abspaltung aus gesättigten wässerigen $CHCl_3$-Lösungen als Meßreaktion verwendet[22]. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 für Röntgenstrahlen von 250 kV_s Erzeugungsspannung (kV_s = Kilovolt Spitzenspannung), für Ra-γ-Strahlen (Standardfilter 1,0 mm Pt) und für Röntgenstrahlen von 31 MV maximaler Elektronenenergie (BBC-Betatron) wiedergegeben. Wie aus der Abbildung hervorgeht, liegen alle Meßpunkte recht befriedigend auf einer Geraden, deren Abbiegung gegen den Nullpunkt gerade noch nachweisbar erscheint. Berechnet man die Ausbeuten für die einzelnen Strahlungen gesondert, so resultieren die Zahlenwerte der Tab. 2. Diese enthält auch die entsprechenden Werte der noch zu besprechenden Fe^{++}-Oxydation.

Tab. 2. Ausbeuten für verschiedene Photonenstrahlungen

Strahlung	$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$		$CHCl_3 \rightarrow H^+ + Cl^-$	
	G_0	Verhältnis	G	Verhältnis
31 kV_s	13,9 ± 0,8	0,858	–	–
250 kV_s	16,2 ± 0,5	1,000	36,5 ± 0,7	1,000
Ra-Gamma	16,7 ± 0,4	1,033	38,6 ± 0,5	1,057
31 MV_s	17,0 ± 0,5	1,051	39,0 ± 0,8	1,067

Der Vergleich der erhaltenen Ausbeutezahlen zeigt, daß diese mit zunehmender Photonenenergie leicht ansteigen und bei 31 MV_s signifikant höher sind als bei 250 kV_s, eine Erscheinung, auf die später noch näher eingegangen werden soll. Betrachtet man die Gesamtergebnisse an Chloroform, so darf zusammenfassend gesagt werden, daß Systeme (Halogenkohlewasserstoff + Wasser) für die Bearbeitung bestimmter dosimetrischer Aufgaben unter Einhaltung sehr sauberer experimenteller Bedingungen geeignet sind. Ein weiteres vertiefteres Studium der an sich sehr zahlreichen Möglichkeiten, unter Einbezug von Gemischen, erscheint ohne Zweifel sehr angezeigt, wobei weitere brauchbare Anwendungen erwartet werden dürfen.

c_4) *Die Strahlenoxydation von Eisen(II)-ion.* Für diese seit dreißig Jahren bekannte[69] und weitaus am gründlichsten untersuchte strahlenchemische Reaktion sind mehrere Formulierungen vorgeschlagen worden, die aber alle noch einen hypothetischen Anteil enthalten. Sicher scheint dabei, daß die Oxydation nach der Gleichung

$$Fe^{++} + OH \rightarrow Fe^{+++} + OH^-$$

vor sich geht, wobei aber über die Genese des OH-Radikals und dessen quantitativer Bildungsrelation zur aufgenommenen Dosis hier keine nähern theoretischen Angaben gemacht werden sollen[69, 70, 71, 72].

[63] G. V. TAPLIN und C. H. DOUGLAS, *Amer. J. Roentgenol. 56* (1951) 557.
[64] G. V. TAPLIN, C. H. DOUGLAS und B. SANCHES, *Nucleonics* 9. 2. 73 (1951).
[65] G. V. TAPLIN, C. H. DOUGLAS und S. C. SIGOLOFF, *Quart. Progr. Rep. US Army Chem. Corps 3-5* (1953).
[66] Dieselben, *Quart. Progr. Rep. US Army Chem. Corps 7* (1944).
[67] G. V. TAPLIN, *UCLA 304* (1954).
[68] W. MINDER, *Bericht an die KTA* (1955).
[69] H. FRICKE und S. MORSE, *Philos. Mag. 7* (1929) 129.
[70] J. WEISS, *Nature 153* (1944) 748.
[71] E. J. HART, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1952) 1891.
[72] E. S. G. BARRON, *Radiation Res. 1* (1954) 109.

Wie aus vielen und gründlichen Versuchsergebnissen hervorgeht, ist die Strahlenoxydation von Eisen-(II)-ion sehr weitgehend unabhängig von der Konzentration[30, 31, 69, 73, 74], sie verläuft bis zum vollständigen Umsatz sicher sauber proportional mit der Strahlendosis[75], sie ist in praktischen Grenzen temperaturunabhängig[75, 76, 77, 78] und intensitätsunabhängig[75, 79, 80] und wird von Zusätzen (insbesondere organischen) nur bei relativ hohen Konzentrationen beeinflußt[81, 82, 83]. Zusätzlich ist die Ausbeute relativ hoch und der Nachweis des Reaktionsproduktes auf mehrere Arten möglich und relativ einfach und genau. Starke Abhängigkeiten bestehen vom *p*H der bestrahlten Lösung[31, 69, 84] und vom Sauerstoffgehalt derselben[21, 85, 86, 87]. Diese können aber leicht standardisiert und damit beherrscht werden. Strahlenoxydationen von etwa $n/10$ bis $n/10000$ Fe^{++}-Lösungen in 0,8-n H_2SO_4 (Standardisierung nach FRICKE[30]) können bei O_2-Sättigung während der Bestrahlung mit der Genauigkeit der verwendeten Meßmethoden reproduziert werden. Dies gilt selbst für Lösungen, die mehrere Monate (in braunen Flaschen) verschlossen aufbewahrt wurden. Aus all diesen Gründen ist die Strahlenoxydation von Eisen(II)-ion von allen bisher bekannten strahlenchemischen Reaktionen die bei weitem geeignetste Dosimeterreaktion, und es sind mit ihr Messungen in großer Zahl und von teilweise sehr hoher Genauigkeit durchgeführt worden, wie durch die folgenden Angaben auszugsweise gezeigt werden soll. Dabei wurden als Nachweisverfahren sowohl einfache Titration wie spektralphotometrische Messung der Absorptionsbande bei 3050 Å, oder aber Absorptionsmessungen unter Verwendung eines Indikators angewandt. Die beiden letztgenannten haben gegenüber der Titration vielleicht den Vorteil einer leicht erhöhten Empfindlichkeit, aber gleichzeitig den Nachteil der relativ hohen Temperaturabhängigkeit.

Die wohl erste eigentliche Dosiskontrolle mit Hilfe der Eisen(II)-ionenoxydation[31, 75] sollte der Bestimmung der Gesamtstrahlung (β- und γ-Strahlung) schwach gefilterter Radiumpräparate dienen. Die Bestrahlung geschah in geschlossenen Gefäßen ohne O_2-Zufuhr, also nur mit der Hälfte der Ausbeute von O_2-gesättigten Lösungen. Trotzdem stimmte der Vergleich der Mischstrahlung mit den ionometrischen Messungen und der Berechnung der reinen γ-Strahlung befriedigend überein. Weiter konnte die Temperaturkonstanz der Ausbeute (innerhalb 50°) und die Intensitätsunabhängigkeit (im Verhältnis 10 : 1) sowie das praktisch vollständige Ausbleiben einer Oxydation bei gefrorenen Lösungen erwiesen werden. Seither sind mit diesem Verfahren sehr zahlreiche, teilweise auch praktische Aufgaben untersucht worden, auf die später noch teilweise eingegangen werden soll[18, 20, 22, 23, 88, 89, 90, 91, 92].

Ein Problem von grundsätzlicher Bedeutung bildet die Dosiskontrolle über einen Spektralbereich von Photonenstrahlungen, der nach höhern Energien möglichst weit über die Grenze der Definition der Strahlendosis von 3 MeV hinausgeht[22, 93, 94, 95], aber auch Strahlungen geringer Photonenenergie umschließen sollte, weil auch diese erhebliche Meßprobleme (Absorption) stellen. Eine derartige Meßreihe hätte zwei Grundfragen aufzuklären, nämlich zunächst diejenige der Konstanz, oder aber der Energieabhängigkeit der Bestrahlungsausbeute einerseits und das quantitative Ausmaß des sogenannten *Polarisationseffektes* andererseits. Dieser berücksichtigt theoretisch[96] die Tatsache, daß in allen kondensierten Systemen die Elektronenhüllen durch die COULOMBschen Kräfte gegenseitig deformiert, «polarisiert» sein müssen. Eine schnell bewegte, geladene Partikel erleidet deshalb von Atomen, die von seiner Bahn weiter entfernt sind als etwa die Atomdurchmesser, einen *geringeren* Energieverlust als durch unveränderte gleichartige Atome gleicher Lage in einem Gas. Deshalb muß das Massebremsvermögen kondensierter System mit zunehmender Energie der durchtretenden Strahlung geringer werden als dasjenige gasförmiger Systeme derselben chemischen Zusammensetzung. Nach HALPERN[97] beziffert sich der Abfall für Elektronen in Wasser bei 1 MeV auf etwa 1,4%, bei 10 MeV aber schon auf 10% und bei 20 MeV auf etwa 12%. Um diese Anteile müßte beispielsweise der strahlenchemische Umsatz in einer wässerigen Lösung bei Messung der Dosis durch die Luftionisation gegenüber von Strahlungen von z. B. 200 keV abfallen. Ein solcher Abfall wäre auch mit einem relativ groben Meßverfahren sicher feststellbar.

In Abb. 5 ist ein Teil unserer Meßergebnisse der Oxydation von Fe^{++}-Ionen durch Strahlungen verschiedener Photonenenergie wiedergegeben[22]. Dabei wurden die Dosen für Röntgenstrahlen von 250 kV_s und 31 MV_s mit einem Victoreen-r-Meter, welches mit einem vom Eidgenössischen Amt für Maß und Gewicht geeichten KÜSTNER-Standardgerät verglichen worden war, gemes-

[73] F. H. KRENZ, *Canad. J. Res. B 26* (1948) 647.
[74] F. H. KRENZ und A. H. DEWHURST, *J. Chem. Physics 17* (1949) 1337.
[75] W. MINDER und A. LIECHTI, *Experientia 2* (1946) 410.
[76] W. MINDER, *Radiol. Clin. 15* (1946) 81.
[77] H. SCHWARZ, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1587.
[78] J. BAARLI und P. BORGE, *Acta Radiol. 47* (1957) 203.
[79] N. MILLER, *Disc. Faraday Soc. 12* (1952) 110.
[80] N. MILLER und B. WILKINSON, *Disc. Faraday Soc. 12* (1952) 50.
[81] H. HELMLIN und W. MINDER, unveröffentlicht.
[82] E. J. HART, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 5786.
[83] Derselbe, *Radiol. Res. 2* (1955) 33.
[84] A. H. DEWHURST, *Disc. Faraday Soc. 12* (1952) 255.
[85] M. EBERT und J. W. BOAG, *Disc. Faraday Soc. 12* (1952) 189.
[86] E. J. HART, *Radiation Res. 1* (1954) 53.
[87] Derselbe, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 1891.
[88] N. MILLER, *J. Chem. Physics 18* (1950) 79.
[89] J. HARDWICK, *Canad. J. Chem. 30* (1952) 17.
[90] D. V. CORMACK, R. W. HUMMEL, H. E. JOHNS und J. W. T. SPINKS, *J. Chem. Physics 22* (1954) 6.
[91] Dieselben, *J. Chem. Physics 23* (1955) 162.
[92] M. BURTON, J. A. GORMELEY und C. J. HOCHANADEL, *Nucleonics* 13.10.74 (1955).
[93] J. WEISS, W. BERSTEIN und J. B. H. KUPFER, *J. Chem. Physics 22* (1954) 1593.
[94] F. T. FARMER, T. RIGG und J. WEISS, *J. Chem. Soc. 55* (1955) 582.
[95] M. COTTIN und M. LEFORT, *J. Chim. Physique 53* (1956) 266.
[96] E. FERMI, *Physic. Rev. 57* (1940) 485.
[97] O. HALPERN, *Physic. Rev. 73* (1948) 477.

sen. Die ionometrischen Dosiswerte sind sicher auf weniger als 1,5% Fehler verläßlich. Bei der 31-MV-Strahlung wurden Meßkammer und Bestrahlungsgefäß in das (etwa 2 cm breite) Maximum der «Transitionskurve» (Elektronengleichgewicht) verlegt. Demgegenüber wurden die Dosen für die Ra-γ-Strahlung (Kugelversuch, absolute Messung) berechnet.

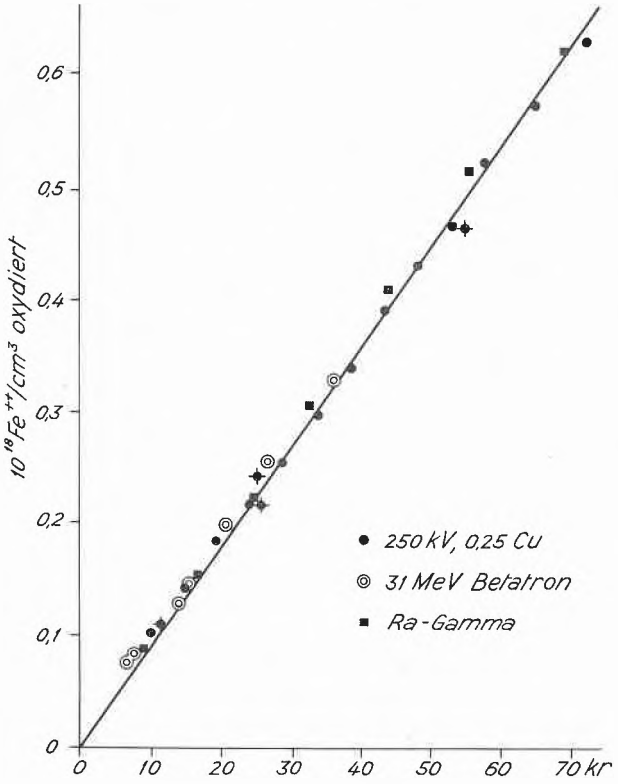


Abb. 5. Oxydation von Fe^{++}-Ionen in 0,8-*n* H_2SO_4 und O_2-Sättigung durch Röntgen- und γ-Strahlen verschiedener Photonenenergie. Volle Punkte: 250-kV_s-Röntgenstrahlen; Punkte mit Kreuzen: ionometrische Dosismessung im Innern der bestrahlten Lösung; Quadrate: Radium-γ-Strahlen; Doppelkreise: 31-MV_s-Röntgenstrahlen

Alle Meßpunkte liegen sehr vernünftig auf einer für die 250-kV-Strahlung berechneten Regressionsgeraden. Werden jedoch die Ausbeutewerte für die verschiedenen Strahlenbereiche aus den Einzelergebnissen gesondert berechnet, so ergeben sich erhebliche Differenzen, die sicher außerhalb der experimentellen Fehler liegen und eine ausgesprochene Systematik zeigen. Die so berechneten G_0-Werte (O_2-Sättigung) sind (mit einer Meßreihe für eine Röntgenstrahlung von 31 kV_s Erzeugungsspannung[18]) zusammen mit den entsprechenden G-Werten der HCl-Bindung aus wässerigen Lösungen von Chloroform in der vorstehenden Tab. 2 wiedergegeben. Dabei wurde als Ionisierungsarbeit der Zahlenwert von $W = 34$ eV pro Ionenpaar in Rechnung gesetzt.

Ähnlich gerichtete Untersuchungen sind nun ganz kürzlich auch von HAYBITTLE, SAUNDERS und SWALLOW[98] und in beschränkterem Masse auch von DALE, DAVIS und KEENE[99] ausgeführt worden. Die gesamten Ergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben, wobei der Ausbeutewert einer Röntgenstrahlung (250 kV_s, 220 kV_s), bei der die Dosismessung mit Sicherheit als verläßlich angesehen werden darf, zum Vergleich mit den andern Ausbeuten gleich 1,000 gesetzt worden ist und für die Strahlung von 300 kV_s willkürlich ein Wert von 1,010 angenommen wurde.

Tab. 3. Vergleich der Ausbeuten der Strahlenoxydation von Fe^{++}-Ionen unter standardisierten Bedingungen bei Strahlungen sehr verschiedener Photonenenergie zwischen 30 keV und 30 MeV

Strahlung	MINDER 1952–1955	HAYBITTLE und Mitarbeiter 1956	DALE und Mitarbeiter 1957
31 kV_s	0,858	–	–
60 kV_s	–	0,874	–
100 kV_s	–	0,978	–
220 kV_s } 250 kV_s }	1,000	1,000	–
300 kV_s	–	–	1,010
Ra-Gamma } Co-Gamma }	1,033	1,034	–
4 MV_s	–	–	1,038
30 MV_s } 31 MV_s }	1,051	1,047	–

Es kann nach diesen Ergebnissen keinem Zweifel mehr unterliegen, daß die seinerzeit gemachte Angabe[100] einer geringen Zunahme der Strahlenausbeute bei sehr hohen Photonenenergien (und zwar beziehen sich die obgenannten Zahlen alle auf direkte Ergebnisse *ohne* Polarisationskorrektur), im Gegensatz zu zahlreichen Mitteilungen über die biologische Wirksamkeit, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, den Tatsachen entspricht. Damit erheben sich aber sofort zwei für die Prinzipien der Dosimetrie wichtige Fragen. Die eine betrifft die allgemeine Brauchbarkeit strahlenchemischer Umsetzungen als Dosimeterreaktionen. Offenbar besteht für wässerige Lösungen eine geringe Abhängigkeit der Menge des Reaktionsproduktes von der Photonenenergie, welche durch den Verlauf der Kurve der Abb. 6 dargestellt wird. Es sind deshalb präzise Messungen der Dosis mit chemischen Reaktionen in wässerigen Lösungen in verschiedenen Spektralbereichen nur mit entsprechenden Korrekturen möglich. Diese umfassen im gesamten Bereich der praktisch verfügbaren Röntgen- und γ-Strahlen eine Variationsbreite von -15% bis $+5\%$ (verglichen mit Strahlungen von etwa 200 bis 250 kV_s Erzeugungsspannung). Dabei ist für die extrem hohen Photonenenergien die Korrektur für den Polarisationseffekt mit Absicht *nicht berücksichtigt* worden. Diese würde für die hochenergetischen Extrempunkte der Abb. 6 etwa 5 bis 7% des Gesamtwertes ausmachen.

[98] J. L. HAYBITTLE, R. D. SAUNDERS und A. J. SWALLOW, *J. Chem. Physics 24* (1956) 1213.

[99] W. M. DALE, J. V. DAVIES und J. P. KEENE, *Brit. J. Radiol. 30* (1957) 340.

[100] A. ZUPPINGER, H. COTTIER, F. GLAUSER, H. LÜTHY, W. MINDER, E. PORETTI, H. R. RENFER und K. TÜTSCH, *Radiol. Clin. 23* (1954) 360.

Ein genauer Zahlenwert derselben kann deshalb nicht angegeben werden, weil in beiden Fällen stark heterochromatische Bremsspektren verwendet worden sind. Der Verlauf der Kurve der Abb. 6 ist oberhalb 100 kV sicher auf weniger als 1% Fehler genau und damit ein weiterer Beweis für die ausgezeichnete Brauchbarkeit von Dosismessungen mit Hilfe strahlenchemischer Reaktionen.

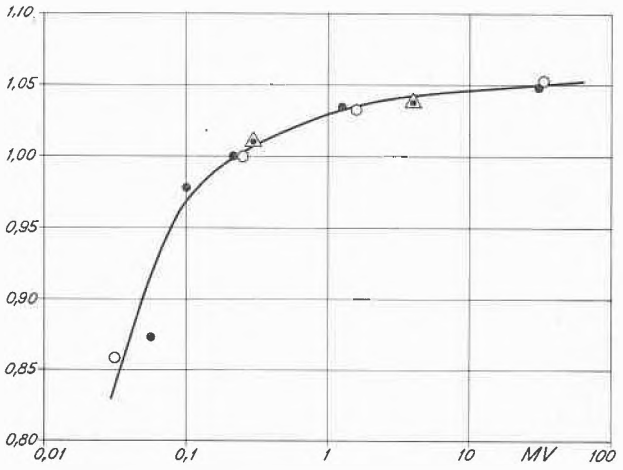


Abb. 6. Relativer Verlauf der Strahlenausbeute der Fe^{++}-Oxydation mit der Erzeugungsspannung, bezogen auf die ionometrisch sauber meßbare Strahlung von 220 bis 250 kV_s. Dreiecke: Werte nach DAY und Mitarbeitern (1957); volle Kreise: Werte nach HAYBITTLE und Mitarbeitern (1956); leere Kreise: Werte nach MINDER (1952–1955)

Wesentlich bedeutungsvoller und von allgemeinerem Interesse ist die Ursache dieser Wirkungsabhängigkeit von der Strahlenenergie. Hierfür sind grundsätzlich mindestens zwei Erklärungen möglich. Diese müssen sich auf die Besonderheiten des Energieumsatzes der verschiedenen Strahlenbereiche stützen. Dieser erfolgt auch bei Photonenstrahlungen über den stufenweisen Energieabbau der *Primär-* und *Sekundärelektronen* und ist damit grundsätzlich gleichartig wie derjenige beispielsweise von β-Strahlen. Aber auch für primäre oder sekundäre, schwere geladene Korpuskeln erfolgt der Energieabbau zum weitaus größten Teil durch die Wechselwirkung des mitgeführten elektrischen Feldes mit den Hüllelektronen der Atome der durchstrahlten Substanz. Diese grundsätzliche Ähnlichkeit des Energieverlustes erklärt auch die relative Konstanz der Strahlenarbeit pro Ionenpaar W.

Demgegenüber ist das Ausmaß der Energieabgabe auf der Bahn einer (primären oder sekundären, leichten oder schweren) geladenen Korpuskel, bezogen auf die Längeneinheit, die sogenannte *spezifische Ionisation* (Gase), oder die *lineare Energieabgabe (linear energy transfer*, LET) (beliebige Körper) in sehr hohem Maße von der Energie, der Ladung und der Masse der Korpuskel abhängig und z. B. bei α-Strahlen (2 MeV) in der Größenordnung 1000-fach größer als bei Elektronen derselben Energie. Demzufolge ist auch die Energiedichte auf der Bahnspur entsprechend verschieden. Aber auch bei ein und derselben Strahlenart ist diese wesentlich von der Energie abhängig, wie z. B. durch die Werte der Tab. 4 nach SPIERS[101], LEA[102] und SIRI[103] für durch Photonenstrahlen in Wasser gebildete Primärelektronen gezeigt werden soll.

Es sind also bei Elektronen Verschiedenheiten der linearen Energieabgabe im Verhältnis von mehr als 100 : 1 bzw. beim Vergleich der den einzelnen Photonenergien zukommenden Mittelwerten noch im Verhältnis von 15 : 1 möglich. Solche Unterschiede der lokalen Energiedichte müssen den Ablauf von (z. B. chemischen) Sekundärprozessen beeinflussen.

Eine erste Art dieses Einflusses wäre an sich durch die Möglichkeit gegeben, daß die zur Induzierung einer primären, im reaktionsfähigen System *direkt* erfolgenden Reaktion notwendige Energie bei dichter Energiekonzentration überschritten würde. Ein solcher Primärvorgang erfordert ja zweifelsohne einen bestimmten Energiebetrag. Bei lokalen (im atomaren Sinne) Energiekonzentrationen, die größer wären als die erforderliche Reaktionsenergie, müßte der Überschuß für den beobachteten Effekt verlorengehen und damit die Ausbeute der Strahlenreaktion (bezogen auf die gesamte Energiezufuhr, Dosis) absinken (sogenannter *Sättigungseffekt* der Strahlenwirkung).

Erfolgt der beobachtete Strahleneffekt über primär entstandene Zwischenstufen, wie z. B. Radikale, *indirekt*, so müßte die Wahrscheinlichkeit von Zwischenreaktionen unter denselben (sogenannte *Rekombinationen* im

[101] F. W. SPIERS, *Disc. Faraday Soc. 12* (1952) 13.
[102] D. E. LEA, *Actions of Radiations on Living Cells*, University Press, Cambridge 1946.
[103] W. E. SIRI, *Isotopic Tracers and Nuclear Radiations*, McGraw Hill, New York 1949.

Tab. 4. Energieverhältnisse von durch Photonenstrahlen in Wasser erzeugten Primärelektronen

Photonenenergie keV	% Anteil		Reichweite μ in Wasser		Ionenpaare pro μ Bahnlänge; $W = 28$ eV	
	COMPTON-Elektronen	Photo-Elektronen	COMPTON-Elektronen	Photo-Elektronen	COMPTON-Elektronen	Photo-Elektronen
10	4,2	95,8	0,006	2,3	1160	147
25	41,0	59,0	0,06	12,1	629	72
50	84,0	16,0	0,52	42	279	42
100	97,4	2,6	4,35	140	112	25
1250	100	–	2150	–	10	–

weitesten Sinne) mit deren Konzentration ansteigen, wie dies ja, als einfachster Fall, bei Ionisationen in Gasen ganz allgemein der Fall ist. Für diese ist die Rekombinationsgeschwindigkeit gegeben durch die Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = \alpha \cdot c_1 \cdot c_2,$$

wenn n die Zahl der durch die Rekombination gebildeten Einheiten, c_1 und c_2 die Konzentrationen der an der Rekombination beteiligten Partner und α den Rekombinationskoeffizienten (bei $c_1 = c_2 = 1$) bedeuten (einfachster Fall!). Da die Primärzustände besonders in Flüssigkeiten sicher nicht grundsätzlich anderer Natur sein können als in Gasen, so müßte auch beim Vorliegen der zweitgenannten Verhältnisse ein Absinken der Ausbeute (durch Verlust der dieselben verursachenden, energiegeladenen Reaktionspartner, z.B. Radikale) mit steigender (z.B. linearer) Energiedichte eintreten.

Für den vorstehend besprochenen Fall der Ausbeute der Fe^{++}-Oxydation und höchstwahrscheinlich auch für die HCl-Bildung aus wässerigen Lösungen von Chloroform kann in den verwendeten Konzentrationsgebieten nur die zweite Möglichkeit in Betracht fallen. Welcher Art aber die Rückreaktionen (Rekombinationen) sind, ist noch nicht vollständig abgeklärt, auch wenn diesem theoretisch interessanten Problem mehrere Untersuchungen gewidmet worden sind[104, 105, 106, 107]. Gewiß ist, daß dabei dem bei den primären Reaktionen auf das Wasser gebildeten freien Wasserstoff grundsätzliche Bedeutung zukommt wegen seiner Wirkung z.B. auf die OH-Radikale nach der Gleichung:

$$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$$

Dabei ist dessen Abnahme als seiner Konzentration proportional gefunden worden. Je höher also die H_2-Konzentration wäre, desto höher müßte auch die Elimination der die Fe^{++}-Oxydation bewirkenden OH-Radikale sein. Damit müßte aber die Ausbeute der Meßreaktion auf den Bahnen «hochionisierender» Korpuskeln absinken.

Wie die Abb. 6 zeigt, liegt ein derartiger Abfall für Photonenstrahlungen mit Sicherheit vor. Um diese Verhältnisse noch eingehender darzustellen, sind in Abb. 7 alle verläßlichen relativen und absoluten G-Werte der Literatur für Photonenstrahlungen zusammen mit solchen an β-Strahlen[108, 109] und künstlich beschleunigten Elektronen[110, 111] zur Darstellung gebracht worden. Dabei wurden (in nicht ganz korrekter Weise, bei Röntgenstrahlen liegt das Maximum der Energieverteilung der Elektronen etwa bei $kV_s/4$ und bei β-Strahlen etwa bei $E_0/3$) die jeweiligen Erzeugungsspannungen bzw. Maximalenergien als Abszissenwerte verwendet und die Zahlenwerte ohne Korrekturen aus den Originalpublikationen reproduziert. Der Abfall unterhalb 200 kV ist augenfällig, ebenso wie der geringe Anstieg oberhalb dieser willkürlichen Grenze. Wie erwartet werden durfte, verhalten sich Elektronenstrahlen hinsichtlich des «*Rekombinationseffektes*» qualitativ und quantitativ gleich wie Photonenstrahlen.

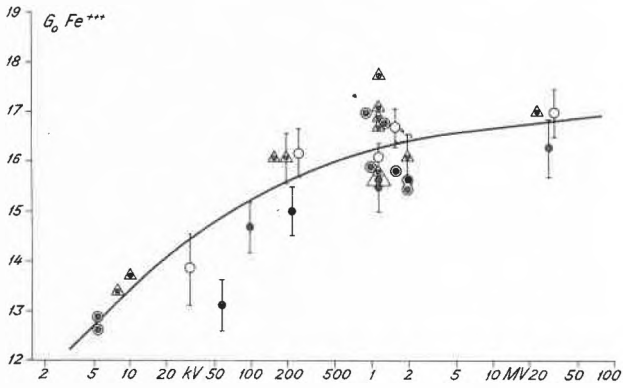


Abb. 7. Ausbeutewerte (G_0 = Anzahl oxydierte Äquivalente pro 100 eV aufgenommener Strahlenenergie) für die Fe^{++}-Oxydation durch Elektronenstrahlen (Doppelkreise) und Röntgen- und γ-Strahlen verschiedener Energie. Dreiecke: Röntgen- und γ-Strahlen, Literaturwerte; volle Kreise: Werte nach HAYBITTLE und Mitarbeitern, leere Kreise: Werte nach MINDER. Unterhalb 100 kV ist der Kurvenverlauf mit einer geringen Unsicherheit behaftet

Schließlich sind diesem Grundproblem der chemischen Strahlendosimetrie neben den in Abb. 7 dargestellten Ergebnissen in den letzten Jahren mehrere größere Untersuchungen gewidmet worden, wobei als Strahlungen insbesondere auch hochionisierende, schwere geladene Korpuskeln[112, 113, 114, 115, 116, 117] zur Verwendung kamen. Auch über die Meßbarkeit von Neutronen und Reaktormischstrahlungen[118, 119, 120] liegen bereits einige vorläufige Ergebnisse vor, wobei wegen der im einzelnen außergewöhnlichen Komplexität der Strahlungsverhältnisse noch keine sichern Ausbeutewerte erarbeitet werden konnten.

In der nachfolgenden Tab. 5 sind die wichtigsten Versuchsresultate (ausgedrückt im G-Wert) an schweren geladenen Korpuskeln verschiedener Genese und Energie zusammengestellt. Von besonderem Interesse erscheint der Zahlenwert von $G = 16{,}5$ für Protonen von 160 MeV, der mit demjenigen von Photonenstrahlen

[104] E. HART, *Report AECU 1250* (1951).
[105] Derselbe, *Report ANL 4636* (1951).
[106] A.O. ALLEN, *J. Physic. Chem. 52* (1948) 479.
[107] Derselbe, *Disc. Faraday Soc. 12* (1952) 79.
[108] E.J. HART, *Report AECU 1534* (1952).
[109] D.M. DONALDSON und N. MILLER, *J. Chim. Physique 52* (1955) 578.
[110] J. SALDIK und A.O. ALLEN, *J. Chem. Physics 22* (1954) 438.
[111] H.R. SCHULER und A.O. ALLEN, *J. Chem. Physics 24* (1956) 56.
[112] W.R. MCDONELL und J. HART, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2121.
[113] L. EHRENBERG und E. SEALAND, *JENER Publ. 8* (1954).
[114] N. MILLER und J. WILKINSON, *Trans. Faraday Soc. 50* (1954) 690.
[115] I. DRAGANIC und J. SUTTON, *J. Chim. Physique 52* (1955) 327.
[116] M. HAÏSSINSKY und M. ANTA, *C. R. Acad. Sci. 236* (1953) 1161.
[117] H.R. SCHULER und A.O. ALLEN, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 507.
[118] J. WRIGHT, *Disc. Faraday Soc. 12* (1952) 60.
[119] E.J. HART und S. GORDON, *Nucleonics* 12.4.40 (1954).
[120] J. PRUCHEAULT, *J. Chim. Physique 53* (1956) 705.

oder Elektronen von 2 MeV übereinstimmt. Die spezifischen Ionisationen dieser beiden, ihrer Natur nach verschiedenen Strahlenarten betragen in Luft für Elektronen etwa 50 IP/cm und für Protonen von 160 MeV etwa 120 IP/cm (Ionenpaare pro cm), sind also nicht wesentlich voneinander verschieden. Die quantitativ gleichen G-Werte dürfen als direkter Beweis für die vorstehend angeführten Überlegungen über den Rekombinationseffekt angesehen werden.

Tab. 5. G-Werte für die Fe^{++}-Oxydation für schwere, geladene Korpuskeln

Strahlung	G	Autor	Zitat
B(n,α) Li	4,0 ± 0,4	Ehrenberg	113
»	4,2 ± 0,4	McDonell	112
Po-α	5,8 ± 0,6	Miller	114
»	6,0 ± 0,4	Miller	114
»	6,2 ± 0,2	McDonell	112
Li(n,α) H^3	5,3 ± 0,5	Ehrenberg	113
»	5,4 ± 0,3	McDonell	112
»	5,0 ± 0,6	Draganic	115
α 5 MeV	6	Schuler	117
|	|		
30 MeV	9,5		
D 6 MeV	9,4	Schuler	117
|	|		
18 MeV	11,9		
U-Spaltung	2,7 ± 0,6	Ehrenberg	113
N(n,p) C	7 ± 1	Ehrenberg	113
$_1H^1$ 160 MeV	16,5 ± 1	Ehrenberg	113

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Ausbeute der Strahlenoxydation von Fe^{++}-Ionen vom Ausmaß der linearen Energieabgabe abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist im Gebiet konventioneller Röntgen- und γ-Strahlen und der β-Strahlen der meisten radioaktiven Stoffe (mit Ausnahme derjenigen mit extrem energiearmer β-Strahlung) gering und braucht zwischen etwa 100 keV und 10 MeV nicht berücksichtigt zu werden, wenn nicht höchste Genauigkeit angestrebt wird. Bei Messungen der Energieabgabe durch schwere Korpuskeln und sehr energiearme Photonen und β-Strahlen ist eine Korrektur leider in jedem Fall erforderlich. Diese kann unter Einschluß der schweren Kerne der Atomspaltung bis zu einem Faktor von etwa 6 gehen. Es ist höchst wahrscheinlich, daß eine gleichgeartete Abhängigkeit der Ausbeute von der linearen Energieabgabe auch für andere chemische Dosimeterreaktionen erwartet werden muß. Damit ist leider auch die chemische Dosismessung *kein* Universalverfahren, sie bleibt aber ohne Zweifel ein sehr weitgehend anwendbares, bewegliches und leicht zu verwendendes Zusatzverfahren zu den seit dreißig Jahren umfassend ausgearbeiteten ionometrischen Standardmethoden, das mit Sicherheit in Zukunft einen noch viel weitern theoretischen Ausbau und damit auch eine noch viel ausgedehntere praktische Anwendung finden wird.

5. Zusammenfassung

Es werden die theoretischen und experimentellen Voraussetzungen und Grundlagen der Dosismessung ionisierender Strahlungen mit Hilfe strahlenchemischer Reaktionen diskutiert und anhand der bis jetzt am besten geeigneten Verfahren in einigen ihrer wichtigsten Anwendungsgebiete gezeigt. Besonderes Gewicht wird dabei auf die Vor- und Nachteile des Verfahrens an sich sowie der einzelnen praktisch realisierten Methoden gelegt. Es werden einige mit Hilfe der strahlenchemischen Dosimetrie gelöste oder der Lösung näher gebrachte grundsätzliche Probleme der Strahlendosimetrie eingehender auseinandergesetzt, insbesondere der Einfluß des Polarisationseffektes und derjenige des Rekombinationseffektes, und gezeigt, daß die chemische Strahlendosismessung ein sehr wertvolles, zusätzliches Verfahren hoher Genauigkeit und hoher Anpassungsfähigkeit darstellt. Es wird deshalb insbesondere bei strahlenchemischen Arbeiten aller Art in Zukunft eine weitgehende Anwendung finden. Ein vollständiger Ersatz der konventionellen Dosimetermethoden durch strahlenchemische Verfahren ist weder an sich möglich, noch vom Standpunkt der möglichst voraussetzungslosen Definition der Strahlendosis erwünscht.

Ein Teil der experimentellen Ergebnisse wurde durch die Unterstützung der SKA (Beschaffung des BBC-Betatrons) ermöglicht, wofür hier der geziemende Dank zum Ausdruck gebracht werden soll.

Chronique Chronik Cronaca

Redaktionskommission der Chimia. Als neues Mitglied der Redaktionskommission wurde vom Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Prof. Dr. L. Chardonnens, Direktor des Chemischen Instituts der Universität Freiburg, gewählt.

Schweizerischer Chemiker-Verband. Die wissenschaftliche Herbsttagung des SChV, die dem Thema «Magnetische Kernresonanz in der Chemie» gewidmet war, fand in Gegenwart zahlreicher Teilnehmer am 30. November 1957 in Zürich statt (vgl. Bericht des Präsidenten, S. 32).

Universität Neuenburg. Dr. H. Isliker, Privatdozent am Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Bern, hat einen Lehrauftrag für allgemeine Physiologie an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Neuenburg angenommen. Er übt daneben weiterhin sein Hauptamt am Medizinisch-Chemischen Institut in Bern aus.

Universität Lausanne. Dr. V. Demole, ehemaliger Professor für Pharmakologie an der Universität Lausanne, wurde zum Honorarprofessor ernannt.

Akademische Ehrung. Die Königlich Schwedische Akademie für Ingenieurwissenschaften hat Dr. Dr. h. c. A. Wettstein Leiter der pharmazeutischen Forschungsabteilung der Ciba in Basel, für seine großen Verdienste auf dem Gebiet der Heilmittelforschung den Ehrenpreis der Akademie verliehen.

Marcel-Benoist-Preis. Die Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung überreichte den Marcel-Benoist-Preis an Dr. S. Rosin, Professor am Zoologischen Institut der Universität Bern, in Anerkennung seiner hervor-

ragenden Verdienste um die Erforschung der Vererbung der Blutgruppen in der Schweiz.

75 Jahre Huber AG Pfäffikon. Kürzlich konnte die Firma R. und E. Huber AG, Schweizerische Kabel-, Draht- und Gummiwerke in Pfäffikon, ihr 75jähriges Bestehen feiern. Das Unternehmen hat sich aus kleinen Anfängen zu einem Betrieb entwickelt, der heute rund 800 Arbeiter und Angestellte beschäftigt. Das Fabrikationsprogramm umfaßt zur Hauptsache Drähte und Kabel in zahlreichen Variationen sowie Gummiartikel aller Art, wobei die Fabrikation von Autopneus (Marke Pallas) einen wichtigen Platz einnimmt. Auch die Verarbeitung von Kunststoffen, die in manchen Fällen den Kautschuk ersetzen, findet in steigendem Ausmaße Eingang in den verschiedenen Produktionszweigen.

Internationale Atomenergiebehörde. Der Generaldirektor der Internationalen Atomenergiebehörde, STERLING COLE, ernannte vier stellvertretende Generaldirektoren, die den vier Hauptabteilungen der Behörde vorstehen werden. Zum Leiter der Abteilung für die Verwaltung des Sekretatiats und außerbehördliche Beziehungen wurde der Schweizer Dr. PAUL R. JOLLES ernannt. Zum Leiter der technischen Abteilung wurde HUBERT DE LABOULAYE (Frankreich) bestimmt. Professor W. W. MIGULIN (Rußland) wurde Leiter der Abteilung für Schulung und Information und Dr. H. SELIGMAN (England) Leiter der Abteilung für Forschung und Isotope.

Europäische Agentur für Kernenergie. Am 20. Dezember 1957 hat der OEEC-Rat die folgenden vom Direktorium für Kernenergie ausgearbeiteten Abmachungen gebilligt: 1. die Statuten der Europäischen Agentur für Kernenergie; 2. den Vertrag über die Sicherheitskontrolle im Bereich der Kernenergie; 3. den Vertrag über die Bildung der Eurochemic. Die Europäische Agentur für Kernenergie hat das gemeinsame Vorgehen der europäischen Länder zur friedlichen Auswertung der Kernenergie zum Ziele. Sie hat insbesondere die Aufgaben, die Bildung gemeinsamer Unternehmungen vorzubereiten und die Gesetzgebungen der einzelnen Staaten auf dem Gebiete der Atomenergie miteinander in Einklang zu bringen. Die Agentur wird sich ferner mit der Rohstoffversorgung, der Ausbildung von Fachkräften und der Liberalisierung des Austausches der von der Kernindustrie benötigten Erzeugnisse befassen.

Eurochemic. Im Rahmen der OEEC wurde am 20. Dezember 1957 eine Europakompagnie für chemische Bearbeitung angereicherter Spaltmaterialien, Eurochemic, gegründet. Es handelt sich um eine gemischtwirtschaftliche Aktiengesellschaft neuen internationalen Rechtes mit einem Aktienkapital von 20 Millionen EPU-Rechnungseinheiten, was rund 20 Millionen Dollar entspricht. Auf die beteiligten 12 Staaten entfallen folgende Anteile: Deutschland und Frankreich je 68 Aktien im Nennwert von 3,4 Millionen, Italien und Belgien je 44 Aktien von 2,2 Millionen, Schweden 32 Aktien von 1,6 Millionen, Niederlande und Schweiz je 30 Aktien von 1,5 Millionen, Dänemark 22 Aktien von 1,1 Millionen, Österreich und Norwegen je 20 Aktien von 1 Million, Türkei 16 Aktien von 0,8 Millionen und Portugal 6 Aktien von 0,3 Millionen Rechnungseinheiten. Sitz der neuen Gesellschaft ist die belgische Stadt Mol, wo in der Nähe des dortigen Studienzentrums für Kernenergie das erste Gemeinschaftswerk für die chemische Behandlung von Spaltmaterialien und die Fabrikation von Plutonium im Kostenbetrag von 12 Millionen Dollar errichtet werden soll.

† Prof. Dr. A. Jaquerod. In Neuenburg verstarb im Alter von 81 Jahren Professor A. JAQUEROD, ehemaliger Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Neuenburg und des Forschungslaboratoriums der Uhrenindustrie. Der Verstorbene hatte seine ganze Tätigkeit der Forschung auf dem Gebiet der Experimentalphysik und der Chronometrie gewidmet.

† Prof. Dr. G. F. Hüttig. Am 1. Dezember 1957 verstarb in Graz Professor G. F. HÜTTIG, Ordinarius für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Graz, Mitglied zahlreicher Akademien, Inhaber des Liebig-Preises und der Exner-Medaille. G. F. HÜTTIG ist durch seine umfangreichen Arbeiten auf dem Gebiete der Oxyde und Hydroxyde bekannt geworden. Zusammen mit R. FRICKE hat er eine Monographie über Hydroxyde und Oxydhydrate herausgegeben. Er hat auch zahlreiche Untersuchungen über Sinterwerkstoffe, Katalysatoren und die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe ausgeführt.

† Prof. Dr. P. Uhlenhuth. In Freiburg im Breisgau ist im Alter von 87 Jahren P. UHLENHUTH gestorben, vormals Professor für Hygiene und Bakteriologie an der Universität Freiburg im Breisgau. Er war in jungen Jahren Mitarbeiter von ROBERT KOCH und FRIEDRICH LÖFFLER und gilt als Begründer der Chemotherapie in der modernen Medizin. Er war Mitherausgeber des zehnbändigen *Handbuches der pathogenen Mikroorganismen.*

Informations Informationen Notizie

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hält ihre Winterversammlung am Samstag, den 15. Februar, um 9.30 Uhr, in Zürich, im Chemiegebäude der ETH, Universitätsstraße 6, ab. Es sind über dreißig wissenschaftliche Mitteilungen angemeldet, die in zwei Gruppen gleichzeitig vorgetragen werden. Den Hauptvortrag hält um 11.15 Uhr Prof. Dr. W. VAN KREVELEN (Direktor des Zentrallaboratoriums der Staatsmijnen in Limburg [Geleen] Niederlande) über Selektivität als chemisch-technologisches Problem.

Ecole Polytechnique Lausanne. Die Ecole Polytechnique der Universität Lausanne führt vom 20. Januar bis 15. März 1958 einen Kurs für Atomforschung durch. Der 180 Stunden umfassende Kurs wird zusammen mit den Universitäten Lausanne und Neuenburg veranstaltet und ist für diplomierte Ingenieure bestimmt. Dieser erste Kurs soll die Grundlagen für den Ausbau späterer Kurse liefern.

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft: 16. Januar: Dr. R. MORF (Sandoz AG, Basel), Pläne für die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Chemie. – 30. Januar: Prof. Dr. K. CLUSIUS (Universität Zürich), Chemische, biologische und technologische Aspekte der ^{15}N-Chemie. - 13. Februar: Prof. Dr. P. BAUMANN (Chemische Werke Hüls, Marl), Die neue deutsche Kautschuksynthese.

Berner Chemische Gesellschaft: 16. Januar: Prof. Dr. L. RUZICKA (Zürich), Chemische Autobiographie. – 22. Januar: Dr. A. WILLI (Wander AG, Bern), Elektronenformulierung organisch-chemischer Reaktionsmechnismen. – 13. Februar: Dr. K. M. OESTERLE (Lack- und Farbenfabrik Maeder AG, Killwangen), Physik und Molekülbau von Kunstharzlösungen und ihr Verhalten im elektrostatischen Feld.

Biochemische Vereinigung Bern. 24. Januar: Prof. Dr. P. FAVARGER (Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Genf), La Synthèse des Graisses.

Chemische Gesellschaft Zürich: 29. Januar: Prof. Dr. F. LEUTHARDT (Universität Zürich), Untersuchungen über den Fructose-Stoffwechsel. – 12. Februar: Prof. Dr. P. BAUMANN (Direktor der Chemischen Werke Hüls, Marl), Die neue deutsche Kautschuksynthese.

Photographisches Kolloquium ETH: 23. Januar: Dr. E. RÜST (Phototechnisches Laboratorium, Meilen), Photographische

und photomechanische Verfahren bei der Herstellung von Phototeilungen. 6. Februar: Dr. K. HERRMANN (Otto Perutz GmbH, München), Kunststoffolien als Trägermaterial für photographische Schichten.

Kunststoffe 1959. Vom 17. bis 25. Oktober 1959 wird in Düsseldorf die Internationale Fachmesse der Industrie *Kunststoffe 1959* stattfinden. Veranstalter dieser Kunststoffmesse 1959 ist die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoffindustrie, Frankfurt. Adresse: NOWEA, Ehrenhof 4, Düsseldorf.

Internationaler Kongreß und internationale Fachausstellung über Wasser- und Abwasserreinigung. In der Zeit vom 25. Januar bis 2. Februar 1958 findet in Basel ein vom Gaswerk Basel organisierter internationaler Kongreß über Industrieabwasser statt, an welchem namhafte Referenten des In- und Auslandes teilnehmen. Im Rahmen dieses Kongresses wird gleichzeitig in den Räumen der Schweizer Mustermesse eine internationale Fachausstellung über Wasser- und Abwasserreinigung durchgeführt. Adresse für den Kongreß: Dr. R. ARCIONI, Freidorf 128, Muttenz.

V. Welterdölkongreß. Der fünfte Welterdölkongreß wird vom 31. Mai bis 6. Juni 1959 in New York stattfinden. Als Präsident amtet E. V. MURPHREE, Präsident der Esso Research & Engineering Company. Gleichzeitig mit dem Kongreß findet eine Erdölausstellung statt, in welcher die neueste Entwicklung in der Erdölforschung sowie in Produktion, Verarbeitung und Verteilung gezeigt wird. Zur Vorbereitung der Kongreßbeiträge wurden Nationalkomitees gebildet. Präsident des schweizerischen Komitees ist H. ZOLLINGER, Delegierter des Verwaltungsrates der BP Benzin & Petroleum AG Zürich. Sekretär Dr. H. RUF, EMPA, Leonhardstraße 27, Zürich.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Hauptversammlung

Samstag, den 8. Februar 1958, in Bern
14.15 Uhr im Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie, Freiestraße 3

Thema

Dokumentation in der Chemie

Referenten: E. RICKLI, Sekretär der Schweizerischen Vereinigung für Dokumentation, Bern: Die allgemeine Bedeutung der Dokumentation
Dr. E. AUER, Ciba AG, Basel: Die Dokumentation in der chemischen Industrie
Dr. H. ZSCHOKKE, Wander AG, Bern: Erfahrungen mit einfachen Hilfsmitteln (Rand-, Schlitz-, Sichtlochkarten)

Die ständig anschwellende Flut der chemischen Literatur gestaltet die Erfassung der Gesamtheit der über einen bestimmten Gegenstand erschienenen Arbeiten zu einem immer schwieriger zu lösenden Problem. Die großen Firmen sind deshalb längst dazu übergegangen, Spezialisten heranzubilden, die sich den Fragen der Dokumentation auf dem Gebiete der chemischen Literatur widmen. Die drei Referenten verfügen über große praktische Erfahrungen. Ihre Darlegungen über die verschiedenen Möglichkeiten und die Vor- und Nachteile der wichtigsten Registrierverfahren werden den Teilnehmern wertvolle Anregungen vermitteln, wie sie in ihrem Bereiche die Frage der Dokumentation am besten anpacken, um sie einer zweckmäßigen Lösung entgegenzuführen.

Anschließend geschäftliche Sitzung und Jahresessen. Den Mitgliedern wird eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte zugestellt. Weitere Interessenten melden sich bei der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8.

Bericht des Präsidenten 1957

Meine kurze Zusammenstellung umfaßt diesmal das ganze Kalenderjahr 1957. Das Jahr ist durch einen ruhigen Geschäftsgang ausgezeichnet. Die hauptsächlichen Neuerungen, die schon im vorigen Jahr beschlossen wurden, wirkten sich günstig aus. Der Ausbau der *Chimia* darf als bedeutender Erfolg ihres Redaktors hervorgehoben werden, aber auch die administrativen Neuerungen im Zusammenhang mit der *Chimia* und der Stellenvermittlung wirkten sich günstig aus, auch wenn wir in diesen Fällen mit einem endgültigen Urteil noch einige Jahre abwarten wollen. Das Hauptgewicht lag bei der Organisation unserer

Arbeitstagungen

Anläßlich der letzten Generalversammlung vom 9. Februar 1957 lautete das Thema: Methoden der mathematischen Statistik und ihre Anwendung auf chemische Probleme, mit den beiden Referenten Dr. A. LINDER (Genf) und Dr. R. BORTH (Genf).

Die Sommertagung fand am 27. Juni 1957 in Attisholz statt. Zum Thema: Cellulosefabrikation sprachen

1. Dr. H. BUCHER (Attisholz): Über die Morphologie von Holz und Holzfasern,
2. Dr. M. RUTISHAUSER (Attisholz): Die technische Herstellung von Holzfaserstoffen (Cellulose, Halbcellulose und Holzschliff),
3. Dipl. Chem. M. DUBACH (Attisholz): Die industrielle Verwertung der Sulfitablauge.

Es folgte dann eine Besichtigung der Cellulosefabrik Attisholz AG.

Am 30. November 1957 schließlich wurde an der Herbsttagung in Zürich die «Magnetische Kernresonanz in der Chemie» behandelt mit den Vorträgen von

1. Prof. Dr. P. HUBER (Basel): Physikalische Grundlagen der magnetischen Kernresonanz,
2. H. PRIMAS (Zürich): Anwendungen der magnetischen Kernresonanz in der Chemie,
3. P. DIEHL (Basel): Spezielle Beispiele für die Anwendung der magnetischen Kernresonanz,
4. Dr. L. WEGMANN (Zürich): Apparativer Aufbau von Kerninduktionsspektrometern.

Am Nachmittag wurde das Werk der Firma Trüb-Täuber & Co. AG sehr eingehend besichtigt.

Exkursionen

Der Vorstand war anläßlich einer Vorstandssitzung vom 31. August in Burgdorf Gast der Typon AG für photographische Industrie und besuchte auch deren Fabrikanlage.

Eine Studiengruppe des S Ch V machte vom 19. bis 22. September 1957 eine Exkursion nach Süddeutschland und besuchte dabei die Göppinger Kaliko- und Kunstleder-Werke GmbH in Eislingen-Fils, die Farbwerke Hoechst, Werk Bobingen, und das Deutsche Museum in München.

Internationale Zusammenarbeit

Die beiden Europäischen Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und Korrosion entwickelten eine rege Tätigkeit auf dem Gebiete der Zirkularschreiben und unterrichteten uns laufend über den weiteren Ausbau dieser Institutionen. Ein Symposium der beiden Föderationen, das in Zürich in Aussicht genommen war, wurde auf Antrag der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie wegen zeitlicher Kollision mit ausländischen Veranstaltungen abgesagt.

Die Beziehungen zu der FICCIA (Fédération Internationale des Cadres de la Chimie) und ähnlichen Institutionen pflegte unser Vizepräsident. Diese Institutionen sind in voller Aktivität. Ein besonderer Bericht wird demnächst erscheinen.

Mitgliederbewegungen

Mitgliederbestand am 1. Januar 1957			1080
Eintritte		55	
Austritte	39		
Abgereist	1		
Gestorben	2		
	42	42	
Zuwachs		13	13
Mitgliederbestand am 1. Januar 1958			1093

Durch den Tod haben wir folgende zwei Mitglieder verloren:

Dr. K. Rubin, Liestal,
G. Borloz-Tallichiet, Chemiker, Zürich.

Allen unseren Referenten, den Firmen, die uns in ihre Gebiete einführten, und allen Mitarbeitern an der Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes sei hier nochmals der beste Dank ausgesprochen. *Dr. Max Lüthi*

Bericht über die *Chimia* im Jahre 1957

Der Jahrgang 1957 weist mit 376 Seiten einen Rekordumfang auf. Die Zahl der Originalarbeiten ist auf 53 angestiegen (im Vorjahr 40). Das ist besonders auf die Zunahme der Kurzen Mitteilungen zurückzuführen, die den Inhalt der *Chimia* abwechslungsreicher gestalten. Den zahlreichen Mitarbeitern sei für ihr Mitwirken an der *Chimia* gedankt.

Die Abtretung des *Chimia*-Verlages an die Firma H. R. Sauerländer & Co. auf Anfang 1957 hat sich, von seiten der Redaktion aus gesehen, günstig ausgewirkt, indem jetzt manche Frage zwischen Redaktion und Verlag direkt erledigt werden kann, was das Verfahren besonders in dringenden Fällen sehr vereinfacht. Der Verlag war auch im Berichtsjahr bemüht, die *Chimia* in jeder Weise zu fördern. Die Ausgestaltung der Zeitschrift ist wie gewohnt vorbildlich, wofür Herrn Heinz Sauerländer und seinen Mitarbeitern, insbesondere Herrn Steinmann, der wiederum das Jahresregister anfertigte, gedankt sei.

Die Redaktionskommission trat am 22. September 1957 in Neuenburg zusammen. Sie besteht nach dem Rücktritt von Dr. G. Malet (vgl. *Chimia 11* [1957] 51, Chronik) noch aus neun Mitgliedern (neben dem Redaktor). Es wurde beschlossen, die Kommission wenn möglich durch einen organischen Chemiker aus der welschen Schweiz zu ergänzen. Dem Vorstand wurde ein entsprechender Vorschlag unterbreitet. Die Kommission nahm einen Bericht über die Entwicklung der Zeitschrift entgegen und besprach ihre weitere Ausgestaltung. Sie stimmte der Aufnahme eines Verzeichnisses der an Schweizerischen Hochschulen eingereichten Chemiedissertationen zu, das erstmals im Dezemberheft 1957 erschien. Die Kommission stimmte einer monatlichen Publikation eines Wirtschaftsberichtes ab Januar 1958 zu, der bisher zweimonatlich vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie veröffentlicht wurde. Auch sollen Autoreferate der Vorträge der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie aufgenommen werden. Es liegt dem Unterzeichneten daran, den Mitgliedern der Redaktionskommission für ihre Mitarbeit an der Gestaltung der *Chimia* zu danken.

Die finanzielle Situation der Zeitschrift ist gegenwärtig, dank dem günstigen Inseratenbestand und dank den Beiträgen von Gönnerfirmen, die neben den Mitgliederbeiträgen wesentlich zur Finanzierung beisteuern, befriedigend. Erfreulicherweise sind neue Firmen zu dem Kreis der Gönner getreten. (AIAG, Zürich: F. Hoffmann-La Roche & Co. A G. Basel: H. R. Sauerländer & Co, Aarau). Auch haben einige Firmen ihre Beiträge um namhafte Summen erhöht (Ciba AG, Sandoz AG). Der Dank der Redaktion sei auch den Herren der Firma Mosse AG, den Gönnerfirmen sowie den Mitgliedern und Abonnenten abgestattet. *Prof. W. Buser*

Rapport du Président de la Chambre suisse des Chimistes pour l'année 1957

Intentionnellement, conformément au vœu général exprimé à la fin de l'an passé, l'année 1957 n'a été consacrée qu'à l'élaboration de la brochure d'information *Berufsbild des Chemikers* sur les divers aspects et exigences de la profession chimique. Cette brochure, illustrée, sera destinée à orienter les jeunes qui pourraient désirer se vouer à cette carrière; à orienter aussi le corps enseignant des gymnases et écoles secondaires supérieures en vue des conseils qu'il peut être amené à donner aux élèves qui terminent ce stade d'études et cherchent une solution adéquate pour leur avenir.

Notre distingué membre honoraire, le Dr A. Ebert, de Bâle, dès le printemps 1957, s'est mis activement à la tâche ardue de la rédaction d'un texte, à la fois clair et précis, à la portée des jeunes non ancore initiés aux arcanes de ce vaste domaine. Un premier, puis un deuxiéme schéma, plans généraux, ont éte soumis aux membres du Comité de notre Association, puis aux membres de la Chambre suisse des Chimistes.

Tenant compte des remarques et vœux exprimés, le Dr Ebert a alors établi un premier texte, revu en commun par votre président et M. E. A. Dünkelberg, puis un deuxième texte revu de même, et finalement un troisième texte qui vient d'être adressé aux membres du Comité. Dès qu'il aura été examiné par le Comité, ce troisième texte sera adressé aux membres de la Chambre avec ses remarques.

A la prochaine séance plénière de la Chambre suisse des Chimistes, nous pourrons examiner s'il y a lieu pour l'instant d'entreprendre de nouvelles études et, si oui, lesquelles. En l'année 1957, les membres de la Chambre ont été régulièrement consultés et mis au courant par voie de circulaires (à quatre reprises).

Avant de clore cet exposé, je tiens tout particulièrement à exprimer nos très vifs remerciements au Dr Ebert pour le gros travail fourni, pour toute la peine qu'il a prise pour réaliser au mieux la tâche délicate qu'il a bien voulu accepter.

Un chaud merci également à M. E. A. DÜNKELBERG qui n'a pas non plus ménagé sa peine, loin de là, et pour son précieux et constant appui. Je ne saurais enfin terminer ce rapport sans exprimer toute ma gratitude aux membres du Comité et de la Chambre qui ont pratiquement soutenu nos efforts au cours de cette année.

Le Président de la Chambre suisse des Chimistes
Dr A. Ferrero

Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1957

Stellenvermittlung

Die Generalversammlung vom 9. Februar 1957 beschloß, die Stellenvermittlung des Verbandes der seit mehr als dreißig Jahren bestehenden *Schweizerischen Technischen Stellenvermittlung (STS)* in Zürich zu übertragen, welche von verschiedenen Verbänden gemeinsam betrieben wird.

Der SChV stellte demgemäß die Herausgabe seines Stellenbulletins, in welchem im 1. Quartal 1957 noch 46 Stellenausschreibungen aufgenommen wurden, auf Ende März 1957 ein und übergab seinen Bestand von zuletzt 49 angemeldeten Stellensuchenden der STS zur weiteren Betreuung. Die Betreffenden wurden vom SChV vorgängig über diesen Wechsel orientiert und von der STS zur Neuanmeldung noch speziell eingeladen; dieser Einladung sind bis zum Jahresende 10 Interessenten gefolgt.

Im wöchentlich erscheinenden Bulletin der STS sind vom April bis Mitte Dezember 1957 in 63 Ausschreibungen 26 verschiedene Stellen für Chemiker publiziert worden. Eine solche Stelle konnte vermittelt werden. Zum Verständnis dieser Zahlen muß beigefügt werden, daß im Bulletin der STS nur die von den Arbeitgebern bei ihr direkt angemeldeten Stellen ausgeschrieben werden, während sich das frühere Bulletin des SChV neben relativ wenigen, direkten Stellenmeldungen größtenteils auf die Stellenausschreibungen in der Tagespresse, vornehmlich auf solche in der NZZ, stützte.

Die Zusammenarbeit mit der Aufsichtskommission der STS, welche am 19. Juni 1957 ihre jährliche Sitzung abhielt, sowie mit dem Geschäftsleiter der STS, Herrn Ing. HABLÜTZEL, war in jeder Hinsicht angenehm.

Die Geschäftsstelle des SChV blieb trotz dieser Umstellung vom Vorstand ermächtigt, sich besonders schwieriger Placierungsfälle von Mitgliedern anzunehmen. Es ist dies in der Folge auch geschehen, wobei im Falle eines Auslandschweizer-Chemikers die verdankenswerten Bemühungen des Biga zum Erfolge führten.

An den Schwierigkeiten, «ältere» Chemiker, welche aus irgendeinem Grunde eine neue Stelle suchen müssen, neu zu placieren, hat sich auch im Berichtsjahr kaum etwas geändert.

Arbeitsmarktlage

Die Lage auf dem Arbeitsmarkt war nach wie vor angespannt und damit für die stellensuchenden Chemiker im allgemeinen günstig.

Bei der Begutachtung von verschiedenen, uns von den kantonalen Arbeitsämtern unterbreiteten Gesuchen um Zulassung ausländischer Chemiker für die Bearbeitung von Spezialgebieten, für welche keine Schweizer Chemiker zur Verfügung standen, mußten wir uns daher darauf beschränken, eine Befristung der Arbeitsbewilligungen zu verlangen.

Bei der laufenden Beobachtung der Stellenausschreibungen in der Tagespresse hatten wir im übrigen den Eindruck, daß sich deren Anzahl im zweiten Halbjahr 1957 etwas verringert hat.

Weitere Tätigkeit der Geschäftsstelle

Der Leiter der Geschäftsstelle stand den Organen und Mitgliedern des Verbandes neben der Teilnahme an Sitzungen und Tagungen in der üblichen Weise zur Verfügung.

Der Postausgang der Geschäftsstelle umfaßte im Berichtsjahr rund 800 Korrespondenzen und andere Sendungen, ferner 3 Werbezirkulare an rund 1000 Chemiker und Firmen, sowie 1 Mitgliederzirkular. Rund 300 im Laufe des Jahres erfolgte Mutationen und Adreßänderungen im Mitgliederbestand waren zu verarbeiten. Beim Neudruck des Mitgliederverzeichnisses wurden sämtliche Adressen und alle seit dem Jahre 1954 erfolgten Mutationen kontrolliert.

Die Vorbereitung der vom SChV durchgeführten Tagungen und der Auslandexkursion erforderte auch bei der Geschäftsstelle jeweils einen entsprechenden Zeitaufwand.

Eine erhebliche Beanspruchung der Geschäftsstelle verband sich mit der Beschaffung ergänzender Unterlagen und der Mitarbeit an verschiedenen Dispositionsentwürfen zu einem Berufsbild des Chemikers, mit dessen Ausarbeitung Herr Dr. A. EBERT beauftragt war, sowie mit der Vervielfältigung einer ersten Textvorlage des Verfassers zuhanden des Vorstandes und der Kammer.

Auf Veranlassung des Vorstandes wurde die Frage der organisatorischen Beziehungen des SChV zu anderen Vereinigungen von Chemikern in der Schweiz bearbeitet.

Auf entsprechende Umfragen der FICCIA wurden Berichte abgegeben über die schweizerischen Rechtsverhältnisse bei der Arbeitnehmererfindung und über Fragen des internationalen Austauschs von Chemikern im Sinne von Stagiaires.

Der Auskunfts- und Beratungsdienst der Geschäftsstelle in beruflichen Fragen aller Art (mit Ausnahme chemischer Fachfragen) wurde wieder von einer ganzen Anzahl Mitglieder benützt.

Im übrigen ist es auch für Außenstehende selbstverständlich, daß der SChV am Sitze seiner Geschäftsstelle während der Bürostunden für telephonische Anfragen und für vielfach unangemeldete Besuche jederzeit erreichbar ist.

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Internationale Ausstellung für Laboratoriums- und Meßtechnik in der Schweiz

Im Ausstellungswesen haben nur die Veranstaltungen eine Berechtigung und werden sich halten können, die einem wirklichen Bedürfnis entsprechen. Diese Vorfrage muss deshalb jeweils sorgfältig abgeklärt werden. Nachdem im Auslande (Deutschland, Frankreich, Niederlande, Belgien, als Beispiel) mit großem Besuchererfolg Ausstellungen für Laboratoriums- und Meßtechnik durchgeführt wurden, ist in der Schweiz vielerorts und zum Teil sehr intensiv darnach gefragt worden, ob nicht auch bei uns eine derartige Schau durchzuführen sei. Die Schweiz besitzt eine beachtliche Industrie auf diesem Gebiet, die internationalen Ruf besitzt. Wohl finden wir verstreut in den verschiedenen nationalen Messen die Fabrikate einzelner Firmen, aber an einer geschlossenen Schau fehlt es bis jetzt. Das Gebiet ist zudem so weitschichtig, daß zu einer befriedigenden Übersicht auch die Erzeugnisse ausländischer Firmen gehören.

Der Schweizerische Chemiker-Verband hat sich entschlossen, zunächst eine Umfrage durchzuführen, um die Bedürfnisfrage vollständiger abzuklären. Es scheint uns, daß zeitlich das Jahr 1959 und als Ort Basel in Frage käme. Wir bitten alle Firmen, die an einer solchen Ausstellung Interesse haben, dieses bis am 15. Februar 1958, für sie ganz unverbindlich, unserer Geschäftsstelle bekanntzugeben. Fällt das Ergebnis dieser ersten Umfrage positiv aus, so werden alle in Betracht kommenden Firmen zu einer Äußerung auf einem Fragebogen eingeladen, worauf sich dann die zur Durchführung der Ausstellung nötigen Organe in gemeinsamer Besprechung zu konstituieren hätten.

Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Seefeldstraße 8, Zürich 8

Neue Mitglieder

Blattmann & Co., Stärkefabrik, Wädenswil
Brunner Otto, stud. chem., Gerliswilstr. 53, Emmenbrücke LU
Büchi W., Glasapparatefabrik, Flawil
Buxtorf Christoph, stud. chem., Glaserbergstraße 72, Basel
Dubuis Robert, stud. chem., Technikumstraße 11, Burgdorf
Frei Roland, stud. chem., Kastanienweg 58, Spiegel-Bern
Gerber Adolf, stud. chem., Rothriststraße 208, Aarburg
Gygax Andres, stud. chem., Koppigen BE
Gysi Franz AG, Klingler-Armaturen, Suhr AG
Hasler Rolf, stud. chem., Bachlettenstraße 43, Basel
Hauser G. Dr., Höschgasse 56, Zürich 8
Karrer Fritz, stud. chem., Rebbergstraße 7, Zofingen
Knorr Nährmittel Aktiengesellschaft, Thayngen
Läuchli René, dipl. Chem., Perlen LU
Lehnherr Alfred, stud. chem., Wiesenweg 10, Burgdorf
Metrohm AG, Meßgeräte, Herisau
Meyer Alfred Dr., Farenweg 16, Zürich 2
Nowacki Werner, Prof. Dr., Sahlistraße 6, Bern
Petitpierre Jean-Claude, stud. chem., Keltenstraße 37, Zürich 7/44
Trösch Jürg, stud. chem., Emmentalstraße 11, Burgdorf
Zimmermann Werner, stud. chem., Riehenring 203, Basel
Zlatareff Vassil, stud. chem., Centralstraße 27, Interlaken
Zwicky Hans Dr., Ersigen BE

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 30. Oktober 1957

K. Clusius (Zürich), *Chemische und technologische Aspekte der ^{15}N-Chemie*

Auf dem großen Arbeitsfeld der Verfolgung von chemischen Reaktionen mit Hilfe von Isotopen betätigen sich zahlreiche Spezialisten auf bestimmten Gebieten. In Zürich befassen sich der Referent und einige Mitarbeiter mit dem «schweren Stickstoff», dem Isotop ^{15}N, das im Stickstoff einen Anteil von 0,37% ausmacht. Es gehört zur Gruppe der stabilen Isotope, und sein Nachweis erfolgt relativ einfach auf massenspektroskopischem Wege. Das käufliche Vorkonzentrat kann im Trennrohr bis zu einer Reinheit von 99,8% angereichert werden. Eine weitere Anreicherungsmethode beruht auf dem Prinzip des Ionenaustausches. Die technische Herstellung von ^{15}N-haltigen Verbindungen erfolgt durch chemische Austauschverfahren, bei denen sich z. B. die Reaktion

$$^{14}NO + H^{15}NO_3 \rightleftarrows {}^{15}NO + H^{14}NO_3$$

als besonders geeignet erweist.

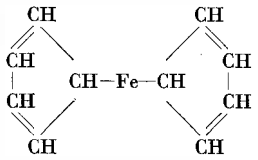
Für die Darstellung von ^{15}N-haltigen Verbindungen stehen die drei Wege über Ammoniak, Salpetersäure oder salpetrige Säure offen. Es wurden auf diese Weise zahlreiche Verbindungen hergestellt und etwa zwanzig Reaktionen näher untersucht. Die Untersuchungen verfolgen vor allem den Zweck, das Verhalten verschiedenartig gebundener Stickstoffatome im gleichen Molekül abzuklären. Als Beispiele seien die Krackung von markiertem Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2{}^{14}N{}^{15}NH_2$, mit anschließender Trennung der Reaktionsprodukte und die saure Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure mit Permanganat erwähnt. Auch zur Erklärung des Bildungsmechanismus des Diazoessigesters hat die Isotopenchemie Wesentliches beigetragen. Für diese 1885 von Th. Curtius synthetisierte Verbindung war zuerst eine Ringstruktur, ROOCCH$\langle$ N / ‖ / N $\rangle$, angenommen worden, während nach den neueren Erkenntnissen eine lineare Struktur in Betracht kommt. In der Stickstoffwasserstoffsäure können anhand von Phenylhydrazid durch Oxydations- und Reduktionsreaktionen drei verschiedenartig gebundene Stickstoffatome nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen erstrecken sich auf Hydrazin, Hydroxylamin und das Pelouzesche Salz $K_2SO_3(NO)_2$ mit seinen zahlreichen vorgeschlagenen Strukturformeln. Zum Schluß konnte der Referent auf wichtige biochemische Aspekte der ^{15}N-Chemie hinweisen, indem durch Untersuchung des Stickstoff-Stoffwechsels an verschiedenen Termitenarten interessante Aufschlüsse über die tierische Stickstoffassimilation gewonnen worden sind.

A. Bieler

Sitzung vom 13. November 1957

E. O. Fischer (München), *Ergebnisse und Probleme der Aromaten-Metall-Komplexe*

Das erst seit 1951 bekannte Di-cyclopentadienyl-eisen bildet den Grundstoff einer ganzen Gruppe von organischen Verbindungen der Übergangsmetalle, denen sich inzwischen auch solche mit Sechsringen angeschlossen haben. Es besitzt nebenstehende Formel, doch wird als räumliche Struktur eine zentrale Lage des Metallatoms zwischen den aromatischen Fünfringen angenommen. Infolge seiner großen Stabilität und der leichten Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln wird es als aromatisches System in Analogie zu Benzene als *Ferrocen* bezeichnet. An Stelle der ursprünglich angenommenen Einfachbindung wird vom Referenten einem Durchdringungskomplex der Vorzug gegeben.



Die Darstellung des Ferrocens erfolgt aus freiem Cyclopentadien nach verschiedenen Methoden, so mit Alkalimetallen, z. B. Kalium, über Kalium-cyclopentadienyl in flüssigem Ammoniak oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, ferner durch Grignardierung von Metallhalogeniden mit C_5H_5MgBr oder durch Umsetzung von Cyclopentadien mit Metallcarbonylen bei 300°. Aus Alkali-cyclopentadienylen erhält man durch Umsetzung mit Metallverbindungen zahlreiche weitere Dicyclopentadienyl-Metalle. Solche Verbindungen verteilen sich auf Metalle aus allen Gruppen des periodischen Systems. Analoge Metallverbindungen bildet auch das Inden, hingegen nicht das Fluoren.

Die physikalischen Eigenschaften der Dicyclopentadienylmetalle sind eingehend untersucht worden. So liegen magnetische, polarographische und röntgenographische Untersuchungen nach der Röntgenabsorptionskantenmethode vor, welche wichtige Aufschlüsse zur Strukturfrage lieferten und die Auffassung als Durchdringungskomplexe stützen. Der aromatische Charakter der Verbindungen zeigt sich auch in den Substitutionsreaktionen, von denen die Friedel-Crafts-Reaktion, die Merkurierung, die Umsetzung mit Diazoniumsalzen und weitere untersucht worden sind.

Außer den Systemen mit zwei Cyclopentadienylringen und einem Metallatom gibt es auch solche mit nur einem Ring und anderen Komplexliganden auf der Gegenseite. Zu diesen gehören die durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Dicyclopentadienyl-Metallen unter Druck hergestellten Cyclopentadienyl-Metall-Carbonyle, z. B. $(C_5H_5)Co(CO)_2$. Hydride dieser Verbindungen sind schwache Säuren, die ähnliche Eigenschaften wie die Carbonylwasserstoffe aufweisen. Auch Stickoxyd läßt sich mit den

Dicyclopentadienyl-Metallen unter Bildung von Cyclopentadienyl-Metall-Nitrosylen kombinieren.

In neuester Zeit ist auch das Benzol in die Untersuchungen einbezogen und das Di-benzol-chrom (I)-kation dargestellt worden. Die Synthese verläuft mit Hilfe von Aluminium und Aluminiumchlorid nach der Gleichung:

$$3\,CrCl_3 + 2\,Al + AlCl_3 + 6\,C_6H_6 \rightarrow 3\,[Cr(C_6H_6)_2][AlCl_4]$$

Als Struktur des Di-benzol-chroms werden zwei um das Metall gelegte Ringe angenommen. Während obige Reaktion nur im Bombenrohr ausgeführt werden kann, reagiert Mesitylen bereits am Rückfluß. Ungeladene Di-benzol-Komplexe von verschiedener Stabilität liefern außer Cr^0 auch V^0, Mo^0 und W^0. Zahlreiche mit diesen Benzolverbindungen zusammenhängende Probleme befinden sich zurzeit noch in Bearbeitung. Die Einbeziehung von C_4-, C_7- und C_8-Ringen in die Chemie der Aromaten-Metall-Komplexe ist noch eine offene Frage auf dem intensiv bearbeiteten Gebiet. *A. Bieler*

Eidgenössische Technische Hochschule

Technisch-chemisches Laboratorium

Veranstaltung der Robert-Gnehm-Stiftung
vom 18. November 1957

E. W. Comings (Lafayette, USA), *Behavior of Gases at High Pressure*

Der durch sein kürzlich erschienenes Werk über *High Pressure Technology* auch in Europa bekanntgewordene Referent berichtete über die Kompressibilitätseigenschaften von Gasen und über einige physikalische Eigenschaften von Gasen und Gasgemischen bei hohen Drucken. Bei reinen Gasen läßt sich das Verhalten beim Komprimieren, d. h. das Produkt Druck mal Volumen (pV) in Abhängigkeit vom Druck p sehr anschaulich an den Beispielen des Wasserstoffs, der dem idealen Gaszustand am nächsten steht, des Stickstoffs und des stark realen Charakter zeigenden Äthylens erläutern. Bei den leicht verflüssigbaren Gasen, zu denen die meisten gasförmigen Kohlenwasserstoffe zählen, ist aus den Diagrammen auch der Einfluß des Druckes auf die Phasengrenzen ersichtlich. Die einfachste Methode zur Berechnung der Kompressibilität von Gasen beruht auf dem Theorem der korrespondierenden Zustände. Aus den aus den kritischen Daten p_k und T_k berechneten «reduzierten» Daten p_r und T_r kann mit Hilfe eines für alle Gase gültigen Diagrammes der Kompressibilitätsfaktor $z = \frac{pV}{RT}$ ermittelt werden. Demgegenüber ist die Berechnung nach den Zustandsgleichungen von van der Waals, die nur für relativ geringe Drucke gültig ist, oder von Redlich-Kwong, Beattie-Bridgman und anderen, die den hohen Drucken besser angepaßt sind, ziemlich kompliziert. Ein Vergleich anhand von Stickstoff und Äthylen zeigt, daß die auf den reduzierten Daten beruhende Methode nicht nur einfacher ist, sondern auch mindestens ebensogenaue Resultate liefert wie die Zustandsgleichungen. Dasselbe gilt für die thermodynamischen Funktionen, von denen die Fugazitätskoeffizienten, die Entropie und Enthalpie ebenfalls mit Hilfe der reduzierten Daten durch Diagramme leicht ermittelt werden können.

Von den physikalischen Eigenschaften der Gase sind insbesondere die Viskosität, die Wärmeleitfähigkeit und die Diffusion untersucht worden, deren Kenntnis für verfahrenstechnische Zwecke wichtig ist. Die Abhängigkeit dieser Eigenschaften vom spezifischen Volumen bzw. vom Druck wird durch entsprechende Koeffizienten ausgedrückt, welche wie die Kompressibilitätskoeffizienten auf Grund des Theorems der korrespondierenden Zustände auf graphischem Weg gefunden werden können.

Die leicht übersehbaren Verhältnisse bei reinen Gasen werden komplizierter, wenn Gasgemische vorliegen. Hier gelangen die Prinzipien der Additivität der Drucke oder der Volumina zur Anwendung, auf denen verschiedene, den Verhältnissen bei hohen Drucken angepaßte Regeln beruhen. Einfacher ist die Berechnung der pseudokritischen Daten p_k' und T_k' der Gasgemische, aus denen man wieder zu den reduzierten Daten und mit Hilfe der Diagramme zu den gesuchten Kompressibilitätskoeffizienten usw. gelangt. Am Beispiel der Ammoniaksynthese wurde am Schlusse dargelegt, wieweit die Kenntnisse über das Verhalten der Gase bei hohen Drucken zu den Gleichgewichtsberechnungen für Hochdrucksynthesen beigetragen haben. *A. Bieler*

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

The Chemistry and Biology of Purines. Ciba Foundation Symposium. Herausgegeben von G. E. W. Wolstenholme. XII + 327 Seiten. Verlag Churchill, London 1957. Gebunden 48 s. – Die Erkenntnis von der genetischen Bedeutung der Nukleinsäuren hat das Interesse an den Purinen, das seit den ein halbes Jahrhundert zurückliegenden grundlegenden Untersuchungen Emil Fischers stark nachgelassen hatte, erneut in hohem Maße wachgerufen. Es ist das große Verdienst der Ciba Foundation, im Frühjahr 1956 30 repräsentative Vertreter dieses Arbeitsgebietes zusammengerufen zu haben. So wurde es möglich, die wesentlichen Ergebnisse der letzten 15 Jahre kritisch zusammenzufassen. Der vorliegende Bericht ermöglicht es auch dem Außenstehenden, sich ein Bild über die Problemstellung und die Methodik auf diesem aktuellen Forschungsgebiet zu machen, das sich von der Erbbiologie über die Chemie bis zur Chemotherapie der Tumoren erstreckt. Zur Illustration seien nachfolgend einige der 22 behandelten Themen aufgezählt: Synthesis and Properties of Purines of Potential Biological Interest; The 8-Position in Purines; The Chemical and Biological Transformation of Purines into Pteridines; Stereochemistry of Nucleoside Synthesis; The Effects of Potential Antipurines on a Purine-Requiring Strain of *Escherichia coli;* Enzymic Control of Purines by Xanthine Oxidase; The Use of 6-Mercaptopurine in the Treatment of Leukaemia. – Besonders wertvoll sind die kritischen Diskussionsbeiträge der Teilnehmer, die den einzelnen Kapiteln beigefügt sind. Die zahlreichen Literaturangaben, welche den Text ergänzen, machen den sauber gedruckten, angenehm lesbaren Band zu einer wertvollen und sehr willkommenen Informationsquelle. *M. Brenner*

Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Von R. Griessbach. XIV + 450 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1957. Gebunden DM 58.–. – Im Jahre 1934 entdeckten die Engländer B. A. Adams und E. L. Holmes, daß sich durch Polykondensation Kunstharze, die als Kationen- oder Anionenaustauscher wirken können, herstellen lassen. Professor Griessbach, der Verfasser des vorliegenden Werkes, hat seit 1936 Pionierarbeit für die industrielle Herstellung und technische Weiterentwicklung der Kunstharzaustauscher («Wofatite» der IG Farbenindustrie AG, Farbenfabrik) geleistet. – Bei dem vorliegenden Buch handelt es sich um die erste ausführlichere Darstellung über Ionenaustauscher in deutscher Sprache. Die Ausführungen sind durch zahlreiche Abbildungen, Tabellen und Literaturzitate gut dokumentiert und geben ein anschauliches Bild über den heutigen Stand unserer Kenntnisse. Die Disposition des Buches scheint nicht immer sehr glücklich zu sein. – Nach einer historischen Einführung wird die Herstellung von Ionenaustauschern (Alumosilikate, Kohlederivate und Kunstharze in körniger und Membranform) gründlich behandelt. Das anschließende Kapitel «Gesetzmäßigkeiten des Ionenaustausches» ist den Gleichgewichtsverhältnissen und der Kinetik gewidmet, soweit sie physikalisch-chemisch verständlich sind. So kann z. B. die Ionenverteilung zwischen Ionenaustauscher und Lösung mit Quellungserscheinungen und Ionenaktivitäten in Beziehung gebracht werden. Unter anderem werden auch Austauschvorgänge an Kolonnen, Siebwirkungen, Adsorption von Molekülen, «Ion Exclusion» und Katalyse behandelt. In dem Kapitel «Einzelfaktoren und Anomalien beim Ionenaustausch» wird das spezifische Verhalten von Ionenaustauschern, das

nicht allein auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht, und Phänomene, wie Alterung, Hysterese und Flockungen, besprochen. Sehr wertvoll ist ein Anhang, in dem wichtige Methoden zur Charakterisierung von Ionenaustauschern, besonders hinsichtlich ihrer technischen Eigenschaften, zusammengestellt sind (spezifisches Gewicht, Porosität, Körnung, Quellung, Austauschkapazität, Titration, Neutralsalzspaltung, mechanische und chemische Stabilität, Filterwiderstand usw.). – Beim vorliegenden Buch handelt es sich um den allgemeinen Teil; in Vorbereitung ist ein spezieller Teil, der sich mit der Anwendung der Ionenaustauscher im Laboratorium und in der Industrie befassen und eine ausführliche Literaturübersicht enthalten soll. Auch dieser zweite Band dürfte wie der erste einem regen Interesse begegnen. *H. Deuel*

Lehrbuch der Elektrochemie. 2., völlig neu bearbeitete Auflage. Von G. Kortüm. XIX + 564 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1957. Gebunden DM 35.80. – Die erste Auflage wies neben ausgezeichneten Kapiteln auch solche auf, die nicht voll zu befriedigen vermochten (z. B. Kapitel XI). In der Neuauflage sind darin große Fortschritte zu verzeichnen. Gleichzeitig ist das Buch der Seitenzahl und mehr noch dem Inhalt nach angewachsen. Während die frühere Auflage dem Umfang nach jedem Chemiker als Lehrbuch zugemutet werden konnte, eignet sich die zweite wohl in erster Linie für denjenigen, der sich eingehender mit dem Studium der Elektrochemie befaßt. – Besonders zu bemerken ist, daß der Autor mit Erfolg bestrebt war, auch neueste Ergebnisse zu verwerten. Tatsächlich ist denn auch kaum ein wesentlicher Gedanke oder ein wichtiges Ergebnis bis 1956 unberücksichtigt geblieben. Wenn dabei auch Arbeiten aufgenommen wurden, über die das letzte Wort noch nicht gesprochen ist, so tut dies dem Wert des Buches keinen Abbruch, sind sie doch meist mit der nötigen Reserve referiert. Gerade dies gestaltet das Studium des Buches höchst anregend. – Insgesamt erhält der Leser ein getreues Bild über die gegenwärtige Situation auf dem Gebiete der Elektrochemie mit der Einschränkung, daß erstens apparative Fragen der Meßtechnik und zweitens spezielle Probleme der elektrochemischen Technologie nicht erörtert werden. – Die neue Auflage zeichnet sich gegenüber der früheren ferner dadurch aus, daß neben Monographien und zusammenfassenden Aufsätzen über Teilgebiete eine große Zahl von Originalarbeiten zitiert wird, was dem Leser ermöglicht, noch weiter in die angeschnittenen Probleme einzudringen. Wenn es gestattet ist, hier einen Wunsch anzubringen, wäre es dieser: Der Wert der Zitate von Originalliteratur würde erhöht durch Anfügen eines Autorenregisters. – Wie in früheren Büchern Kortüms, ist auch in der neuen Auflage der *Elektrochemie* der Text so geschrieben, daß man ganze Abschnitte fließend lesen kann, so daß die Lektüre zum Genuß wird. Das Buch darf wärmstens empfohlen werden. *K. Huber*

Gemengereaktionen und Glasschmelze. Von C. Kröger. Nr. 319 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. 109 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1957. Geheftet DM 26.–. – Nach einer Beschreibung der für die Glaserzeugung wichtigsten binären und ternären Zustandsdiagramme (t–x; p–x und p–t für carbonathaltige Systeme) erläutert der Verfasser anhand eines umfangreichen Versuchsmaterials Sinter- und Einschmelzvorgänge, wie sie für das Erschmelzen von Wasserglas und Silikatgläsern von Bedeutung sind. Die Ergebnisse geben Hinweise für die Verbesserung der technischen Glasschmelze. *K. Huber*

Some Principles of Energetics in Biochemical Reactions. Von J. M. Klotz. VII + 64 Seiten. Academic Press Inc., New York 1957. Gebunden $ 3.00. – Mit dieser kurzgefaßten Schrift unternimmt der Verfasser, welcher vor sieben Jahren bereits eine ausführliche Monographie über chemische Thermodynamik geschrieben hat, den Versuch, Anfänger und Außenstehende in das Gebiet der Thermodynamik einzuführen. Der Autor begründet im Vorwort dieses an und für sich sehr verdienstvolle Unterfangen damit, daß energetische Betrachtungen in der Biologie immer häufiger angestellt werden müssen und daß es dem Außenstehenden immer weniger zugemutet werden könne, sich mit der Fülle der Materie gründlich auseinanderzusetzen. Ob nun ein «reading knowledge», wie es der Verfasser mit dieser Schrift vermitteln will, in dieser Situation den besten Ausweg darstellt, ist eine Auffassung, über welche man in guten Treuen geteilter Meinung sein kann. Andererseits muß aber gesagt sein, daß der einfach gehaltene, klare und systematische Aufbau dieser Schrift großes didaktisches Geschick verrät und damit in der Tat dazu angetan ist, den Leser für die aufgeworfenen Probleme zu gewinnen und zu einem eingehenden Studium zu veranlassen. In den einzelnen Abschnitten werden Grundbegriffe, wie chemische Energie, Entropie, Änderung der freien Energie, energiereiche Bindung, Molekularstatistik usw., kurz abgehandelt, wobei verständlicherweise weniger Wert auf die mathematischen Aspekte gelegt wird als auf die Darstellung anschaulicher Vergleiche und Beispiele. Im Bestreben, originell und verständlich zu sein, überschreitet der Autor dabei vereinzelt den üblichen Rahmen; so wird z. B. dem Leser die Tatsache, daß Katalysatoren und Fermente lediglich die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, nicht aber dessen Lage zu beeinflussen vermögen, durch Darstellung eines abenteuerlichen «Perpetuum mobile» plausibel zu machen versucht. – Es ist zu wünschen, daß recht viele Biologen durch die Lektüre dieser anregenden Schrift dazu verleitet werden, sich mit den grundlegenden Fragen, welche darin skizzenhaft umrissen worden sind, eingehend auseinanderzusetzen. *H. Aebi*

Vom Wasser, 23. Band. Ein Jahrbuch über Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik. Herausgegeben von der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. 292 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Gebunden DM 27.40. – Der Band enthält in zwangloser Folge, entsprechend früheren Jahrgängen, die verschiedensten neuen Arbeiten auf dem Gebiete der Wasserchemie. Die Übersichtsreferate von A. Kaess und K. Schilling befassen sich mit grundsätzlichen Problemen der Wasseruntersuchung. Auf analytischem Gebiete sind zu erwähnen: Die papierchromatographischen und elektrophoretischen Untersuchungen an Phosphaten von W. Frank; die jodometrische Dead-stop-Chlorbestimmung von J. Holluta und H. Meissner; die Fluoranalysen an Wässern in Nordwestdeutschland von A. Kaess; die Verwendung von Chlordioxyd in der Wasseraufbereitung von K. Schilling und die flammenphotometrischen Messungen an Speisewässern von R. Krause. Mit Filterproblemen in der Abwasserreinigung befassen sich P. Brulhart und W. Bischofberger; H. Wisfeld stellt die Aufbereitung nach dem Akzeleratorverfahren dar, und H. Lüssem befaßt sich mit der elektrolytischen Abwasserreinigung. Zum Thema der Aufbereitung äußern sich auf dem Gebiete der Untersuchungsmethodik W. Husmann zur Beurteilung von Abwasser, Kläranlagen und Vorflutern und A. Beling, D. Thon und K. Loos über die Membranfiltermethode zur Prüfung biologischer Abwasserreinigungsanlagen. Die Schlammbelebung mit Feinstbelüftung wird von G. Müller-Neuhaus kritisch beleuchtet, und H. List setzt sich mit der Bemessung von Entsalzungsanlagen auseinander. Aktuelle biologische Probleme behandeln W. Schmitz in fischereilichen Auswirkungen von Salzgehaltsschwankungen in der Werra und L. Hartmann in der Wirkung landwirtschaftlicher Abwasserverwertung auf bodenbewohnende Protisten. – Die interessanten Abhandlungen über Wasser und Abwasser prägen den neuen Band des Jahrbuches zu einem wertvollen Nachschlagewerk. Es kann dem Wasserchemiker analytischer, technischer und biologischer Richtung bestens empfohlen werden. *O. Gübeli*

The Principles and Applications of Polarography and Other Electroanalytical Processes. Von G. W. C. Milner. XXVII + 729 Seiten. Verlag Longmans Green and Co., London/New York/Toronto 1957. Gebunden 90 s. – Das Buch ist eingeteilt in folgende vier Teile: I. Theory, Instrumentation and Technique; II. Inorganic Polarography (umfassend Metalle, Nichtmetalle und Säureradikale, metallurgische Analyse, anorganische Bestandteile in verschiedenen Materialien); III. Organic Polarography (unterteilt in Kohlewasserstoffe, Halogenverbindungen, sauerstoffhaltige Verbindungen, stickstoffhaltige Verbindungen, biologisch wichtige Stoffe); IV. Amperometrische Titrationen (unter Verwendung der Quecksilbertropfelektrode und der rotierenden Platinelektrode). Es gleicht also hinsichtlich Auswahl und Gliederung des Stoffes dem bekannten Standardwerk der Polarographie von Kolthoff und Lingane, kann aber, dank seinem späteren Erscheinen, die Literatur nicht nur bis 1950, sondern bis und mit 1955 berücksichtigen, was bei der raschen Entwicklung der Polarographie als Vorzug zu verzeichnen ist. Stichproben aus dem Teil II ergaben, daß die wesentliche Literatur vollständig ausgewertet wird. Vielfach wird über die Originalarbeiten nur referiert, aber für eine große Anzahl von Bestimmungsmethoden liegen auch ausgearbeitete Analysenvorschriften vor. – Besonders erwähnt sei schließlich ein Abschnitt über Coulometrie (hier vermißt man die Arbeiten von Tutundzic). Das Buch wird all denen, die sich studienhalber oder in der praktischen Anwendung mit Polarographie und verwandten Methoden beschäftigen, von Nutzen sein. *K. Huber*

Crystal Structures. In three volumes. Chapters XI and XII. Von R. W. G. Wyckoff. Interscience Publishers, Inc., New York/London 1957. $ 7.00. – Die beiden Kapitel XI und XII schließen das Standardwerk von Wyckoff ab. Kapitel XI behandelt «Miscellaneous Inorganic Compounds», nämlich komplexe und basische Halogenide, Thiosalze, komplexe Sulfide und Oxyde, wie üblich geordnet in Text,

Tabellen und Literaturangaben. Kapitel XII ist den Strukturen der Silikate gewidmet. Die Anordnung ist die bewährte nach Insel-, Ketten-, Schicht- und Gerüstsilikaten. Auf die Angabe von Gitterkonstanten bei Mischkristallreihen und die eingehende Beschreibung der Schichtstrukturen mit verschiedenem Unordnungsgrade wurde verständlicherweise verzichtet. Mit Recht betont der Verfasser die Notwendigkeit von Neubestimmungen an vielen Silikaten, sei es in prinzipieller Hinsicht oder bezüglich genauerer Parameter bzw. Abstände, da die meisten Silikatstrukturen vor rund dreißig Jahren bestimmt worden sind. – Die Darstellung auch dieser zwei Kapitel ist in der für den Verfasser bekannten klaren, kritischen und objektiven Weise gehalten. Im Text wird auf Figuren hingewiesen, die noch nachgeliefert werden sollen. *Einen* Wunsch haben sicher alle Benutzer dieses sehr schönen Werkes, nämlich den nach einem vollständigen Substanzregister, so daß jede chemische Verbindung, jedes Mineral, sei es durch ihre Formel oder durch den Namen, schnell und leicht gefunden werden kann. – Alle Strukturforscher müssen WYCKOFF für sein ausgezeichnetes Werk, das für einen einzelnen eine enorme Arbeitsleistung darstellt, zu Dank verpflichtet sein. *W. Nowacki*

Untersuchungen zur Ausarbeitung und Verbesserung von polarographischen Analysenmethoden. Von M. VON STACKELBERG. Nr. 372 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. 34 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1957. Geheftet. – Der Bericht gibt einen Überblick über polarographische Arbeiten, die am Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn durchgeführt werden, und betrifft Untersuchungen des Stoffwechsels an der Augenlinse, des Mechanismus und der analytischen Auswertung der katalysierten Wasserstoffabscheidung und der Bestimmung von Schwefel und der Erdalkalionen Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}. *K. Huber*

Project Engineering of Process Plants. Von H. F. RASE und M. H. BARROW. XII + 692 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 14.25. – Während früher eine einfache Anlage in Zusammenarbeit von Chemiker und Ingenieur projektiert und errichtet wurde, steht heute bei komplizierteren Anlagen oft der Projektingenieur im Mittelpunkt des Geschehens. Vom Standpunkt des Projektingenieurs aus ist das vorliegende Werk von erfahrenen Praktikern auf diesem Gebiet geschrieben. Außer in den Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik muß sich der Projektingenieur auch in mechanischen, elektrischen und allgemeinen Problemen der Ingenieurwissenschaften auskennen. Seine Hauptaufgabe besteht in der Überwachung der verschiedenen mitwirkenden Spezialisten und in der Koordinierung ihrer Arbeiten. – Entsprechend den verschiedenen Etappen, in denen eine Anlage projektiert und gebaut wird, besteht das Buch aus vier Hauptteilen. Im ersten Kapitel werden die Vorarbeiten behandelt, so die Platzwahl, die Bauten, die Zufuhr von Rohstoffen und Energie und schließlich die generellen Pläne und Fließbilder der Anlage. Der zweite Teil handelt vom Verkehr mit den Behörden, den Baufirmen und Lieferanten und vom Abschluß der Verträge mit denselben. Den Hauptteil des Werkes bestreiten die Details über die Projektierung und die Auswahl der einzelnen Apparate, Antriebsmaschinen, Leitungssysteme und aller übrigen Installationen. Sie sind durch zahlreiche Tabellen und Figuren erläutert und durch Literaturnachweise belegt. Damit ist die Hauptaufgabe des Projektingenieurs erfüllt, und es bleibt ihm nur noch die Aufgabe, beim Bau der Anlage die Ausführung seines Projektes zu überwachen, worüber ein kurzes Schlußkapitel Auskunft gibt. Im ganzen Werk ist eine große Summe von Erfahrungen verarbeitet, und wenn es auch, besonders was die geschäftlichen Angelegenheiten betrifft, ganz auf amerikanische Verhältnisse zugeschnitten ist, werden auch bei uns die Fachleute daraus manche Hinweise ersehen und Anregungen gewinnen können. *A. Bieler*

Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate. Von H. v. EULER und B. EISTERT. XI + 344 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1957. Gebunden DM 47.70. – Reduktone enthalten stabilisierte Endiol- oder verwandte Gruppen, stabilisiert durch Konjugation oder in vereinzelten Fällen durch H-Brücken; die Endiolgruppe verursacht die Reduktionswirkung, die der Klasse den Namen gegeben hat. Die Anionen heißen Reduktonate; sie entstehen häufig auch in Fällen, in denen die freien Endiolgruppen nicht stabil sind, und sind z. B. für die Reduktionswirkung von Zuckern in alkalischer Lösung wenigstens teilweise verantwortlich. Leider haben die Verfasser der vorliegenden Monographie diese Begriffe dadurch verunklärt, daß sie die Reduktone manchmal auch aci-Reduktone nennen, ohne den Unterschied klar zu definieren. – Die Reduktone sind eine scharf umgrenzte Klasse, deren Vertreter z. T. in der Biochemie eine Rolle spielen (Ascorbinsäure) und die interessante Beziehungen zu anderen Stoffklassen (Zucker, Polyphenole usw.) aufweist. Es ist ein bedeutendes Verdienst der vorliegenden Monographie, das gesamte, sehr weit verstreute Material zum erstenmal vollständig darzubieten, wozu dem einen der Autoren der Literaturapparat einer chemischen Großfirma zur Verfügung stand. Der Stoff ist nach den wichtigeren Einzelverbindungen und Typen geordnet und mit sehr viel Literatur dokumentiert. Eine so umfangreiche Spezialstudie, die auch offene Detailfragen bespricht, hat für den Spezialisten sehr großen Wert als Informations- und Nachschlagewerk. Daneben wird aber auch der allgemein interessierte Organiker und Biochemiker aus der Lektüre der wichtigeren Kapitel Anregungen schöpfen. Das Buch ist gut geschrieben und mit zahlreichen Formeln illustriert. *H. Dahn*

Epoxy Resins, Their Applications and Technology. Von H. LEE und K. NEVILLE. XII + 305 Seiten. McGraw-Hill Book Co., Inc., London 1957. Gebunden 64 s. – Die Epoxyharze gehören zu den neueren Kunststoffen, haben aber eine sehr rasche Entwicklung durchgemacht und als hochwertige Produkte bereits Anwendung für alle möglichen Zwecke gefunden. Das vorliegende Buch ist das erste, welches die mit den Epoxyharzen zusammenhängenden theoretischen Probleme eingehend behandelt. Es berücksichtigt zuerst die zahlreichen, vorwiegend zu den organischen Aminen und Säuren zählenden Ausgangsprodukte und die Verfahren zur Synthese der Harze. Weitere Ausführungen gelten den Verdünnungs-, Füll- und Weichmachungsmitteln bei der Verarbeitung der Epoxyharze. Der übrige Teil des Werkes ist mehr den technischen Anwendungen gewidmet und wird vor allem den Praktiker interessieren. Den Ausführungen über das Gießen der Harze und die Erzeugung von Schäumen schließen sich Kapitel über die Hauptverwendungszwecke an, so über die Herstellung von Klebemitteln, organischem Glas und Auskleidungen, für welch letztere sie wegen der großen Beständigkeit gegenüber chemischen Einflüssen besonders ausgedehnte Anwendung finden. Das übersichtlich angelegte und leicht verständlich geschriebene Buch ist gut illustriert und berücksichtigt die Literatur zu den einzelnen Kapiteln bis in die neueste Zeit. *A. Bieler*

Photometrische Metall- und Wasseranalysen. Ergänzung 1957. Von M. ZIMMERMANN. 70 Blatt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1957. DM 18.50. – Die gut eingeführten Arbeitsvorschriften zu photometrischen Metall- und Wasseranalysen haben in den neuen Arbeitsblättern wertvolle Ergänzungen erfahren. Bei der Wasseruntersuchung sind Kieselsäure, Nitrat, Cyanid, Fluorid, Calcium, zweiwertiges Eisen, Hydrazin, Sauerstoff und die Spurenelemente Blei, Zink und Chrom neu aufgeführt. Aus dem Gebiete der Metallanalysen sind für die Gesamtuntersuchung legierter Stähle die Arsenbestimmung in verschiedenen Legierungen, Kobalt, Kupfer, Nickel und Silicium in Eisenlegierungen, Blei in Messing, Eisen und Nickel in Bleilegierungen, Silicium und Titan in Aluminium sehr geeignete photometrische Methoden angegeben. Allgemeine Untersuchungsmethoden zur Silikatanalyse, zur Bleibestimmung in Treibstoffen, zu neuen Verfahren der Reinheitsprüfung von Titanmetall und der Vanadinbestimmung in Mineralölen sind von aktueller Bedeutung. Mit einigen ausgesprochenen Schnellmethoden schließen die Ergänzungsblätter. Die neuen Arbeitsvorschriften sind sehr gut abgefaßt und können jedem Analytiker bestens empfohlen werden. *O. Gübeli*

Histochemische Methoden, Lieferung XII. Herausgegeben von W. LIPP. 24 Seiten. R. Oldenbourg, München 1957. Geheftet DM 6.–. – Die in der Histologie gebräuchlichen Extraktionsverfahren für Nukleinsäuren mittels Trichloressigsäure, Mineralsäuren bzw. Elektrolytlösungen werden ausführlich behandelt. Diese Verfahren sind jedoch hinsichtlich ihrer Spezifität noch zu wenig untersucht, als daß sie die hinreichend spezifische Extraktion mittels Nukleasen ersetzen könnten. Im weiteren wird die klassische Methylgrün-Pyronin-Färbung, welche seinerzeit von BRACHET in Kombination mit Ribonukleasebehandlung der Präparate zum differentiellen Nachweis von Nukleinsäuren eingeführt wurde, unter Berücksichtigung der neuesten Erfahrungen eingehend besprochen. *R. Weber*

Klebetechnik – Die Adhäsion in Theorie und Praxis. Herausgegeben von N. A. DE BRUYNE und R. HOUWINK. 501 Seiten. Berliner Union, Stuttgart 1957. Gebunden DM 82.–. – Eine umfassende Darstellung des Themas «Klebetechnik – Die Adhäsion in Theorie und Praxis» setzt ein umfangreiches Wissen voraus sowohl über die verwickelten physiko-chemischen Vorgänge, welche jedem Klebprozeß zugrunde liegen, als auch über die chemischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften der zu verklebenden Materialien, über die an diese gestellten, je nach Einsatz verschiedenen Gebrauchsanforderungen, sowie über die Verarbeitungs- und Anwendungstechniken. Zwangsläufig muß die Behandlung einer derart weitschichtigen Materie das Werk einer Anzahl von Mitarbeitern sein, da ein einzelner niemals

erschöpfend Auskunft über alle Aspekte geben könnte. Die Herausgeber haben zusammen mit zwölf weiteren Fachleuten aus den USA, England und den Niederlanden ein im Jahre 1951 im Verlag Elsevier Publishing Company in New York herausgekommenes Grundlagenwerk mit dem Originaltitel *Adhesion and Adhesives* geschaffen, welches nunmehr, ergänzt und verbessert, in deutscher Fassung vorliegt. Die ersten vier Kapitel behandeln die theoretischen Grundlagen des Klebens und Haftens (1. Allgemeine Bedingungen für das Benetzen und Haften; 2. Molekularkräfte; 3. Rheologie der Klebstoffe; 4. Statik der Leimverbindungen), die übrigen acht Kapitel technologische Probleme (5. Tierische Leime; 6. Pflanzenleime; 7. Kunstharzklebstoffe; 8. Asphaltbitumen; 9. Anorganische Klebstoffe und Zemente; 10. Kautschukklebstoffe; 11. Haftung in Lötverbindungen; 12. Physikalische Prüfmethoden für Adhäsion und Klebstoffe). Besonders hervorzuheben sind die klare, mit 204 Abbildungen und zahlreichen Tabellen ergänzte Darstellungsweise, die gute Ausstattung des Buches und die über 800 Literaturhinweise. Dieses ausgezeichnete Werk, welches den Themenkreis in der Sprache der grundlegenden wissenschaftlichen Begriffswelt behandelt, wird zweifellos seinen verdienten Platz bei all jenen auf dem Gebiet der Klebstoffherstellung, -anwendung und -prüfung tätigen Kollegen erobern, welche mit den Herausgebern einig gehen, «daß die Lösung praktischer Klebprobleme nicht ausschließlich mittels empirischer Verfahren gefunden zu werden braucht». *P. Koller*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Die Glasfabrikation. Physikalische und chemische Grundlagen. Von H. Salmang. VIII + 354 Seiten. Springer-Verlag Berlin / Göttingen / Heidelberg 1957. Gebunden DM 33.–.

Diamagnétisme et Paramagnétisme, Relaxation Paramagnétique. Von C. J. Gorter und L. J. Smits. 325 Seiten. Masson et Cie, Paris 1957. Gebunden ffr. 9700.

Neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Theorie und Praxis der Hochpolymeren. Sonderheft des *Mitteilungsblattes der Chemischen Gesellschaft in der DDR*, Tagungsbericht von der Hauptjahrestagung 1956. 204 Seiten. Chemische Gesellschaft in der DDR, Berlin 1957. Geheftet DM 9.–.

Applications industrielles de l'Azote, Nr. 371. 137 Seiten. Herausgegeben durch die OECE, Paris 1957.

Introduction to Protein Chemistry. Von S. W. Fox und J. F. Foster. X + 461 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 9.50.

Hundertfünfzig Jahre Haus Sauerländer in Aarau. Zusammengestellt von Hans und Heinz Sauerländer und Ch. Bornet. 119 Seiten. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau 1957. Gebunden.

Reports on the Progress of Applied Chemistry, Vol. XLI, 1956. Herausgegeben von der Society of Chemical Industry, London 1957. 795 Seiten. Gebunden £ 5.

Volumetric Analysis. Vol. III: *Titration Methods: Oxidation-Reduction-Reactions.* Von I. M. Kolthoff, R. Belcher, V. A. Stenger und G. Matsuyama. X + 714 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1957. Gebunden $ 15.00.

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, 10. und 11., neu bearbeitete Auflage. Von H. Ulich und W. Jost. XVI + 392 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1957. Gebunden DM 18.–.

Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Band, 8. Auflage. Von W. Hückel. XX + 912 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1957. Gebunden DM 24.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse zeigen für die Monate Oktober und November 1957 folgendes Resultat:

Warengruppe	Oktober 1957	Nov. 1957	Januar bis November 1956	Januar bis November 1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apothekerwaren	53 364	50 076	454 722	532 097
b) Chemikalien*	16 272	16 334	161 406	173 186
c) Farbwaren	24 338	24 211	270 538	289 553
d) Fette, Öle usw.**	3 092	3 294	30 666	33 720
Total	97 066	93 915	917 332	1 028 556
Zum Vergleich 1956	90 436	96 302		

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, zeigt folgendes Bild, wobei zu Vergleichszwecken die Korrespondenzperiode des Jahres 1956 angeführt wird.

Exportgruppe	11 Monate 1957	11 Monate 1956
	in 1000 Franken	
a) Maschinenindustrie	1 340 042	1 210 069
b) Uhrenindustrie	1 180 782	1 101 633
c) Chemische Industrie	1 028 556	917 332
d) Textilindustrie	905 484	866 426
e) Übrige Industrien	1 657 127	1 514 051
Total	6 111 991	5 609 511

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse ergaben in den Monaten Oktober und November 1957 folgendes Resultat:

Warengruppe	Oktober 1957	Nov. 1957	Januar bis November 1956	Januar bis November 1957
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apothekerwaren	10 855	11 531	101 291	115 405
b) Chemikalien*	37 035	29 644	292 623	347 904
c) Farbwaren	5 194	5 817	51 645	61 421
d) Fette, Öle usw.**	7 238	6 963	82 827	91 284
Total	60 322	53 955	528 386	616 014
Zum Vergleich 1956	56 286	59 641		

* ohne Zollpositionen 1065b, 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126–1128a

Argentinien: Am 25. November wurde in Buenos Aires das schweizerisch-argentinische Abkommen, welches die Multilateralisierung des Zahlungsverkehrs gewährleisten soll, unterzeichnet. Einzelheiten sind noch nicht bekannt.

Finnland: Bekanntlich sah sich Finnland infolge seiner schwierigen Devisenlage im Frühjahr 1957 gezwungen, seine gegen Ende 1956 eingeschlagene Politik der Liberalisierung der Einfuhr teilweise rückgängig zu machen. Bei einer verfügten Reduktion von etwa 20% des Gesamtimports trat anstelle der bilateralen Kontingente als provisorische Maßnahme für die Zeit vom 1. April bis 30. September das Globalkontingentsystem. Für jede Warenkategorie des kontingentierten Sektors wurde eine Globalimportquote festgelegt, im Rahmen welcher der finnische Importeur das gewünschte Bezugsland frei wählen konnte. Dieses Regime bedeutete eine Liberalisierung des Einfuhrkontingentsystems. Nach der Abwertung der finnischen Mark um etwa 28% im September 1957 wurden ab 1. Oktober etwa drei Viertel des finnischen Imports aus dem EPU-Gebiet liberalisiert. Mit Wirkung ab 9. Dezember wurden für ungefähr die gleichen Warengruppen auch die bisher noch bestandene automatische Lizenzierung aufgehoben. Nur die Einfuhr aus dem Dollarraum bleibt einst-

weilen noch unter behördlicher Kontrolle. Finnland ist auch bei gespannter Devisenlage der Politik der Einfuhrliberalisierung konsequenterweise treu geblieben und weitere Liberalisierungsmaßnahmen sollen bereits in Aussicht genommen worden sein.

Ungarn: Der für den Waren- und Zahlungsverkehr mit Ungarn im Jahre 1953 abgeschlossene Handelsvertrag, welcher in den letzten Jahren zu wiederholten Malen verlängert wurde, bleibt auf Grund eines im Oktober 1957 zwischen der Schweiz und Ungarn getroffenen Abkommens um ein weiteres Jahr in Kraft. Die bisherigen für den Handelsverkehr mit Ungarn vereinbarten Warenlisten behalten auch für die neue Kontingentsperiode vom 1. Oktober 1957 bis 30. September 1958 ihre Gültigkeit.

Ecuador: Am 8. Oktober 1957 ist zwischen der Schweiz und Ecuador ein Handelsabkommen, das den gegenseitigen Warenverkehr zum Gegenstand hat, unterzeichnet worden. Auf Grund dieser Vereinbarung gewähren sich die beiden Staaten die Meistbegünstigung hinsichtlich Zölle, Kapitalinvestitionen sowie bei der Erteilung von Einfuhr- und Ausfuhrbewilligungen und bei der Devisenzuteilung.

Tunesien: Zwischen dem 21. und 26. Oktober fanden in Bern mit einer tunesischen Delegation Wirtschaftsverhandlungen statt, die zur Unterzeichnung eines 18 Monate (vom 1. Oktober 1957 bis 31. März 1959) gültigen Handelsabkommens sowie eines vorläufig auf fünf Jahre befristeten Protokolls über die gegenseitige Gewährung der Meistbegünstigungsklausel in Zollangelegenheiten führten. Die mit Tunesien vereinbarten Einfuhrkontingente halten sich im allgemeinen im Rahmen der früher mit Frankreich getroffenen Regelung. Der Betrag für Farbstoffe wurde etwas erhöht, um den Absatzmöglichkeiten dieser Warenkategorie besser Rechnung zu tragen. Die Kontingentsliste enthält ferner einen Posten «Produits chimiques divers», unter welchen die übrigen Produkte der chemischen Industrie fallen. Die Einfuhr in Tunesien für eine Reihe von Waren, unter anderem auch derjenigen der chemischen Industrie, mit Ausnahme von Düngemitteln, erfolgt im Rahmen von Globalkontingenten. Diese von Tunesien souverän festgelegten Globalkontingente erlauben es dem Importeur, darüber zu entscheiden, aus welchem OECE-Land er die betreffende Ware beziehen will. Im Falle der Erschöpfung der für Globalkontingente vorgesehenen Devisendisponibilitäten oder bei Aufhebung der Globalkontingente hätte die Einfuhr schweizerischer Waren nach Tunesien zu Lasten der vorerwähnten bilateralen Kontingente zu erfolgen, die in ihrer Höhe die Abwicklung aller kommerziell möglichen Exporte schweizerischer Waren erlauben sollten. Neben den auf Basis der Meistbegünstigung zu leistenden Zollabgaben bei der Einfuhr werden auf allen Waren, gleichgültig welcher Herkunft, die tunesischen Umsatzsteuern (Taxe à la production und Taxe de consommation) von gegenwärtig je 5 bis 15% *ad valorem* erhoben. Der Zahlungsverkehr mit Tunesien wickelt sich weiterhin nach den Bestimmungen des schweizerisch-französischen Handelsabkommens vom 29. November 1952 und somit im Rahmen der Europäischen Zahlungsunion ab. Für den Fall, daß Tunesien die französische Währungszone verläßt, sind neue Verhandlungen vorgesehen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Steroide

Organon Laboratories Ltd., London:

321320 (P 52). Ester aus Oxy-steroiden und β-Phenylpropionsäure; längere Wirkungsdauer als die unveresterten Steroide.

American Cyanamid Company, New York:

321333 (P 52). 11-Keto-testosteron-ester; androgen wirksam. Oxydation von 17-Estern des Δ^4-3-Keto-11β,17β-dioxyandrostens mit Chromsäure.

Ciba AG, Basel:

322482 (53). 3-Oxy- und 3-Keto-16α,21-dioxy-20-keto-pregnane. Man lagert an die entsprechenen in 16-Stellung unsubstituierten 16(17)-Pregnene Arylcarbinole an und spaltet aus den erhaltenen 16-Arylmethoxy-pregnanen die Arylmethylgruppe hydrogenolytisch ab.

322805 (53). 3-Oxy- und 3-Keto-16-oxy-20-keto-21-acetoxy-pregnane. Einwirkung von Bleitetraacetat auf entsprechende in 21-Stellung unsubstituierte Pregnane.

323171 (53). 14-Methyl-4-pregnen-3,20-dione; gestagen wirksam. Man behandelt $\Delta^{3(5)}$-3,14-Dimethyl-20-keto-*A*-nor-pregnene mit zur Spaltung von C–C-Doppelbindungen geeigneten Oxydationsmitteln und zyklisiert die erhaltenen 4,5-Seco-3,5-diketo-pregnan-Verbindungen mit alkalischen Mitteln.

The Upjohn Company, Kalamazoo:

322811 (P 52). 11β,17α-Dioxy-4-pregnen-3,20-dion; hemmt die Sekretion des adrenocorticotropen Hormons. Man reduziert die 11-Ketogruppe eines zyklischen 3,20-Diketals des 17α-Oxy-pregnan-3,11,20-trions zur 11β-Oxygruppe, setzt die Ketogruppen frei und bildet in 4-Stellung durch Halogenierung, Behandlung mit einem substituierten Hydrazin und darauf mit einem Aldehyd oder Keton eine Doppelbindung.

323773 (P 52). Cortison. Selektive Oxydation der 11α-Oxygruppe von 11α,17α,21-Trioxy-4-pregnen-3,20-dion (Verbindung epi-F).

C. F. Boehringer & Söhne GmbH, Mannheim:

323776 (P 53). 17-Methyl-östradiol. Aus Östron und Methyllithium.

Prof. Dr. Tadeus Reichstein, Basel:

324529 (53). Veresterung von 11-Oxy-steroiden mit Trifluoressigsäure.

324896 (53). Aldosteron-ester.

Les Laboratoires Français de Chemiothérapie, Paris:

324533 (P 53). 11-Keto- bzw. 11β-Oxy-17-äthinyl-testosteron. Man behandelt Adrenosteron unter intermediärem Schutz der 3-Keto-Gruppe mit Acetylen und reduziert gegebenenfalls die 11-Keto-Gruppe.

2. Vorwiegend das autonome Nervensystem beeinflussende Mittel

Sandoz AG, Basel:

321323 (53). Ergotamin, Ergotaminin und Ergobasin durch Kultivierung des Mutterkornpilzes *in vitro* in einem Zink- und Eisenionen enthaltenden Nährmedium.

Asta-Werke AG, Chemische Fabrik, Brackwede (Deutschland):

321332 (P 52). [1-(*p*-Chlor-phenyl)-1-phenyl-äthyl]-(β-dimethylamino-äthyl)-äther; Antihistaminikum. Man setzt *p*-Chlorbenzophenon (oder -acetophenon) mit einem Methylmagnesiumhalogenid (oder Phenylmagnesiumhalogenid) um und kondensiert das erhaltene Carbinol mit Dimethylaminoäthylchlorid.

Dr. A. Wander AG, Bern:

322804 (53). Quaternäre Salze aus in 9-Stellung durch eine basische Seitenkette substituierten Xanthenen und Alkylhalogeniden; Antihistaminika und Spasmolytika.

Henry Morren, Brüssel:

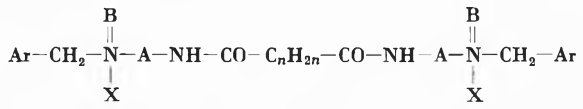
322816 bis **322820** (P 53). N-Benzhydryl-piperazine, welche am andern Stickstoffatom des Piperazinringes durch Reste der Formel –Alkylen–O–R, wobei R einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, oder der Formel –Alkylen–O–$(CH_2)_2$–OH substituiert sind; Antihistaminika.

Selectochimica Lautenberg S.A., Locarno:

323465 (54). Methobromid des 9-Xanthencarbonsäurediisopropylaminoäthylesters; anticholinergisch wirksam.

Sterling Drug Inc., New York:

324084 (P 53). Biquaternäre Ammoniumsalze der Formel



worin N=B einen tertiären Aminorest, Ar einen substituierten Phenylrest, A Alkylen, *n* 0 bis 6 und X ein Anion bedeutet; curareähnliche Wirkung.

3. Vorwiegend das zentrale oder periphere Nervensystem beeinflussende Mittel

a) Pyrazolonderivate

J.R. Geigy AG, Basel:

321328 (53). 1-Aryl-2-alkyl-3-cyclopropyl-4-dialkylamino-5-pyrazolone; analgetische, antiphlogistische und antipyretische Wirkung. Alkylierung der 4-Aminoverbindung.

323772 (53). 1-Aryl-3-cyclopropyl-5-pyrazolone, die außerdem in 2- bzw. 4-Stellung durch Alkyl substituiert sein können; Analgetika und Antipyretika. Umsetzung von reaktionsfähigen Derivaten von Cyclopropylcarbonylessigsäure bzw. ihren α-Alkyl-Derivaten mit Arylhydrazinen bzw. mit N_1-Aryl-N_2-alkyl-hydrazinen.

Dr. rer. nat. Werner Heid, Heidelberg:

322063 (53). Von Nicotinsäure abgeleitete 4-Acylamino- und 4-Acylalkylamino-2,3-dimenthyl-1-phenyl-5-pyrazolone; Analgetika und Spasmolytika.

Knoll AG, Chemische Fabriken, Ludwigshafen am Rhein:

323462 (P 52). Gegebenenfalls in 2- bzw. 4-Stellung durch Kohlenwasserstoffreste substituiertes 1,4-Diphenyl-3,5-dioxo-pyrazolidin; Analgetika und Antipyretika. Umsetzung von gegebenenfalls substituierter Phenylmalonsäure mit Phenylhadrazinen.

b) Anästhetika

Eli Lilly & Co, Indianapolis:

322062 (P 52). 1-Benzamido-1-phenyl-3-piperidino-propan; Lokalanästhetikum. Man setzt β-Piperidino-propiophenon-hydrochlorid mit Hydroxylamin-hydrochlorid um, hydriert das erhaltene Piperidin *o*-propiophenon-oxim und setzt das gebildete 1-Phenyl-3-piperidino-propylamin mit Benzoylchlorid um.

Aktiebolaget Bofors, Bofors (Schweden):

322813 (53). 2,6-Dialkyl- und 2,4,6-Trialkyl-phenylcarbaminsäure-aminoalkylester. Umesterung von entsprechenden Phenylcarbaminsäure-alkylestern mit gegebenenfalls N-substituierten Aminoalkoholen.

Ed. Geistlich Söhne AG für chemische Industrie, Wolhusen:

321324 (53). Im Phenylkern gegebenenfalls substituierte β-Dialkylamino-buttersäure-benzylamide. Aus Crotonsäure-benzylamiden und Dialkylaminen.

Ciba AG, Basel:

323172 (53). 2-Alkoxy-chinolin-4-carbonsäureamide, deren Amidrest folgender Formel entspricht:

$$-NR_1-(CHR_2-CHR_3-O)_n-R_4$$

worin R_1 und R_4 Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest, R_2 und R_3 Wasserstoff oder einer davon Methyl und *n* eine Zahl größer als 1 bedeuten.

Pharmaton S.A., Lugano:

324086 (55). α-Dialkylamino-acetanilide; Lokalanästhetika. Man setzt gegebenenfalls in 2- bzw. 6-Stellung alkyliertes Anilin mit einem Alkylmagnesiumhalogenid zum entsprechenden Phenylaminmagnesiumhalogenid um und behandelt dieses mit einem Dialkylaminoessigsäureester.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

324895 (P 52). Alkylaminoessigsäure-2-methyl-6-halogenanilide.

c) Andere auf das Nervensystem wirkende Mittel

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

322060 (53). (−)-3-Oxy-N-propargyl-morphinan; hebt die atemhemmende Wirkung morphinartig wirkender Verbindungen auf. Aus 3-Oxy-morphinan und Propargylhalogeniden.

323175 (54). Tropasäure-γ-picolylamid; Spasmolytikum. Aus Tropasäurechlorid und 4-Aminomethyl-pyridin.

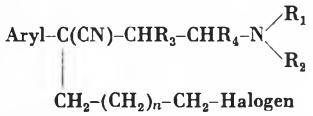
324903 (54). 2-Phenyl-4-alkyl-6-methyl-3(2H)-pyridazone; Analgetika und Antipyretika. Umsetzung von α-Alkyl-lävulinsäuren mit Phenylhydrazin, Zyklisierung des gebildeten Hydrazons und Dehydrierung.

Henri Morren, Brüssel:

322067 (P 53). Ester aus 2-(2′-Diäthylamino-äthoxy)-äthanol und 1-Phenyl-cycloalkan-1-carbonsäuren oder entsprechenden, anstelle des Cycloalkylringes einen heterozyklischen Ring aufweisenden Carbonsäuren; Spasmolytika.

American Home Products Corporation, New York:

322991 (P 52). N-Alkyl-aryl-azacycloalkane; Analgetika. Man zyklisiert eine Verbindung der Formel



worin R_1 und R_2 niedriges Alkyl, R_3 und R_4 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und *n* 1 bis 6 bedeutet, durch Erhitzen, spaltet aus der gebildeten zyklischen quaternären Ammoniumverbindung R_2-Halogen ab, verseift die Cyangruppe und verestert die gebildete Carboxylgruppe.

Ciba AG, Basel:

324081 (53). Umlagerung von therapeutisch unwirksamen Racematen von α-Aryl-α-pyridyl-(2)-essigsäuren oder ihren funktionellen Derivaten in stimulierend wirkende isomere Racemate mittels alkalischen Mitteln.

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

324675 (P 52). 5,5-Heptamethylen-2,4-dithiospirohydantoin; Antiepileptikum. Aus Alkalicyaniden, Schwefelkohlenstoff, Ammoniumsalzen und Cyclooctanon.

Miles Laboratories, Inc., Elkhart (USA):

324898 (53). 2-Äthyl-crotonylharnstoff (höherschmelzendes Isomer); Sedativum und Hypnotikum. Halogenwasserstoffabspaltung aus α-Halogen-α-äthyl-butyryl-harnstoff mittels Silberoxyd.

Upha Chem, Pharmazeutische Präparate GmbH, Hamburg:

324904 (P 53). Haltbare Lösungen von 2-Methyl-5,8-dimethoxy-furanochromon durch Komplexbildung mit Gallensäuren; spasmolytisch wirksam.

4. Xanthinderivate

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

321696 (53). 1,3-Dialkyl-7-(amino-oxo-alkyl)-xanthine mit substituierter Aminogruppe; erhöhen die Coronardurchblutung des Herzens. Einwirkung von primären oder sekundären Aminen und Formaldehyd auf 1,3-Dialkyl-7-oxoalkyl-xanthine mit 3 bis 4 C-Atomen in der Oxoalkylgruppe.

The Chattanooga Medicine Company, Chattanooga (USA):

322086 (54). Salz aus 8-Brom-theophyllin und 2-Amino-2-methyl-propanol-1; Diuretikum.

HEFA GmbH, Werne an der Lippe:

324900 (53). 8-[2′-Oxy-3′-(2″-methoxy-phenoxy)-1′-propoxy]-xanthine; leicht wasserlöslich. Aus 8-Brom-xanthinen und 2,3-Dioxy-1-(2′-methoxy-phenoxy)-propan.

Siegfried AG, Zofingen:

324901 (53). 7-(β-Oxy-propyl)-theophyllin; leicht löslich bei neutraler Reaktion. Aus Theophyllin und 1-Halogen-2-propanol.

5. Chemotherapeutika, Desinfektionsmittel

a) Antibiotika

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

321326 (P 52). D-4-Amino-3-isoxazolidon («Cycloserin», «Oxamycin»); Antibiotikum aus *Streptomyces garyphalus*.

Parke, Davis & Co., Detroit:

321327 (P 52). Chloramphenicol und analoge Verbindungen, welche in *p*-Stellung anstelle der Nitrogruppe einen andern Substituenten tragen (z. B. Phenyl, $-S-CH_2$, $-SO-CH_3$, $-SO_2-CH_3$). Umsetzung von in *p*-Stellung entsprechend substituierten 1-Phenyl-2-amino-1,3-propandiolen mit Verbindungen der Formel

$$Cl_2CH-CO-O-X(OZ)_2,$$

worin X dreiwertiges Phosphor oder Arsen und Z Alkyl oder Aralkyl bedeutet.

Société des Usines Chimiques Rhone-Poulenc, Paris:

321334 (P 53). «Spiramycin»; Antibiotikum aus einer mit *Streptomyces fimicarius* und *griseolus* verwandten *Streptomyces*-Art.

American Cyanamid Company, New York:

321698 (P 52). Anhydro-chlortetracyclin. Einwirkung von starker Mineralsäure auf Chlortetracyclin.

324085 (P 53). Tetracyclin. Durch geeignete Wahl der Chlorionenkonzentration des Nährmediums läßt sich die Kultivierung von Chlortetracyclin produzierenden Streptomyceten so lenken, daß Tetracyclin anstelle von Chlortetracyclin gebildet wird.

324341 (P 52). Anhydrotetracyclin-hydrojodid. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chlortetracyclin.

Bristol Laboratories Inc., Syracuse (USA):

322069 (P 53). Tetracyclin; aus einer bisher unbekannten *Streptomyces*-Art.

Glaxo Laboratories Ltd., Greenford (Großbritannien):

322809 (P 52). Salz aus Penicillin G und N-Benzyl-β-phenyläthylamin.

b) Derivate des Isonicotinsäurehydrazids

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

321329 und **321335** (P 52). Umsetzungsprodukte aus Formaldehyd und Isonicotinsäurehydrazid bzw. leicht löslichen Hydrazonen desselben.

321699 (P 52). Kobaltkomplexe von Hydraziden heterozyklischer Carbonsäuren, insbesondere von Isonicotinsäurehydrazid.

Ed. Geistlich Söhne AG für chemische Industrie, Wolhusen:

322064 (53). Umsetzungsprodukt aus Isonicotinsäurehydrazid und Phosgen.

322065 (53). Salz aus PAS und 2-Pyridyl-(4)-1,3,4-oxdiazolon-(5).

Chemische Fabrik Schweizerhall, Basel:

323461 (53). Salze aus N-Acyl-PAS und dem Hydrazid oder einem Alkyliden- oder Aralkylidenhydrazid einer Pyridincarbonsäure.

c) Harnstoffe, Thioharnstoffe

Ciba AG, Basel:

322057 (P 52). 4-Alkyl-4′-tertiäramino-diphenylthioharnstoffe; Tuberkulosemittel.

322061 (53). Polyharnstoffe, welche mehrmals die Gruppierung –R–X–R–NH–CO–NH– enthalten, wobei die beiden R substituierte Phenylenreste bedeuten, wovon mindestens einer eine Sulfogruppe trägt, und X für ein Brückenglied, z. B. –C≡C–, –CH=CH–, $-CH_2-CH_2-$ oder –NH– steht; Anti-Virus-Wirkung.

Dr. Wander AG, Bern:

322815 (54). 4,4′-Dicarboxy-3,3′-dioxy-diphenylharnstoff; PAS-Derivat mit Depotwirkung. Umsetzung von PAS mit Phosgen.

Cilag AG, Schaffhausen:

324439 (54). N-(Pyridyl-4)-N,N′,N′-tri-(oxymethyl)-harnstoff; Desinfektionsmittel. Man läßt auf 4-Aminopyridin einen Halogenkohlensäureester einwirken, setzt den erhaltenen Pyridylcarbaminsäureester mit Ammoniak um und behandelt den gebildeten Pyridylharnstoff mit Formaldehyd.

d) Weitere Chemotherapeutika

Ciba AG, Basel:

321331 (53). Verbindungen, welche mindestens zwei 2,4,6-trisubstituierte Triazinringe aufweisen, wobei sämtliche Triazinringe miteinander durch Brücken der Formel –NH–Ar–Z–Ar–NH– miteinander verbunden sind, während jedes C-Atom eines Triazinringes, welches nicht durch eine derartige Brücke mit einem andern Triazinring verbunden ist, einen Rest der Formel $-NH-Ar-Z-Ar-NH_2$ trägt (Ar = Arylenrest, Z = direkte Bindung oder Kohlenwasserstoffbrücke); Anti-Virus-Wirkung.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

321697 (P 52). Hydrazone von Phtalaldehyd-monothiosemicarbazonen; wirken tuberkulostatisch, antileprös und fungizid.

324079 (P 52). *p*-Chinon-hydrazone aus 1 Mol eines *p*-Chinons und 2 Mol Aminoguanidin, wovon mindestens die Hälfte in der Guanylgruppe substituiert ist.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

324345 (P 53). Dithiolterephtalsäure-diäthylester; Tuberkulosemittel. Aus Terephtalsäure und Äthylmercaptan.

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

324531 (P 53). N_1-Acylderivate des Sulfisoxazols; bakteriostatisch wirksam.

Dr. A. Wander AG, Bern:

323466 (54). Salze aus *p*-Benzoylamino-salicylsäure und organischen Basen; gut wasserlöslich

6. Verschiedenes

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

321330 (P 52). Chitosan-schwefelsäureester; Antikoagulans.

Ciba AG, Basel:

322059 (53). Überführung von Reserpin in Salze.

323774 (53). γ-(2,4-Dimethoxy-benzoyl)-β-phenyl-buttersäure und im Phenylrest substituierte Derivate; choleretisch wirksam. Kondensation von Resorcindimethyläther mit β-Phenyl-glutarsäure oder ihren funktionellen Derivaten.

Cilag AG, Schaffhausen:

322622 (54). Nicotinsäure-benzylester, die in *p*-Stellung des Benzylradikals durch Alkyl, Alkoxy, Chlor oder Brom substituiert sind; wirken hyperämisierend.

National Research Development Corporation, London:

322814 (P 52). *p*-[N,N-Di-(2-chlor-äthyl)-amino]-phenylbuttersäure; hemmt das Wachstum von Tumoren. Man behandelt einen Di-oxyäthyl-aminophenylbuttersäure-alkylester mit $POCl_3$ und hydrolysiert.

Dr. Karl Thomae GmbH, Biberach an den Riß:

323453 (P 52). 4,4′-Dioxy-diphenyl-chinolyl- bzw. -isochinolylmethane und ihre Ester und Äther; Laxativa. Kondensation von Chinolin- bzw. Isochinolin-aldehyden oder -ketonen mit Phenolen oder Phenolestern oder -äthern.

Dr. Alfred Katz, Basel:

324078 (53). Selektive Reduktion der Aldehydgruppe von Bovosid A zur Oxygruppe; Verbindung mit *digitalis*-ähnlicher Wirkung.

Schering AG, Berlin:

324082 (P 53). N-Acyl-Derivate der 3,5-Diamino-2,4,6-trijodbenzoesäure.

The Distillers Company Ltd., Edinburgh:

324347 (P 54). S-Acetyl-glutathion. Man behandelt Glutathion in einem Gemisch von Eisessig und Perchlorsäure mit Essigsäureanhydrid.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

324897 (P 52). Salicylsäureester des Aneurins; protrahierte Aneurinwirkung. Umsetzung von 4-Methyl-5-(β-salicoyloxy-äthyl)-thiazol mit reaktionsfähigen Estern des 2-Methyl-4-amino-5-oxymethyl-pyrimidins.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

324904 (P 53). Alkylenimino-chinone; hemmen das Wachstum von Tumorzellen. Aus Chinonen und 1,2-Alkyleniminen.

W. Hemmeler

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Alizarinechtgrün 3 GW ist die reinste Alizarinechtgrün-Marke. Sie ermöglicht in Kombination mit (R)Cibalanbrillantgelb 3 G L oder Cibalanbrillantblau GL die Herstellung besonders lebhafter Grüntöne von sehr hoher Lichtechtheit, Wasch- und Walkechtheit und auch sonst sehr guten Allgemeinechtheiten. Der Farbstoff läßt sich auch zusammen mit Benzylecht-, Alizarinecht-, Cibalan-, Chromecht- und (R)Synchromatfarbstoffen verwenden. Alizarinechtgrün 3 G W eignet sich für Wolle, Polyamidfasern und Seide in der Färberei, Druckerei und für den Vigoureuxdruck.

Katalysator D CIBA, Originalprodukt der CIBA, ist ein ammonsalzfreier Beschleuniger zur Katalysierung von Appreturbädern für Knitterfest-, Quellfest-, Schrumpffest- und ähnliche Permanent-Appreturen.

Katalysator D CIBA ist ein sehr wirksamer Härter, welcher mit Vorkondensaten aller Art gut haltbare Appreturbäder gibt.

(R) Registrierte Marke

CHIMIA

Volumen 12 Fasc. 2 1958 Pag. 43–78

Fortschritte auf dem Werkstoffgebiet II*

Von Luigi Piatti und Rolf Grauer
Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

Die Entwicklung der *chemischen Industrie* verläuft rascher als die der anderen Zweige technischen Schaffens. Während in den vergangenen Jahren die gesamte industrielle Produktion einen jährlichen Zuwachs von rund 5% aufwies, betrug er für den gleichen Zeitraum für die chemische Industrie Westeuropas über 8%. Die meisten westlichen Industrieländer haben im Vergleich zur Vorkriegszeit ihre chemische Erzeugung um 250 bis 350% erhöht, die Sowjetunion sogar um 700%. Die Zunahme der Produktivität in der chemischen Industrie zeigt sich als Realität darin, daß das Preisniveau der chemischen Produkte stets weniger stark ansteigt als dasjenige der anderen Industrieerzeugnisse. Beispielsweise hat der Preisindex der chemischen Produkte in der deutschen Bundesrepublik im Jahre 1954 gegenüber 1953 sogar um mehr als 1% abgenommen.

Für die gesamte Entwicklung der chemischen Industrie ist aber die genaue Kenntnis der Eigenschaften und die zweckmäßige Auswahl von *Werkstoffen* von ausschlaggebender Bedeutung. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang der Hinweis, daß sich die Technik gegenwärtig in einem Abschnitt der besonderen Entwicklung der Werkstoffe befindet[1]. Neue Materialien werden geschaffen und schon lange bekannte Werkstoffe gründlich studiert, um durch ihre Verbesserung neue Anwendungsgebiete zu erschließen sowie für schon bisher bekannte Zwecke eine bessere Haltbarkeit und damit eine längere Lebensdauer zu erzielen. Nur so können alle Möglichkeiten ausgenutzt werden, die im Laboratorium entwickelten Verfahren großtechnisch in dauerhaften und wirtschaftlich arbeitenden Einrichtungen durchzuführen. Bemerkenswert ist dabei auch das Streben nach einer Umstellung auf kontinuierlich arbeitende Verfahren, die eine wirtschaftlichere Erzeugung als in den absatzweise produzierenden Einrichtungen gestatten. Ganz allgemein verläuft der Fortschritt im chemischen Apparatebau in Richtung noch höherer Drucke und noch höherer Temperaturen. Aber auch sehr tiefe Arbeitstemperaturen wendet man neuerdings in der chemischen Technik an. So wird beispielsweise in der eben in Betrieb genommenen Anlage der Farbwerke Höchst zur Produktion von jährlich etwa sechs Tonnen schwerem Wasser bei rund 21 °K gearbeitet. Diese Firma ist damit das erste deutsche Chemieunternehmen, das großtechnisch mit derart tiefen Temperaturen fabriziert[2].

Vor einigen Jahren wurde in dieser Zeitschrift ein Bericht über die Fortschritte auf dem Werkstoffgebiet gegeben[3]. Es wurde damals bewußt darauf verzichtet, einen *erschöpfenden* Überblick über die zahlreichen einschlägigen Veröffentlichungen zu geben. Der Zweck dieser Übersicht sollte vielmehr sein, «die *Tendenzen* zu zeigen, die sich auf dem Gebiete der Werkstofftechnik bemerkbar machen, Hinweise auf mehr in Gebrauch kommende Materialien zu geben, über deren Vor- und Nachteile zu berichten und über die Richtungen zu sprechen, in denen die Korrosionsforschung geht».

Diese Absicht liegt auch dem vorliegenden Bericht zugrunde. Die eingehaltene Anordung entspricht dabei derjenigen des in der Zwischenzeit erschienenen Buches *Werkstoffe der chemischen Technik*[4].

Stähle

Wie allgemein in der Technik, ist auch in der chemischen Industrie Stahl der meistgebrauchte Werkstoff. Die Bezeichnung Stahl ist dabei aber ein Sammelbegriff für unlegierte, niedriglegierte und hochlegierte Stähle. Da fast 20 Elemente als Legierungskomponenten dienen, ist es begreiflich, daß z. B. die Stahl-Eisen-Liste (SEL) des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute heute rund 550 verschiedene Qualitäten enthält. Allerdings ist davon ein Großteil in der chemischen Technik nur in beschränktem Maße anwendbar. Insbesondere wertvoll sind aber für den chemischen Apparatebau die *Sonderstähle.*

Hochdruckstähle werden in der chemischen Technik zunehmend benötigt. Dazu gehören vornehmlich solche Stähle, die gegenüber Druckwasserstoff, Ammoniak, Kohlenmonoxyd und Schwefelwasserstoff beständig sind. Vielfach wird auch verlangt, daß *druckwasserstoffbeständige Stähle* hohe Warmfestigkeit und gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Über diese Werkstoffe wurde von I. Class[5] eingehend berichtet. Es sind dabei die entsprechenden niedriglegierten und die hochlegierten Stähle zu unterscheiden. Die niedriglegierten enthalten heute meist nur etwa 2,5% Chrom gegenüber früher 3%. Wichtig sind auch Stähle für Bauteile, die durch pulsierenden Innendruck beansprucht werden. Dafür kommt es meist weniger auf eine bestimmte Stahlzusammensetzung als auf eine besondere, fehlerfreie Güte an. Eine Übersicht über diese Arten korrosionsbeständiger Son-

* I vgl. *Chimia 7* (1953) 3.
[1] A. W. Davison, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 141.
[2] *Chem.-Ztg. 81* (1957) 547.
[3] L. Piatti, *Chimia 7* (1953) 3.
[4] L. Piatti, *Werkstoffe der chemischen Technik*, Aarau/Frankfurt am Main 1955.
[5] I. Class, *Chem.-Ing.-Techn. 29* (1957) 372.

derstähle findet sich in dem Buch *Werkstoffe der chemischen Technik*[6].

Für solche Beanspruchungen ist allerdings nicht nur das Verhalten der Stähle an sich von Bedeutung, sondern vielmehr auch die Bauart derartiger Apparate. Gewickelte Hochdruckbehälter nach dem SCHIERENBECK-Wickelverfahren der BASF oder Mehrlagenbehälter erlauben zweckmäßige Lösungen des Baues von Hochdruckkörpern für Arbeitsdrucke bis zu etwa 500 atü[7]. Stähle mit 13 bzw. 17% Chrom und 0 bis 2% Nickel können insbesondere dann bei hohen Temperaturen verwendet werden, wenn durch Zusatz von Vanadin und Molybdän ihre Warmfestigkeit wesentlich erhöht wird[5]. Wärmebehandlungen solcher Stähle können allerdings die Korrosionsbeständigkeit beeinflussen[8]. Das metastabil-passive und das stabil-passive Verhalten von Eisen-Chrom-Legierungen sind, zusammen mit deren Aktivierungspotentialen, für die Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure von Bedeutung[9].

Schon ein sehr geringer Gehalt an *Bor* kann die Eigenschaften von Stählen erheblich verändern. So lassen sich damit auch wesentliche Anteile an Legierungselementen einsparen. Durch 0,0012% Bor können 1,33% Nickel, 0,13% Chrom und 0,04% Molybdän ersetzt werden. Über solche *Borstähle* wurde in dieser Zeitschrift kurz zusammenfassend berichtet[10].

Ähnlich wie Bor verbessert der Zusatz seltener Erden zu niedriglegierten Stählen die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit; überdies, und im Gegensatz zu Bor, auch die Warmverarbeitbarkeit[11].

Für warmgeformte Teile können praktisch alle Stähle auch als *Gußlegierungen* verwendet werden. Stahlguß mit einer Festigkeit von 65 kg/mm² kann ohne weiteres in Wettbewerb mit geschmiedetem Stahl treten[12]. Von den Gußlegierungen auf Chrom-Nickel- und Chrom-Molybdän-Basis widersteht ein Stahl mit (%) 28 Cr, 2,2 Mo und 0,4 C mit oder ohne Nickel (4,5%) dem Angriff durch schweflige Säure und Sulfitlauge[13]. Gußlegierungen mit höherem Kohlenstoffgehalt eignen sich jedoch nicht für diesen Verwendungszweck, da mit steigendem Kohlenstoff- und Siliciumgehalt die Korrosionsgeschwindigkeit erhöht wird[14]. Stahlguß wird auch in der Hochdrucktechnik u. a. für Autoklaven aus Chrom-Molybdän-Stahl für Drucke von 150 bzw. 200 atü gebraucht, die bei Temperaturen bis 320 °C arbeiten[7].

Die Wasserstoffkorrosion von Stählen wird in saurer Umgebung und in Gegenwart von Cyaniden beschleunigt[15]. In diesem Zusammenhang sei auf das Studium der *Rißvorgänge* im Metallgitter hingewiesen. Es wurden dazu anhand der Literatur die unter Dauerbeanspruchung zur Rißbildung führenden Umstände erörtert und eine Theorie des Weiterlaufens von Gitterstörungen bis zum Entstehen eines Risses aufgestellt[16].

Ein druckwasserstoffbeständiger Stahl muß mehr als 9% Chrom enthalten, um gegenüber Gemischen von *Schwefelwasserstoff* und Wasserstoff genügend widerstandsfähig zu sein[5]. Bei der gleichen Einwirkung haben sich eine Verzinkung[5] und ein Überzug von Aluminium als günstig erwiesen[17]. Der Angriff von Schwefelwasserstoff kann auch durch Salze aliphatischer Amine schwacher organischer Säuren mit 8 bis 10 C-Atomen inhibiert werden[18].

Zusammenfassend berichtet wurde auch über das Verhalten von Stählen gegenüber *Fluorwasserstoff* und Flußsäure[19] sowie über *chlorbeständige Eisenlegierungen*[20].

Nichtrostende säurebeständige Stähle

Neben den schon lange bekannten austenitischen Chrom-Nickel- bzw. Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen[21] wurden in neuerer Zeit *nichtrostende Mangan-Edelstähle* eingeführt[22]. Solche Stahlsorten mit 16 bis 19% Cr, 3,5 bis 6% Ni und 5,5 bis 10% Mn besitzen in Blechform fast die gleichen Eigenschaften wie die 18/8-Chrom-Nickel-Stähle. Der Ordnung halber sei im übrigen darauf hingewiesen, daß heute üblicherweise solche Stähle stets etwa 10% Nickel enthalten, da ein Gehalt von nur 8% dieser Legierungskomponente einen Werkstoff ergibt, der zu nahe an der Grenze des austenitischen Gebietes liegt.

Die Chrom-Nickel-Mangan-Stähle sind nahezu ebenso korrosions- und verzunderungsbeständig wie die «18/8»-Stähle, und ihre Kriecheigenschaften sind sogar noch besser. Die Bearbeitung der Manganstähle kann nach den gleichen Arbeitsweisen und mit denselben Werkzeugen erfolgen, wie dies bei den austenitischen Chrom-Nickel-Stählen der Fall ist. Die nichtrostenden Mangan-Edelstähle haben den Vorteil, daß in ihnen ein beträchtlicher Anteil des schwieriger beschaffbaren Nickels durch Mangan ersetzt ist. Man ist deshalb so weit gegangen, 16% Mangan, 16% Chrom und nur 1% Nickel als Legierungskomponenten zu verwenden[23]. Die Stabilisierung des Austenits wird durch das Mangan bewirkt.

Es wurde auch vorgeschlagen, solche hochlegierte Mangan-Stähle mit 12 bis etwa 30%, vorzugsweise 15 bis 20% Mangan, bei C-Gehalten von etwa 0,1 bis 0,5%, die etwa 10% Chrom enthalten, als Werkstoffe

[6] L. PIATTI, *Werkstoffe der chemischen Technik*, Aarau/Frankfurt am Main 1955, S. 261.
[7] A. F. MAIER, *Chem.-Ing.-Techn. 29* (1957) 387.
[8] E. A. OLDFIELD und G. B. GRAVES, *Metal Treatment Drop Forging 23* (1956) 129, 211.
[9] H. J. ROCHA und G. LENNARZ, *Arch. Eisenhüttenwes. 26* (1955) 117.
[10] R. BRÜHLMANN und L. PIATTI, *Chimia 11* (1957) 205.
[11] H. L. SHAW, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 2084.
[12] H. JURETZECK, A. KRISCH und W. TROMMER, *Arch. Eisenhüttenwes. 24* (1953) 69.
[13] F. PÖLZGUTER, *Werkstoffe u. Korrosion 6* (1955) 375.
[14] A. WITTICH, *Zellstoff u. Papier 4* (1955) 248.
[15] B. G. WILLIAMS, *Petroleum 19* (1956) 237, 250, 320.
[16] N. F. MOTT, *J. Iron Steel Inst. 183* (1957) 233.
[17] F. J. BRUNS, *Corrosion 13* (1957) H. 1, S. 27t.
[18] L. W. JONES und J. P. BARRETT, *Corrosion 11* (1955) H. 5, S. 35.
[19] E. LINGNAU, *Werkstoffe u. Korrosion 8* (1957) 216.
[20] B. KINUKAWA, Jap. Pat. 959 (9. März 1953).
[21] L. PIATTI, Nichtrostende Stähle, in *Chimia 5* (1951) 221.
[22] R. E. PARET, *Metal Progr. 69* (1956) 6, S. 68.
[23] R. L. HATSCHEK, *Iron Age 171* (1953) Nr. 11, S. 135.

für Bauteile zu verwenden, die mit *heißem Kohlenmonoxyd* in Berührung kommen[23a].

Bezüglich der üblichen «18/8»-Stähle wurde darauf hingewiesen[24], daß ihre Bearbeitbarkeit vom Ferritgehalt abhängt, da ein heterogener Aufbau das Verformen erschwert. Eine geringe Erhöhung des Nickelgehaltes verbessert wesentlich die Warmverarbeitbarkeit. Bei verzögerter Abkühlung nach dem Walzen oder Schweißen sowie bei dem Verweilen im Temperaturbereich zwischen 550 und 950 °C wandelt sich Ferrit in die spröde Sigmaphase[25] um. Stähle mit 18% Chrom und 9% Nickel neigen unter normalen Verarbeitungsbedingungen nicht zur Ferritausscheidung. Bei stabilisierten Stählen dagegen begünstigt ein Überschuß von Titan oder Tantal/Niob die Ferritbildung. Da Molybdän als Alphabildner wirkt, kann die Ferritbildung bis zu hohen Erhitzungstemperaturen nur durch Erniedrigung des Chromgehaltes sowie Erhöhung des Nickelgehaltes und die damit verbundene Stabilisierung der Gammaphase verhindert werden.

Um die den Werkstoff sehr gefährdende *interkristalline Korrosion*[26] zu verhüten, bestehen für die Erzeugung solcher ohne thermische Nachbehandlung schweißbarer Stähle zwei Möglichkeiten: der Zusatz von Stabilisatoren wie Titan oder Tantal/Niob bzw. die Verminderung des Kohlenstoffgehaltes auf max. 0,06%. Diese beiden Gruppen austenitischer Stähle werden wohl an sich als gleichwertig betrachtet[27], doch ist das Schweißen von Blechen größerer Dicke als etwa 5 mm nur mit stabilisiertem und nicht mit niedriggekohltem Material zu empfehlen. Daß dagegen sehr tiefgekohlte austenitische Stähle mit etwa 0,02% C gegenüber der Einwirkung rauchender Salpetersäure günstiger sind, zeigt das Auftreten von Messerschnittkorrosion in stabilisiertem Material. Unter diesen Bedingungen werden solche Stähle entstabilisiert, und durch Ausscheidung von Chromcarbiden erfolgt ein tiefgehender Angriff[28].

Für die Prüfung solcher Stähle auf Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion bestehen verschiedene Verfahren, wie der HUEY-Test mit Salpetersäure, die Schnellprüfung in Flußsäure-Salpetersäure und die STRAUSS-HATFIELD-Prüfung im Kupfersulfat-Schwefelsäure-Gemisch. Die Problematik aller Prüfverfahren auf interkristalline Korrosion besteht aber darin, daß aus Gründen der Prüftechnik die vielfältigen Beanspruchungen im Betrieb durch einen möglichst rasch durchzuführenden Versuch nachgeahmt werden sollen. Die vielen vorgeschlagenen Prüfbedingungen stimmen dabei sowohl hinsichtlich der Temperaturbeanspruchung als auch der chemischen Anforderungen vielfach nicht mit denen des Betriebes überein. Über den Einfluß der Arbeitsbedingungen beim Schweißen solcher Materialien sowie über Erfahrungen mit den erwähnten drei Prüfmethoden berichtet H. ZITTER[29].

Gußeisen

Wegen der relativ geringen Herstellungskosten und seiner Beständigkeit gegen viele korrodierende Stoffe wird Gußeisen in der chemischen Industrie immer noch sehr häufig angewendet.

Das übliche Produkt ist jedoch ein typisch spröder Werkstoff mit sehr kleiner Dehnung und so geringer Verformungsfähigkeit, daß er schon bei verhältnismäßig niedriger Zugbeanspruchung bricht. Deswegen hat sich auch in der chemischen Technik vielfach das Nodular-Gußeisen eingeführt, der *Sphäroguß*, der auch als duktiles Gußeisen erzeugbar ist[30]. Der beträchtliche Unterschied in der Verformungsfähigkeit zwischen Sphäroguß und dem normalen Gußeisen liegt darin, daß der Graphit im Gefüge nicht in Form von Blättchen, sondern von Kugeln vorhanden ist. Sphäroguß mit *ferritischem* Gefüge ist formveränderlich, duktil, und weist eine erhebliche Dehnung auf; er besitzt also *Stahlcharakter*. Sphäroguß tritt mehr und mehr an die Stelle von Bronze. Durch Härten dieses Werkstoffes kann eine Brinellhärte von 550 bis 600 erreicht werden. Seine Zeitstandfestigkeit kann mit der von Stahl verglichen werden[31]. Kupfer als Verunreinigung vermindert die Zugfestigkeit, während Silicium keinen großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften hat. Trotz einer Anzahl von Theorien ist die Ausbildung von Kugelgraphit noch nicht völlig klar. Weitere Arbeiten darüber wurden veröffentlicht[32].

Grauguß, also Gußeisen mit lamellarem Graphit, wird entsprechend der Zugfestigkeit genormter Prüfstäbe in Klassen eingeteilt. So bedeutet z. B. GG 15 Grauguß mit einer minimalen Zugfestigkeit von 15 kg/mm² [33]. Grauguß der Güteklassen GG 12 bis GG 30 ist insbesondere gegen konzentrierte Mischsäure beständig. Wegen seines guten Verhaltens bei direkter Befeuerung ist Gußeisen für Rührer sowie Reaktionsböden in Etagenöfen geeignet und ebenso für Schmelzkessel für Ätznatron[34]. In einem bestimmten Fall konnte die Rißbildung an einem solchen Ätznatronkessel aus Grauguß durch eine gerichtete Ausscheidung von Sekundärgraphit erklärt werden[35].

Die Korrosionsbeständigkeit des bekannten *Siliciumgusses* scheint auf der Bildung einer Fe_3Si-Verbindung

[23a] D.B.Pat. 963782, Phoenix-Rheinrohr AG, Vereinigte Hütten- und Röhrenwerke, Düsseldorf (H. J. SCHIFFLER und E. BAERLECKEN) (16. Juni 1943; 2. Mai 1957).

[24] H. BUCHHOLTZ, H. KRÄCHTER und F. KRAEMER, *Arch. Eisenhüttenwes. 24* (1953) 113.

[25] Vgl. [4], S. 167, 277.

[26] Vgl. [4], S. 127.

[27] J. TRUB, *Techn. Rdsch. 47* (1955) Nr. 12, S. 27.

[28] F. H. BACK, M. L. HOLZWORTH und M. G. FONTANA, *Res. Foundat. Ohio State University, AF-Tr-6519 T 1* (1955) 142a.

[29] H. ZITTER, *Arch. Eisenhüttenwes. 28* (1957) 401; *Stahl u. Eisen 77* (1957) 1094.

[30] Bezüglich Literaturangaben vgl. L. PIATTI, *Werkstoffe der chemischen Technik*, Aarau/Frankfurt am Main 1955, S. 285.

[31] H. L. SHAW, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 2084.

[32] E. SCHEIL und L. HÜTTER, *Arch. Eisenhüttenwes. 24* (1953) 237.

[33] VSM-Norm 10691, *VSM-Normenbulletin 6* (1957) 61.

[34] P. VON DER FORST, *Industrie-Anz. 78* (1956) 1407.

[35] R. J. GREENE und F. G. SEFING, *Corrosion* (Houston) *11* (1955) 315.

und einer Schutzschicht aus SiO_2 zu beruhen. Beträgt der Siliciumgehalt mehr als 14%, vermindern sich die Festigkeitseigenschaften dieses Materials. Die amerikanischen Legierungen (Duriron, Durichlor) enthalten nur 14,5% Si, während die deutschen Legierungen mit 16% Si (Antacid, Thermisilid, Siferrid) auf Kosten der mechanischen Eigenschaften eine höhere Korrosionsbeständigkeit besitzen, die auch gegen Brom genügend groß ist[36].

Diese Siliciumgußlegierungen sind selbst bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen gegen Schwefelsäure aller Konzentrationen und Temperaturen beständig, ebenso gegen Salpetersäure und organische Säuren. Die Verschleißfestigkeit des Siliciumgusses ermöglicht seine Verwendung für Pumpen zum Fördern saurer Schlämme oder auch von geschmolzenem Zinkchlorid und reinem Zinntetrachlorid.

Nicht beständig sind Eisen-Silicium-Legierungen gegen Flußsäure, geschmolzene Monochloressigsäure, Ammonfluorid, Ammoniumfluorsilikate, warme Eisen(III)- und Kupfer(II)-fluoridlösungen, heiße rauchende Schwefelsäure sowie Schwefeldioxyd und seine Lösungen. Über das Verhalten dieses Materials in verschiedenen korrodierenden Stoffen wurde berichtet[37]. Einer ausgedehnteren Verwendung dieses Werkstoffes stehen allerdings seine große Sprödigkeit und die schwierige Bearbeitbarkeit entgegen.

Das Problem, *poröse Gußstücke* genügend zu dichten, wurde verschiedentlich behandelt. So besteht die *Moguloid*-Imprägnation darin, Stücke – die nur Porositäten und Risse, nicht aber Löcher, Lunker oder Nester aufweisen – zunächst im Vakuum zu entlüften und zu trocknen und hierauf mit einer Dispersion kolloider Metallpulver in einer Wasserglaslösung zu imprägnieren[38]. Die so behandelten Werkstücke sind bis etwa 1100 °C beständig und selbst bei hohen Drucken dicht.

Auch *Polyplaste* werden für diesen Zweck manchmal gebraucht. Solche Imprägnierungen sind weitgehend chemikalienbeständig, ertragen aber meist nur Temperaturen bis zu 170 °C[39]. Nach dem *Polyplastex-Verfahren*[40] ist dabei gleichfalls das vorangehende Evakuieren bei einem absoluten Druck von nur einigen Torr wichtig. Hierauf wird ein mit Metallpulver vermischter Thermoplast unter etwa 7 atü in die Fehlstellen gedrückt. Die verwendete Dichtungsmasse erträgt im Betrieb höchstens 200 °C, da sonst der Kunststoff zu weich wird und sich schließlich zersetzt. Behandelte Stücke sind bis etwa 10 atü dicht.

Aluminium und seine Legierungen

Für Aluminium und seine Legierungen werden sich in der chemischen Industrie noch weitere Verwendungsmöglichkeiten ergeben. Zu beachten sind dabei jedoch die mechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffe, die in Tabellenform angegeben wurden[41]. Die Korrosionsbeständigkeit hängt davon ab, ob die Oxydhaut dieser Materialien gegen das betreffende Medium genügend widerstandsfähig ist. Insbesondere günstig sind dafür Böhmitschichten[42].

Böhmit, $Al_2O_3 + H_2O$, entsteht bei der Reaktion zwischen Aluminium und Wasser von mehr als 75 °C und lagert sich als Schutzschicht auf der Metalloberfläche ab. Durch kochendes destilliertes Wasser oder durch Dampf aufgebrachte Böhmitschichten von 0,2 bis 1 μ Dicke können u. a. den Korrosionsangriff durch hartes Wasser verhindern[43]. Das Wachstum der natürlichen Oxydhaut dagegen geht, zwischen 20 °C und rund 150 °C, nur bis zu einer Dicke von etwa 40 bis 80 Å.

Die Rauhigkeit der Oberfläche beeinflußt in hohem Maße die Korrosionsanfälligkeit. Ein gutes Glätten ergibt daher einen erhöhten Korrosionswiderstand[44].

Die Warmfestigkeit von Aluminium ist gering. Im Hinblick auf die künftige Verwendung des Aluminiums bei hohen Temperaturen wurden deshalb die Kriecheigenschaften von Aluminiumlegierungen studiert[45]. Dazu wurden Untersuchungsergebnisse für eine Reihe von Aluminiumlegierungen angegeben.

In neuerer Zeit wird nickelplattiertes Aluminium vermehrt angewendet. Das entfettete und mit Schwefelsäure sowie warmer Salpetersäure behandelte Metall wird dazu in eine Lösung von Natriumzinkat eingetaucht; der so erzeugte Zinküberzug wird mit Salpetersäure angeätzt und eine zweite Zinkatbehandlung angeschlossen. Die verzinkten Oberflächen werden anschließend elektrolytisch mit einer Nickelschicht überzogen[46, 47]. Nickelplattiertes Aluminium läßt sich im Gegensatz zu reinem Metall und seinen Legierungen sehr gut löten[48]. Deswegen wird nickelplattiertes Aluminium vor allem im Behälterbau angewendet.

Edelmetalle

Von den Edelmetallen wird insbesondere *Silber* im chemischen Apparatebau vielfach angewendet. Silber, mit einer Zugfestigkeit von 14 kg/mm², wird nur von Salpetersäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure angegriffen. Gegen Salzsäure ist es bei Abwesenheit von Luft beständig, ebenso auch gegen organische Säuren und gegen gelöste oder geschmolzene Alkalien. Die geringe mechanische Festigkeit dieses Werkstoffes bedingt seine vorzugsweise Anwendung als Plattierung. Das Auftragen durch Auflöten einer Silberfolie mit Silber-Zinn-Loten ist zu empfehlen. Auch können Silberrohre

[36] E. Rabald, *Werkstoffe u. Korrosion 7* (1956) 435.
[37] J. Dodd, *Corrosion Technol. 1955*, H. 2, S. 37.
[38] Metallizing Mogul Company of America; Baer Industrie Produkte AG, Bern; vgl. *Schweiz. Maschinenmarkt 1954*, H. 1, S. 89.
[39] *American Machinist 1954*, H. 1, S. 36.
[40] Polyplastex International, Inc., USA; Lizenz für Europa: Polyplastex Italiana, S.p.A., Milano.
[41] E. Moor, *Aluminium Suisse 7* (1957) 43, 150.
[42] D. Altenpohl, *Flüssiges Obst 23* (1956) H. 8, S. 9.
[43] D. Altenpohl, Korrosionstagung Köln 1957, in *Chem. Rdsch. 10* (1957) 347.
[44] R. Lattey und H. Neunzig, *Aluminium 32* (1956) 252.
[45] D. E. Thomas, *Congrès International del'Aluminium 1954*, S. 275.
[46] S. Baker, *Steel 1954*, H. 5, S. 115.
[47] R. F. Hafer, *Metal Progr. 67* (1955) H. 5, S. 93.
[48] *Amer. Machinist 1954*, H. 7, S. 154.

in Stahlrohre eingezogen werden. Halogenisierungsapparate und Destillationsanlagen werden meist mit einem galvanischen Überzug versehen[49].

Platin hat sich neben seiner Verwendung für Anoden als korrosionsbeständiger Werkstoff bei der Herstellung organischer Fluorverbindungen bewährt[50].

Nickel und Nickellegierungen

In manchen Fällen reicht die Korrosionsbeständigkeit der nichtrostenden säurebeständigen Stähle für die Anforderungen der chemischen Technik nicht mehr aus; beispielsweise, wenn es sich um die Einwirkung von Salzsäure, Chloriden oder Schwefelsäure handelt.

Seit einer Reihe von Jahren werden deshalb Nickel-Molybdän- bzw. Nickel-Molybdän-Chrom-Legierungen gebraucht, die unter dem Namen *Hastelloy* bekannt sind und nur geringe Mengen von Eisen enthalten. Diese in den USA entwickelten Legierungen werden nunmehr auch in Deutschland erzeugt und unter den Bezeichnungen *Remanit HA, HB, HC und HF* vertrieben[51]. Hastelloy wird in den Qualitäten A, B, C und D hergestellt. Die Qualitäten A und B werden für Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und organische Säuren bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln gebraucht, während Hastelloy C eine universell verwendbare Legierung für stark oxydierende Lösungen, feuchtes Chlor, Hypochlorit und ähnliche Medien ist[52]. Hastelloy D mit 8 bis 10% Silicium und 3,85 bis 4,25% Kupfer ist besonders gegen Schwefelsäure widerstandsfähig. So beträgt die Abtragung durch 50prozentige belüftete Schwefelsäure weniger als 0,5 mm/Jahr. In Großbritannien wurden die den Hastelloy-Legierungen ähnlichen *Langalloy*-Werkstoffe entwickelt. Sie enthalten (%) 56 bis 63 Nickel, teilweise 3 bis 6 Kupfer, 5 Eisen, teilweise 15 Chrom, 17 bis 30 Molybdän und teilweise 5 bis 6 Wolfram[53]. Hastelloy B und C haben sich u. a. neben Teflon als Baustoff für Brombehälter bewährt. Je niedriger der Wassergehalt des Broms ist, um so geringer ist der Angriff auf den Werkstoff[54].

Bei hohen Temperaturen werden vor allem die Nimonic-Legierungen verwendet. Die meistgebrauchten Qualitäten sind Nimonic 75 (80 Ni, 20 Cr, mit Titancarbiden verstärkt) und Nimonic DS (37 Ni, 18 Cr, 2 Si). Die Festigkeit von Nimonic 75 ist bei 1100 °C noch gut; DS kann bis 950 °C gebraucht werden[55]. Nimonic 80 ist eine verbesserte Legierung und enthält geringe Zusätze von Titan und Aluminium. Nimonic 90 läßt sich wegen seines Gehaltes an Kobalt bei hohen Temperaturen stärker belasten. Das später entwickelte Nimonic 95 zeigt bei gleicher Beanspruchung ein sehr günstiges Kriechverhalten. Die Eigenschaften der Nimonic-Legierungen wurden verschiedentlich tabellarisch zusammengefaßt[56].

Bei der Herstellung von Fluor- bzw. Chlorverbindungen werden Rein-Nickel und Hastelloy mit Erfolg verwendet[57]. Bei der Erdölveredlung hat sich Monelmetall sehr gut bewährt, vor allem, wenn aus Chlorderivaten HCl-Gas abgespalten wird[58].

Als Ersatz für Silber wurden mit Monelauskleidungen im Säurebau gute Erfahrungen gemacht.

Die Schweißverbindungen von Nickel und Monel haben die gleichen Eigenschaften wie der Grundwerkstoff; das gleiche gilt für Nimonic. Allerdings ist bei Nimonic eine nachfolgende Wärmebehandlung erforderlich[59].

Sinterwerkstoffe

Eine ständig an Bedeutung gewinnende Gruppe von Werkstoffen sind Produkte, die durch *Sintern* von Metallpulvern oder pulverförmigen Gemischen aus feuerfesten Oxyden bzw. Carbiden und/oder hitzebeständigen Metallen erhalten werden. Dieses Sintern bietet gegenüber der Verarbeitung im Schmelzfluß verschiedene Vorteile. Zunächst ist es dabei möglich, Stoffe zu verarbeiten, die entweder hochschmelzend oder sogar praktisch unschmelzbar sind. Tantal z. B., mit einem Schmelzpunkt von etwa 3000 °C, kann nur nach der Methode der Pulvermetallurgie in die gewünschte Form gebracht werden. Das gleiche gilt aber auch für die sehr hoch schmelzenden Carbide. Dann ist ferner zu bedenken, daß im Schmelzfluß erzeugte Legierungen durch Zusatz einer Komponente in *einer* ihrer Eigenschaften nicht willkürlich geändert werden können, ohne *alle* anderen gleichzeitig mitzuverändern. Es ist möglich, die bestehenden Grenzen auf diesem Gebiet durch *Mischungen* wesentlich zu erweitern, bei denen die Komponenten gesintert und nicht legiert sind[60]. Ganz besonders gilt dies aber für Gemische aus Metallen und Metallverbindungen.

Durch Erhitzen eines Gemisches von Metallpulvern, das meist vorgepreßt ist, auf die stets *unterhalb* der Schmelztemperatur liegende Sintertemperatur tritt ein Zusammenbacken und schließlich ein Umkristallisieren der Körner zu einem kompakten Metall ein, das auch an den ursprünglichen Berührungsflächen der Körner eine ausreichende Festigkeit besitzt. Durch genügendes Pressen ist eine Kaltsinterung erreichbar. Beim Sintern verlaufen an den Berührungsflächen der Kristalle des Pulvergemisches Diffusionsvorgänge, also Platzwechsel von Atomen, ein Zusammenkleben der Pulverteilchen und schließlich auch eine Rekristallisation der von der Herstellung her meist mechanisch verformten Körner. Ein Vorpressen des Pulvers erniedrigt die zu diesen Vorgängen notwendige Temperatur. Während die aus der

[49] I. M. Pirie, *Corrosion Technol. 4* (1957) H. 2, S. 45.
[50] I. M. Pirie, *Chem. Proc. Eng. 38* (1957) H. 1, S. 11, 18.
[51] Deutsche Edelstahlwerke, Krefeld, Prospekt *Unsere neuen Remanit-Legierungen.*
[52] F. Pölzguter, *Werkstoffe u. Korrosion 6* (1955) 375.
[53] *Chem. Proc. Eng. 38* (1957) 95.
[54] M. Chatelard, *Rev. Nickel 19* (1953) 1, S. 19.
[55] *Wiggin Nickel-Rdsch. 1957*, H. 7, S. 2.
[56] Henry Wiggin Cy. Ltd., *The Nimonic Alloys*, Birmingham 1956; vgl. auch *Motortechn. Z. 16* (1955) 107.
[57] H. O. Tepple und R. M. Fuller, *Ind. Eng. Chem. 48* (1956) 1971.
[58] *Wiggin Nickel-Rdsch. 1956*, H. 6, S. 10.
[59] *Nickel-Ber. 13* (1955) 182.
[60] K. Torkar, *Chem.-Ing.-Techn. 25* (1953) 308.

Schmelze erstarrten Werkstoffe an den Korngrenzen schwache Stellen aufweisen, erfolgt die Verbindung der Pulverteilchen gerade dort mit hinreichender Festigkeit[61]. Oxydhäute auf der Pulveroberfläche stören das Sintern nicht immer; dies zeigt das Beispiel des gesinterten Aluminiumpulvers mit hoher mechanischer Festigkeit. Ein solches Produkt, wie SAP (Sinter-Aluminium-Pulver)[62], hat daher auch in der chemischen Technik Eingang gefunden. Sehr vereinfacht kann man sich den metallischen Zusammenhang der Aluminiumkristallite so vorstellen[63], daß durch den Preß- und Sintervorgang die ursprüngliche, die Pulverteilchen umhüllende Oxydschicht an verschiedenen Stellen durchbrochen wurde, so daß beim Sintern eine metallische Bindung von Metall zu Metall auftreten konnte. Im fertiggesinterten SAP liegt dann eine aus Aluminiumkristalliten bestehende Grundmasse vor, in welcher runde oder gestreckte Aluminiumoxydteilchen feindispers eingelagert sind.

Die hohe Festigkeit eines solchen Werkstoffes läßt sich auf die Kleinheit der Teilchen zurückführen, die eine Verminderung der Gleitung bewirkt. Ihre Oxydhülle verhindert ein Kornwachstum und eine Rekristallisation. Deshalb bleibt beim SAP die Zugfestigkeit vor und nach einem Erwärmen gleich groß, während sie bei vergüteten Aluminiumlegierungen nach einer solchen Behandlung auf den Wert der unvergüteten Legierung absinkt[64]. Während die beste Aluminiumlegierung bei 425 °C eine Zugfestigkeit von nur noch 1 bis 2 kg/mm² aufweist, erreicht bei der gleichen Temperatur ein Werkstoff aus Sinter-Aluminium-Pulver mit 16% Sauerstoff und 84% Aluminium den Wert von 20 kg/mm² [65].

Eine wichtige Gruppe solcher Sinterwerkstoffe sind die *Cermets*. Ihr angelsächsischer Name leitet sich von *cer*amics und *met*als ab. Sie sind aus einer oder mehreren metallischen und einer oder mehreren keramischen bzw. nichtmetallischen Komponenten aufgebaut. Eine Reihe von Metallen wird dazu gebraucht[61], und als nichtmetallische Komponenten dienen Oxyde, Carbide, Boride, Silizide und Nitride. Solche Mischwerkstoffe vereinen die Vorteile nichtmetallischer und metallischer Materialien. Anfänglich insbesondere für Strahltriebwerke verwendet, finden solche Werkstoffe auch in der chemischen Technik mehr und mehr Eingang. Für Temperaturen oberhalb 870 °C sind warmfeste Stähle nicht mehr verwendbar, und die Anwendung hochschmelzender Metalle stößt wegen des hohen spezifischen Gewichtes sowie der Oxydationsempfindlichkeit auf Schwierigkeiten. Sinterwerkstoffe aus feuerfesten Metallcarbiden oder -oxyden und Metallbindemitteln sind hochwärmebeständig und nicht so schlagempfindlich wie rein keramische Werkstoffe[66]. Ein charakteristisches Merkmal aller bisher entwickelten Cermets ist jedoch ihre außerordentliche Sprödigkeit[63]. Von hochwarmfesten Werkstoffen erwartet man genügende Beständigkeit gegen Glühoxydation, ausreichende statische Festigkeit in der Kälte und Wärme, günstiges Kriechverhalten, befriedigende Schlagfestigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit[67]. Beispielsweise hat ein Werkstoff mit 35 bis 75% Titancarbid, 39 bis 15% Nickel, 13 bis 5% Kobalt und 13 bis 5% Chrom in der Kälte eine Zugfestigkeit von rund 90 kg/mm², bei 800 °C etwa 45 bis 65 kg/mm² und bei 1000 °C etwa 20 bis 35 kg/mm². Ein solches Material ist kriechfest und soll elastischer als warmfeste Stähle sein[68].

Das *Chromcarbid-Nickel-Hartmetall CR* mit 12% Nikkel weist eine gute Korrosionsbeständigkeit und einen relativ hohen Wärmedehnungskoeffizienten auf. Deshalb ist es vor allem zum Auflöten und Aufschweißen auf Stahl geeignet[69]. Für warmfeste Teile eignet sich ferner Siliciumcarbid mit einem Gehalt an SiC von 95%. Es ist außerordentlich dicht, hat eine hohe Wärmeleitfähigkeit, einen geringen Wärmedehnungskoeffizienten, ist auch bei hohen Temperaturen sehr fest und beständig gegen Oxydation sowie gegen die Einwirkung vieler Chemikalien[70].

Wenn an die Schlagfestigkeit keine hohen Ansprüche gestellt werden, verdienen *Metallboride* Beachtung als warmfeste Werkstoffe. Zirkonborid mit einem Schmelzpunkt von 3000 °C ist gegen geschmolzene Metalle sehr beständig[71]. Ein interessanter neuer Werkstoff ist ferner das gesinterte *Bornitrid*. Dieses Material sublimiert oberhalb 3000 °C, ohne zu schmelzen. Für technische Zwecke ist es deshalb bis rund 1600 °C verwendbar. Daraus angefertigte Teile sind bis 350 °C fester als alle anderen Sinterwerkstoffe; sie sind beständig gegen viele Chemikalien. Bornitrid wurde bisher für Teile von Pumpen zum Fördern von Schmelzen und auch für Hochtemperaturteile angewendet[72].

Bei einer neuen Sintertechnik geht man anstatt von Metallpulvern von feinsten *Metallfasern* aus, die aus Drähten geschabt werden. Die kurzen Fasern werden zu einem Brei angerührt, den man auf ein flüssigkeitsdurchlässiges Modell aufträgt. Die Flüssigkeit wird abgesaugt und der erhaltene Metallfilz gesintert. So angefertigte Sinterteile sind fester als solche aus Pulver[73].

Siliciumcarbid wird in der chemischen Technik vielfach verwendet, und zwar zum Auskleiden von Kühlern und Wäschern, für Brenndüsen zum Verfeuern von

[61] F. Skaupy, *Metallkeramik*, Weinheim 1949. F. Benesovsky, *Pulvermetallurgie*, Wien 1953. L. Piatti, *Werkstoffe der chemischen Technik*, Aarau/Frankfurt am Main 1955, S. 55, 63.
[62] R. Irmann, *Aluminium Suisse 4* (1954) 24.
[63] E. M. Onitsch-Modl, *Schweiz. Arch. 23* (1957) 209.
[64] R. Irmann, *Schweiz. Arch. 20* (1954) 327.
[65] B. Lunn, *Z. Metallkde. 45* (1954) 92.
[66] R. Steinitz, *Jet Propulsion 25* (1955) 326.
[67] R. Meyer, *Métaux 31* (1956) 219.
[68] R. Kieffer und Mitarbeiter, *Métaux 31* (1956) 233.
[69] J. Hinnüber und O. Rüdiger, *Arch. Eisenhüttenwes. 24* (1953) 265.
[70] K. M. Taylor, *Materials & Methods 44* (1956) H. 4, S. 92.
[71] A. Blum und W. Ivanick, *Powder Met. Bull. 7* (1956) 75.
[72] K. M. Taylor, *Ind. Eng. Chem. 47* (1955) 2506; *Materials & Methods 43* (1956) H. 1, S. 88.
[73] A. G. Metcalfe und C. H. Sump, *Materials & Methods 42* (1955) H. 5, S. 96.

Säureschlamm, für Pumpenteile, Rührer und Mischer, für Diffusoren zum Einleiten heißer Gase und Flüssigkeiten und schließlich auch zum Innenschutz von Zyklonen[74].

Warmfeste Werkstoffe

Einrichtungen der chemischen Technik werden vielfach bei hoher Temperatur mechanisch stark beansprucht. Insbesondere gilt dies für Apparaturen, in denen Hochdruckreaktionen durchgeführt werden. Zu ihrem Bau sind warmfeste Werkstoffe erforderlich. Allerdings geht der Antrieb zur Entwicklung solcher Materialien von der Flugzeugindustrie aus; die dabei erhaltenen Ergebnisse kommen jedoch zugleich der chemischen Technik zugute.

In diesem Zusammenhange wurde über das Verhalten von Nimonic, ferner über Legierungen aus Chrom und Nickel bzw. aus Molybdän, Nickel, Chrom, Wolfram und Titan berichtet[75, 76, 77].

In naher Zukunft dürften für die Hochtemperaturtechnik die Cermets einige Bedeutung erlangen. Dazu gehört u. a. das feuerfeste *Chromal*, ein Produkt aus Tonerde, Chromtrioxyd und einem zwischen 30 und 70% schwankenden Anteil an Chrommetall[78].

Empfohlen wurde für den chemischen Apparatebau ein Stahl für hochwarmfeste Schrauben mit 5% Chrom[79]. Er hat bei Zimmertemperatur eine Festigkeit von etwa 155 kg/mm² und bei 480 °C eine solche von etwa 120 kg/mm². Die entsprechenden Streckgrenzenwerte betragen etwa 130 kg/mm² bzw. 100 kg/mm². Die Dauerfestigkeit bei 8 Millionen Lastwechsel beläuft sich auf 56 kg/mm². Zum Erhöhen der Korrosionsfestigkeit erhalten die Schrauben einen Nickel-Cadmium-Diffusionsüberzug.

Über das bei höheren Arbeitstemperaturen auftretende Fließen und Kriechen metallischer Werkstoffe wurde verschiedentlich zusammenfassend berichtet. Es seien davon nur einige besonders bemerkenswerte Veröffentlichungen hervorgehoben[80]. Die bisherigen Ergebnisse in Deutschland durchgeführter Gemeinschaftsuntersuchungen über das Verhalten warmfester Stähle im Langzeitstandversuch bei 500 bis 700 °C sind der Gegenstand ausführlicher Berichte[81].

Neuere Metalle

Die Forderung nach korrosionsfesten, hochtemperaturbeständigen Metallen und die Fortschritte im Bau von Kernreaktoren haben die Entwicklung auf dem Gebiete der hochschmelzenden Übergangselemente stark beschleunigt[82]. Dies zeigt auch die einschlägige Buchliteratur[83].

Die vorzüglichen Eigenschaften des *Titans* werden durch Verunreinigung stark vermindert. So führt Aufnahme von Wasserstoff beim Beizen in Salpetersäure-Flußsäure-Gemischen zu Versprödung und Brüchigkeit[84], während Gehalte an Stickstoff und Sauerstoff die Härte steigern. Die Wasserstoffsprödigkeit kann auf zwei Wirkungen beruhen: Die Versprödung bei raschem Spannungsanstieg durch Bildung von Hydriden im Reintitan sowie in seinen Legierungen und die Versprödung bei langsamem Spannungsanstieg, deren Ursachen noch nicht klar sind[85]. Durch Anlassen im Vakuumofen bei 700 bis 1000 °C kann der Gehalt an Wasserstoff verringert und damit die Dehnung erhöht werden. Für reines Titan liegen die Dehnungswerte zwischen 4 und 28%. Seine Zugfestigkeit beträgt 57 bis 88 kg/mm². Eine Titanlegierung mit 6% Aluminium und 4% Vanadium weist, je nach der Wärmebehandlung, eine Zugfestigkeit von 72 bis 98 kg/mm² auf[86]. Diese Legierung ist hochwärmebeständig, gut schweißbar und bis zu einem Wasserstoffgehalt von 0,5% unempfindlich gegen Wasserstoffbrüchigkeit. Andere Legierungen enthalten (%) 3,5 Cr, 1,5 Fe, 7 Mn bzw. 4 Mn und 4 Al[87].

Titan und seine Legierungen sind in Lösungen von Eisenchlorid bzw. Natriumhypochlorit nicht auf Spannungskorrosion anfällig. Diese Werkstoffe sind aber gegen Flußsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure nicht beständig, doch kann die Wirkung dieser Medien durch Eisen(III)- und Kupfer(II)-ionen vermindert werden[87, 88].

Metalle sowie keramische Gegenstände können nach einem neuen Diffusionsverfahren mit einer Titanschicht überzogen werden[89]. Dazu wird der zu behandelnde Körper in geschmolzenes Kochsalz getaucht, das eine Dispersion von metallischem Titan enthält.

Titan und seine Legierungen neigen beim Gleiten auf anderen Metallen stark zum Fressen. Durch Anodisieren oder durch Behandeln in einem Tauchbad aus Trinatriumphosphat, Borax oder Calciumfluorid kann ein festhaftender, kristalliner Überzug erzeugt werden, der das Schmiermittel festhält und den Verschleiß vermindert[90].

Seines hohen Preises wegen findet Titan im chemischen Apparatebau nur in Sonderfällen Anwendung, so z. B. für Kondensatorrohre für Salpetersäure unter Druck, für Pumpenlaufräder zum Fördern salzsäure-

[74] H. L. Read und Mitarbeiter, *Ind. Eng. Chem. 47* (1955) 2513.
[75] W. Betteridge und A. W. Franklin, *Rev. Métallurgie 53* (1956) 271.
[76] *Génie Civil 133* (1956) H. 3, S. 53.
[77] H. E. Gresham, *Engineering 182* (1956) 818.
[78] A. Hivert und S. Tacvorian, *Rev. Métallurgie 54* (1957) 57.
[79] *Iron Age 179* (1957) H. 20, S. 110.
[80] W. Späth, *Fließen und Kriechen der Metalle*, Berlin 1955. W. Felix, *Techn. Rdsch. 49* (1957) Nr. 25, S. 1. W. Stauffer und A. Keller, *Schweiz. Arch. 22* (1956) 319, 389, *23* (1957) 43.
[81] *Arch. Eisenhüttenwes. 28* (1957) 245–344.
[82] W. J. Kroll, *Metal Ind. 87* (1955) 147.
[83] A. D. McQuillan und M. K. McQuillan, *Titanium*, London 1956. St. Abkowitz, J. J. Burke und R. H. Hiltz jr., *Titanium in Industry*, New York 1955. W. Espe, *Zirkonium*, Füssen (Bayern) 1953; *Zirconium, Technology and Economics*, New York 1956.
[84] F. Benesovsky und K. Sedlatschek, *Chem.-Ing.-Techn. 26* (1954) 538.
[85] N. P. Inglis, *Metal Ind. 90* (1957) 205.
[86] *Materials & Methods 42* (1955) H. 2, S. 90.
[87] C. Anderson, *Valve World 1956*, H. 4, S. 116.
[88] R. L. Carmichael, *Batelle Techn. Rev. 5* (1956) H. 12, S. 9.
[89] M. E. Straumanis und A. W. Schlechten, *Metall 1956*, 901.
[90] P. B. Miller, *Metal Progr. 69* (1956) H. 5, S. 61.

haltiger Flüssigkeiten, für Düsen und Ventile in Berührung mit Chlordioxyd. Ein Druckreduzierventil aus Titan mit einem Anfangsdruck von 210 atü bewährte sich für korrosive Flüssigkeiten gut, während ein gleiches Stück aus Sonderstahl nach 70 Stunden unbrauchbar wurde. Eine Dampfstrahlpumpe für Hochdruckdampf mit beigemischtem HCl ist seit mehr als zwei Jahren in Betrieb, während die gleiche Vorrichtung aus Gußeisen nach drei Monaten ausgewechselt werden mußte[91].

Die stets gemeinsam vorkommenden Metalle *Tantal* und *Niob* dürften in nächster Zeit größere Bedeutung erlangen. In der Schweiz beabsichtigt die *CibaAG*, Basel, ihre Produktion aufzunehmen[92].

Niob hat bei höheren Temperaturen eine gute Oxydationsbeständigkeit und günstige mechanische Festigkeitseigenschaften, deren Werte aber geringer sind als die warmfester Stähle. Das Metall ist duktil, und für eine gute Bearbeitbarkeit muß sein Sauerstoffgehalt unter 0,03% liegen. Niob reagiert schon bei 200°C mit Sauerstoff, doch ist diese Reaktion erst bei Rotglut rasch[93]. Jedenfalls ist das Metall bei 350°C oxydationsbeständiger als Titan, Zirkonium und Tantal. Niob ist gegen geschmolzenes Natrium und Wismut und gegen Säuren, mit Ausnahme von Salzsäure und Schwefelsäure, beständig[94]. Des hohen Preises wegen ist die Anwendung von Niob im Apparatebau beschränkt. Als Platinersatz eignet es sich dagegen auch für Laboratoriumsgeräte. In der Kunstfaserindustrie werden Spinndüsen aus Tantal gebraucht[84].

Seiner niedrigen Neutronenabsorption wegen gebraucht man *Zirkonium* vorwiegend beim Bau von Kernreaktoren. Seine Säurebeständigkeit macht es aber auch zu einem Werkstoff der chemischen Technik. Das Metall ist gegen alle Mineralsäuren sowie gegen anorganische Halogenide beständig. Ausnahmen bilden Eisen- und Kupferfluorid. Chlorwasser und rauchende Salpetersäure greifen es an. Über die Chemikalienbeständigkeit von Zirkonium wurde ausführlich berichtet[95].

Hafnium ist weniger korrosionsbeständig als Zirkonium, bildet aber gleichfalls an der Luft einen beständigen Oxydfilm[96]. Es wird bis jetzt nur als Oxyd, mit einem Schmelzpunkt von 2780°C, für metallurgische Tiegel verwendet.

Durch die Entwicklung des Lichtbogengusses konnte *Molybdän* mit geringem Gasgehalt hergestellt werden[97]. Das Metall besitzt gute Eigenschaften bei hohen Temperaturen. Beim Erhitzen an der Luft auf etwa 400°C bildet sich aber ein flüchtiges Oxyd[84]. Von oxydierenden Säuren und Salzen wird es angegriffen. Molybdän-Wolfram-Legierungen mit etwa 10% W sind gegen Metallschmelzen äußerst beständig.

[91] G.T. Fraser, *Materials & Methods 43* (1956) H. 5, S. 112.
[92] *Chem.-Ing.-Techn. 29* (1957) 363.
[93] F.G. Cox, *Welding Metal Fabricat. 24* (1956) H. 10, S. 352.
[94] G.L. Miller, *Materials & Methods 45* (1957) H. 5, S. 131.
[95] W. Köhler, *Werkstoffe u. Korrosion 6* (1955) 329.
[96] H.O. Nicolaus, *Techn. Rdsch. 47* (1955) Nr. 32, S. 1.
[97] *Iron Age 176* (1955) H. 5, S. 79.

Als Ersatz für Platinelektroden wird *Rhenium* verwendet, ebenso zur Herstellung galvanischer Überzüge und Spiegel. Wegen der Bildung des bei 567°C flüchtigen Rheniumheptoxydes ist das Metall warmbrüchig. Seine Legierungen sind hart, aber nicht spröd, sowie chemisch und thermisch stabil[98].

Zum größten Teil stammen diese neueren Metalle aus den USA. Titan- und Zirkoniumhalbzeug wird in Europa vom *Metallwerk Plansee*, Reutte/Tirol, hergestellt. Wie bereits erwähnt[92], entschloß sich die *Ciba AG*, Basel, metallchemische Arbeiten aufzunehmen und sich bei günstiger Entwicklung in den Markt der hochwertigen Werkstoffe einzuschalten, da die Verfahren zur Darstellung dieser Metalle den chemischen Arbeitsmethoden verwandter sind als der Metallurgie.

Oberflächenbehandlung

Im Laufe der vergangenen Jahre wurden gute Erfahrungen mit der *Sulfinusierung* gemacht. Das Verfahren eignet sich zur Oberflächenbehandlung von aufeinandergleitenden Stahl- oder Eisenflächen. Dazu wird das Werkstück in ein Salzbad bei 570°C getaucht, das neben Neutralsalzen und Alkalicyaniden unvollständig oxydierten Schwefel enthält. Je nach der Behandlungsdauer diffundiert Schwefel verschieden tief in das Eisen. Es werden dabei auch geringe Mengen von C und N in die Metalloberfläche aufgenommen. Das Verfahren bewirkt eine bedeutende Verbesserung der Reibungsverhältnisse, ohne daß eine mechanische Vorbehandlung erforderlich ist, um geometrische Gleichmäßigkeit der tragenden Flächen zu erreichen. Die erzeugte Schicht selbst hat gewisse Schmiereigenschaften, vermag darüber hinaus aber noch Schmiermittel zu binden[99, 100].

Das Kaltziehen von Rohren wird durch Aufbringen von *Zinkphosphatüberzügen* erleichtert. Auch bei der Kaltverformung von Nieten, Schrauben und Muttern hat sich das Phosphatieren bewährt[101]. Diese Behandlung erleichtert die Verformung der Werkstücke und verlängert die Standzeit der Werkzeuge.

Emaille, Glas und Steinzeug

Die Forschung auf dem Gebiete der Emaillen versucht vor allem, hochtemperatur- und säurebeständige Überzüge sowie geeignete Verfahren zur Emaillierung von Leichtmetallen zu finden.

Warmfeste Emaillen enthalten neben B_2O_3 und geringen Mengen von Alkalioxyden zur Hauptsache SiO_2 und andere feuerfeste Oxyde mit hoher Ausdehnung. Borfreie Emaillen mit niedrigem Absorptionskoeffizienten werden in Kernreaktoren verwendet[102].

[98] T. Koeppel, *Chem. Rdsch. 10* (1957) 333.
[99] Y. de Villemeur, *6. Internationaler Kongreß der Eisen und Metall verarbeitenden Industrien*, Paris 1956, A 2/10; *Métaux 32* (1957) 249.
[100] G.B. Troup, *Materials & Methods 44* (1956) H. 3, S. 110.
[101] J.H. Geyer und H. Gehmann, *Wire & Wire Products 30* (1955) 1490, 1528.
[102] H. Betzer, *Silikattechnik 8* (1957) 20.

Zu einer hochsäurefesten Emaillierung wird auf den Grundwerkstoff eine dünne Schicht eines Metalles aufgespritzt, die nicht mehr rein metallischen Charakters, sondern z. T. oxydkeramischer Natur ist; die Haftfestigkeit der Emaille wird dadurch verbessert[103]. Haarrisse in der Emaille können an Schweißstellen auftreten. Durch unterschiedliche Blechdicke bewirkte Spannungen rufen solche Risse hervor. Quarzreiche Emaillen sind dabei weniger anfällig[104].

Die Schwierigkeit bei der Emaillierung von *Leichtmetallen* liegt darin, einen Überzug mit genügend tiefer Einbrenntemperatur und ausreichender Wärmeausdehnung zu finden. Da die Verwendung der bekannten Bleiemaillen aus hygienischen Gründen oft unzulässig ist, wurden eutektische Gemische auf Lithiumoxydbasis entwickelt[105, 106]. Vorherige Verkupferung oder das Erzeugen von Chrom-Aluminium-Oxydschichten ist zu empfehlen. Die Dicke der Überzüge liegt zwischen 0,03 und 0,06 mm. Da diese Überzüge gegen Temperaturwechsel und mechanische Beanspruchung sehr widerstandsfähig sind, lassen sich emaillierte Aluminiumteile fräsen, bohren, schneiden und auf der Rückseite schweißen.

Über Einteilung, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen *Glassorten* wurde ausführlich berichtet[107].

In der Mineralwasserindustrie werden Pumpen aus *Porzellan* mit Erfolg verwendet[108]. Für Säurepumpen hat sich *Steatit* bewährt, der doppelt so hohe Festigkeitswerte besitzt wie Porzellan[109].

Graphit und Kohle

Die schon seit Jahrzehnten für Elektroden gebrauchten Materialien *Hartbrandkohle* und *Elektrographit* werden zunehmend im chemischen Apparatebau verwendet. Graphit und Hartbrandkohle sind gegen oxydierende Einflüsse bis etwa 500 °C beständig[110], während bei imprägnierten Kohlen die Haltbarkeit vom dazu benutzten Kunststoff abhängt. Meist liegt die Gebrauchstemperatur dann bei höchstens etwa 160 °C. Bei Wärmeaustauschern können aber wegen der guten Wärmeleitfähigkeit des Graphits Gase und Flüssigkeiten von bedeutend höherer Temperatur gekühlt werden. Hartbrandkohle bzw. Elektrographit werden als *Durabon* bzw. *Diabon* vertrieben[111]. Imprägniertes Diabon ist mit einem korrosionsbeständigen Kunstharz getränkt und ist deshalb gas- und flüssigkeitsdicht[112]. Das gleiche gilt für das imprägnierte Durabon. Durabon eignet sich wegen seiner relativ großen Härte und guten Temperaturwechselbeständigkeit für Apparate und Pumpen, während Diabon dort zweckmäßig ist, wo es auf gute Wärmeübertragung ankommt, also für Kühler und Wärmeaustauscher. Diabon wird beispielsweise zum Kühlen von Chlorwasser, Mineralsäuren und Beizlösungen verwendet. Von reinem Fluor wird Graphit angegriffen[113]. Bei der elektrolytischen Darstellung von Fluor zerfällt er unter Quellung[114]. Günstiger verhält sich amorpher Kohlenstoff, der selbst bei 100 °C gegen Fluor beständig ist.

Ein härtbares Phenol-Formaldehyd-Harz mit Graphit oder Kohle als Füllstoff ist unter dem Namen *Bascodur* im Handel[115]. In seinen mechanischen Eigenschaften ist Bascodur mit Graphit und Steinzeug vergleichbar. Der Werkstoff ist gegen Säuren, Alkalien und Lösungsmittel beständig, nicht jedoch gegen Phenole, Chromsäure, Salpetersäure, Hypochlorite und Halogene[116]. Kolbenringe und Kolbenüberzüge aus Bascodur haben sich bei HCl-Kompressoren bewährt[117].

Zum Imprägnieren von Graphit und Kohle können außer Kunststoffen auch Metalle, geschmolzene Oxyde und Salze gebraucht werden[118]. Darüber liegen jedoch bisher noch wenig Erfahrungen vor.

Organische Werkstoffe

Organische Werkstoffe, wie *Kautschukderivate* und *Polyplaste*, haben gegenüber Metallen im chemischen Apparatebau den Vorteil artspezifischer, nicht von der Oberflächenbeschaffenheit abhängiger Eigenschaften. Trotz vieler neuer organischer Kunststoffe konnten die Derivate von Naturkautschuk ihre Stellung behaupten. Gute Eigenschaften der mechanischen Festigkeit, wie der Kerbschlagzähigkeit, und seine Chemikalienbeständigkeit machen *Ebonit* als Werkstoff für Pumpen, Rohrleitungen und Absperrorgane geeignet[119]. Aufvulkanisierte Ebonitüberzüge haften gut auf Metallen und sind gegen die meisten Chemikalien bis etwa 70 °C beständig[120].

Große Fortschritte wurden jedoch auf dem Gebiete der organischen Kunststoffe gemacht. *Polyäthylen* wird wohl schon seit 1939 großtechnisch erzeugt. Damals wurde aber bei einem Druck von etwa 2000 atü und bei etwa 200 °C gearbeitet. Innerhalb der letzten Jahre ist es schon an mehreren Stellen gelungen, das Problem der Polymerisation von Äthylen bei Normaldruck oder bei geringen Drucken zu lösen[121]. Große Bedeutung hat dabei das nach K. Ziegler (Max-Planck-Institut für Koh-

[103] D.B.Pat. 957537, Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein (7. Februar 1957).
[104] *Glas-Email-Keramo-Techn. 6* (1955) 277.
[105] L. Vielhaber, *Werkstoffe u. Korrosion 7* (1956) 125.
[106] P. A. Huppert, *Ceramic Ind. 66* (1956) 72.
[107] M. W. Riley, *Materials & Methods 44* (1956) H. 5, S. 139.
[108] H. Winkelmann, *Mineralwasser-Ztg. 8* (1955) 404.
[109] H. Anders, *Beiztechn. 4* (1955) 101.
[110] R. Wiener, *Chem.-Ztg. 79* (1955) 41.
[111] Siemens-Plania-Chemische Fabrik Griesheim, Meitingen/Augsburg; vgl. auch die Broschüre dieser Firma *Diabon und Durabon für den Einbau von Apparaten in der Chemischen Industrie.*
[112] H. Bayer, *Chem.-Ztg. 77* (1953) 137.
[113] Bezüglich der Struktur von Graphit vgl. A. Kochanowska, *Acta Techn. Acad. Scient. Hungaricae 12* (1955) 421.
[114] E. Lingnau, *Werkstoffe u. Korrosion 7* (1956) 634.
[115] Badische Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein; vgl. auch *Chem.-Ing.-Techn. 26* (1954) 555.
[116] W. Kunzer und K. Vogel, *Plastverarbeiter 6* (1955) 458.
[117] K. Vogel, *Chem.-Ing.-Techn. 28* (1956) 260.
[118] F. Aldebert, *Chem.-Ztg. 80* (1956) 704.
[119] *Chem. & Proc. Eng. 38* (1957) H. 4, S. 133.
[120] P. Bourgois, *Corrosion & Anticorrosion 4* (1956) 97.
[121] A. Sieglitz, *Techn.-wetensch. Tijdschr. 26* (1957) 229.

lenforschung, Mülheim/Ruhr) benannte ZIEGLER-*Polyäthylen* erlangt[122]. Man verwendet zu seiner Darstellung aluminium-organische Verbindungen, z. B. Aluminiumtriäthyl, als Katalysatoren, die durch Titantetrafluorid als Co-Katalysator ihre spezifische Wirksamkeit gewinnen[123]. Das ZIEGLER-Produkt ist in Deutschland u. a. als *Hostalen*[124] im Handel. Auch die *Phillips Petroleum Co.* und die *Standard Oil Co. of Indiana* haben eigene Arbeitsweisen zur Erzeugung von Niederdruckpolyäthylen ausgearbeitet[121].

Niederdruckpolyäthylen hat wegen seines regelmäßigen Aufbaues einen höheren Erweichungspunkt als das unter Hochdruck hergestellte; er liegt bei 130 °C. Bei 80 °C beträgt seine Reißfestigkeit mehr als 100 kg/cm² und seine Reißdehnung etwa 1500 %.

Auch durch energiereiche Bestrahlung kann Polyäthylen auf physikalischem Weg vergütet werden[125]. Unter Abspaltung von Wasserstoff erfolgt eine Vernetzung, die die Erweichungstemperatur erhöht; Dehnung und Zugfestigkeit werden gleichfalls verbessert.

Über die Herstellung von Polyäthylen, seine Eigenschaften und Anwendungen wurde ausführlich berichtet[126].

Ein chlorsulfoniertes Polyäthylen ist der neue Kunststoff *Hypalon*. Das kautschukähnliche, elastische und hitzebeständige Material ist vulkanisierbar[127]. Hypalon ist auch in der Schweiz erhältlich[128].

Polypropylen wird als neuer italienischer Kunststoff von der Firma Montecatini unter dem Namen *Moplen* vertrieben. Es hat ein spezifisches Gewicht von nur 0,9 und läßt sich gut verformen. Es ist sehr reißfest und hat eine gute elektrische Isolierfähigkeit[129].

Auch Mischpolymerisate wurden weiterentwickelt. So stellt man in den USA dimensionsstabile, schlagfeste Mischpolymerisate aus Silikonen mit Vinylpolymeren, Polyäthern oder Äthylenpolymeren her. Solche Kunststoffe sind zäh und wärmebeständig[130]. Ein Kunststoff auf der Grundlage eines Butadien-Styrol- und Acrylnitril-Mischpolymerisates ist *Novodur*[131]. Dieses Produkt hat eine bessere Dehnung und Kerbschlagzähigkeit als Polystyrol. Das Verhalten bei tiefen Temperaturen ist günstig. Gegen starke Säuren und Lösungsmittel ist Novodur nicht beständig.

Kältefeste *Mischpolyamide* erhält man durch Kondensation polyamidbildender Diamine oder Dicarbonsäuren mit ε-Caprolactam mit geringen Mengen von Capryllactam[132].

Das aus Ricinusöl hergestellte französische Superpolyamid *Rilsan* hat weitere Verbreitung gefunden[133].

Die Bezeichnung *Nylon* ist jetzt wegen des amerikanischen Antitrustgesetzes für Polyamide frei. Die Firma *Dupont de Nemours* nennt daher jetzt ihre Nylongarne *Tynex*[134]. Solche Polyamide haben eine sehr gute Verschleißfestigkeit und sind unempfindlich gegen Alkalien, organische Säuren und verschiedene Lösungsmittel, sind aber für starke Mineralsäuren und Oxydationsmittel nicht zu empfehlen.

Eine Sonderstellung unter den Thermoplasten nehmen die fluorhaltigen Polymerisate ein, wenn ihr Fluoranteil hoch ist[121]. Es sind dies insbesondere *Teflon* und das Polytrifluorchloräthylen, das u. a. als *Hostaflon*[124] im Handel ist. Die hohe Chemikalienbeständigkeit dieser Produkte, selbst gegen Königswasser, ermöglicht ihre weitgehende Verwendung. Vor ihrem Einsatz empfiehlt sich die Durchsicht entsprechender Tabellen[121].

Polytrifluorchloräthylen ist wegen des kleinen Temperaturintervalls zwischen dem zähflüssigen Zustand und dem Beginn der Zersetzung schwierig zu verarbeiten. Bildung von Blasen im Werkstoff können nur durch genaues Einhalten der Verarbeitungstemperatur vermieden werden. Durch Zusatz von zwei- oder dreiwertigen Phenolen bei der Polymerisation werden das Polytrifluorchloräthylen und seine Mischpolymerisate stabilisiert[135].

Weite Verbreitung haben auch Stoffe zur thermischen Isolierung auf Kunststoffbasis gefunden. So ist *Styropor* ein in körniger Form geliefertes, durch Erhitzen aufschäumbares Polyäthylen[136]. Auch Phenolschaumstoffe (Toporit), Harnstoff-Formaldehyd-Schaumstoffe sowie Moltopren- und Polystyrol-Schaumstoffe (Expansit K 25) werden für den gleichen Zweck gebraucht[137, 138]. Ihre Wärmeleitzahlen liegen um 0,03 kcal/m h °C und damit in der Größenordnung hochwertigen Korkes. Ihr Raumgewicht beträgt 15 bis 25 kg/m³, gegenüber rund 100 kg/m³ von Kork.

Über *glasfaserverstärkte Kunststoffe*, die steigende Verwendung finden, liegt nunmehr ein gründliches Werk vor[139]. Die dazu vorwiegend gebrauchten, im Handel befindlichen «ungesättigten Polyesterharze» sind in Wirklichkeit Lösungen ungesättigter Alkyd- oder Glyptalharze in ungesättigten, d. h. polymerisationsfähigen, flüssigen und festen Monomeren. Die beiden Lösungspartner mischpolymerisieren beim Härtungsprozeß, wobei sie durch Vernetzung zu dreidimensionalen Gebilden unlöslich werden. Zugabe von Aktivatoren und häufig

[122] K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL und H. MARTIN, *Angew. Chem. 67* (1955) 541. E. GRAMS und E. GLAUBE, ebenda 548.

[123] Vgl. z. B. D. B. Pat. Anm. Z 3862 IVb/39c, Auslegeschrift 1004810 (15. Dezember 1953), K. ZIEGLER; ebenso Z 3799 IVb/39c; ferner R 17403 IV/39c, Auslegeschrift 1006162 (8. September 1955), Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten.

[124] Eingetragenes Warenzeichen der Farbwerke Hoechst AG.

[125] F. J. BOCKHOFF und J. A. NEUMANN, *Chem. Eng. 62* (1955) H. 9, S. 282.

[126] A. KRAUSE, *Chem.-Ztg. 79* (1955) 657.

[127] ST. REINER, *Chem.-Ztg. 81* (1957) 203.

[128] Bubeck & Dolder, Basel 4.

[129] *Chem.-Ztg. 81* (1957) 415.

[130] C. L. PETZE, *Modern Plastics 33* (1956) 207.

[131] P. SCHNEIDER und A. WUNDERER, *Kunststoffe 47* (1957) 147.

[132] D. B. Pat. 958869, Badische Anilin- & Sodafabrik.

[133] R. DUMON, *Rev. gén. Mécan. 40* (1956) 315.

[134] *Chem.-Ing.-Techn. 26* (1954) 532.

[135] D. B. Pat. Anm. F 17322 IVb, Auslegeschrift 1010733 (16. Juni 1957).

[136] F. STASTNY, *Kältetechn. 7* (1955) 75.

[137] K. SEIFFERT, *Chem.-Ztg. 79* (1955) 273.

[138] H. ANDERS, *Plastverarbeiter 6* (1955) 382.

[139] H. HAGEN, *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956.

gleichzeitige Temperaturerhöhung leiten die Polymerisation ein. Über die Dauerfestigkeit solcher Werkstoffe unter verschiedenen Bedingungen wurde gleichfalls berichtet[140].

Eine neue Kunststoffgruppe bilden *polymere organische Schwefelverbindungen*[141]. Durch Zusatz eines Härtemittels, wie Amine oder Blei- bzw. Kobalt-Verbindungen, werden diese Verbindungen zu gummiähnlichen Stoffen ausgearbeitet. Ein Zusatz von Füllstoffen ergibt chemikalienfeste, aber nicht wärmebeständige Werkstoffe.

Verbundwerkstoffe

Über die *Vernickelung* metallischer Werkstoffe ist eine gute Übersicht erschienen[142]. Zunehmende Anwendung fand aber auch das stromlose *Kanigen*-Vernickelungsverfahren[143]. Das dazu verwendete Bad enthält ein Nickelsalz und ein Hypophosphit sowie glanzbildende und stabilisierende Zusätze[144, 145]. In Gegenwart katalytisch wirkender Metalle wird das Nickelsalz vom Hypophosphit zu einer metallischen Nickel-Phosphor-Verbindung reduziert. Die auf der zu überziehenden Oberfläche ausgeschiedene Legierung besteht aus etwa 92% Nickel und 7% Phosphor. Der Überzug ist absolut porenfrei und hat eine bessere Korrosionsbeständigkeit als Walznickel. Die Härte der Schicht beträgt 49 HRc; sie kann jedoch durch Erhitzen auf 400 °C bis 67 HRc gesteigert werden[146]. Werkstücke mit einer Kanigenschicht sind leicht zu löten. Über die Kosten der Durchführung dieses Verfahrens wurde berichtet[147]. Das deutsche *Nirestan*-Verfahren beruht auf dem gleichen Prinzip.

Durch Diffusionsprozesse auf Metalloberflächen erzeugte Schichten haben sich vielfach bewährt. Außer dem bekannten *Alitieren* werden Aluminiumüberzüge auch nach dem *Aldip*-Verfahren[148] aufgebracht. Eine neuartige Methode zum *Diffusionsverchromen* ist das O.N.E.R.A-Verfahren, nach welchem unlegierter Stahl unter Schutzgasatmosphäre mit Fluor und Chrom behandelt wird[149]. Auch Sintermetallerzeugnisse werden heute diffusionsverchromt[150].

Als hochwarmfeste Überzüge auf Metallen werden *keramische Materialien* im Flammspritzverfahren aufgetragen. Verwendet werden dazu hauptsächlich Tonerde, Zirkonoxyd und Zirkonsilikat, aber auch Chrom-, Titan-, Cer- und Magnesiumoxyd. Neben Metallen können Kohle und Graphit auf diese Art behandelt werden[151]. Die festhaftenden Überzüge sind beständig gegen Temperaturen bis 1650° und gegen Gaserosion bei Überschallgeschwindigkeit[152]. Die aufgetragenen Schichten sind so dünn, daß überzogene Bleche gestanzt werden können[153]. Über die physikalischen Eigenschaften eines solchen Verbundmaterials, seine Härte und die betriebliche Eignung wurde berichtet[154].

Das galvanisch auf Stahloberflächen aufgebrachte *Cadmium* ist alkalibeständig, gut lötbar und oxydiert bei Zimmertemperatur nicht[155]. Durch ein spezielles Bad kann aber auch ein Cadmium-Titan-Überzug aufgetragen werden, der den Zink-Titan-Überzügen und der Hartverchromung in der Wirkung als Korrosionsschutz weit überlegen sein soll[156].

Zusammenfassung

Der ständige und stetige Fortschritt auf dem Gebiet der Werkstofftechnik erweitert auch den chemischen und verwandten Industrien die Möglichkeit, ihre Arbeitsweisen großtechnisch in dauerhaften und wirtschaftlich arbeitenden Einrichtungen durchzuführen. Einen Überblick über die dabei zu beobachtenden Tendenzen gibt die Zusammenstellung, die bewußt darauf verzichtet, ein erschöpfender Bericht zu sein.

[140] K.H. Boller, *Modern Plastics 34* (1957) H. 10, S. 163.
[141] J.S. Jorczak, *Materials & Methods 41* (1955) H. 5, S. 110.
[142] The Mond Nickel Company Ltd., *Nickel Plating for Engineers.*
[143] *Génie Civil 77* (1957) 346.
[144] G. Gutzeit, *Rev. Aluminium 33* (1956) 804.
[145] E.T. Mapp und G. Gutzeit, *Corrosion Technol. 3* (1956) 331.
[146] Prospekt *Kanigen* der Seurec S.A., Paris 8e.
[147] W.J. Crehan, *Product Eng. 26* (1955) H. 7, S. 148.
[148] *Diesel Power 32* (1954) H. 12, S. 29.
[149] Ph. Galmiche, *Rev. Métallurgie 51* (1954) 489.
[150] R.P. Seelig und R.L. Wachtell, *Powder Met. Bull. 7* (1956) 153.
[151] M.W. Riley, *Materials & Methods 42* (1955) H. 3, S. 96.
[152] *Met. Finishing 2* (1956) 463.
[153] J.J. Jaklitsch, *Mech. Eng. 76* (1954) 918.
[154] *Foundry Trade J. 102* (1957) 417.
[155] J. Kosmos, *Plating 43* (1956) 1235.
[156] R. Michel, *Corrosion & Anticorrosion 4* (1956) H. 1, S. 36.

Synthese von Polypeptid-Wirkstoffen[1]

Von R. Schwyzer

Forschungslaboratorien der Ciba Aktiengesellschaft, Pharmazeutische Abteilung
und Chemisches Institut der Universität Zürich

Einleitung

Zu den *Polypeptiden* werden gewöhnlich diejenigen Verbindungen gezählt, welche bei der Hydrolyse in mehrere Aminosäuremoleküle zerfallen und – im Gegensatz zu den Proteinen – durch Zellophanmembrane hindurch dialysieren. Die obere Grenze der Molekulargewichte liegt somit in der Gegend von 10000, was etwa 80 bis 90 Aminosäuren in peptidischer Bindung entspricht. Die kleinsten Polypeptide mit nur etwa 3 oder 4 Aminosäureresten sind oft Stoffe mit durchaus normalen Eigenschaften; mit zunehmendem Molekulargewicht – etwa um 700 bis 1000 herum – ändern sich diese zusehends:

[1] Nach Vorträgen vor der Berner Chemischen Gesellschaft am 6. Dezember 1956 und der gemeinsamen Tagung der deutschen und schweizerischen physiologischen Chemiker in Basel am 26. September 1957.

die normale Löslichkeit und Kristallisationsfähigkeit nimmt ab, und die Tendenz, Begleitstoffe stark zu adsorbieren, nimmt zu. Die Isolierung, Reindarstellung und chemische Bearbeitung solcher natürlicher und synthetischer Polypeptide ist mit den klassischen Methoden der organischen Chemie daher kaum mehr möglich.

Seit den bekannten ersten Erfolgen von EMIL FISCHER, THEODOR CURTIUS und MAX BERGMANN ist es deshalb in Kreisen von organischen Chemikern relativ still um diese lebenswichtige Klasse von Naturstoffen geworden – wenigstens was Vertreter mit mehr als drei Aminosäureresten betrifft. Erst die Entdeckung der Verteilungschromatographie vor etwa zehn Jahren und die Entwicklung der Methoden der multiplikativen Verteilung, der Ionenaustauschchromatographie und der Trägerelektrophorese vermochten die schwierige Sachlage etwas zu mildern, indem sie die Isolierung und Bausteinanalyse auch sehr geringer Mengen von Polypeptiden ermöglichten. In der Folge sind bereits eine ganze Reihe natürlich vorkommender Polypeptide mit zum Teil außerordentlich starken biologischen Wirkungen entdeckt und konstitutionell soweit geklärt worden, daß ihre Aminosäurereihenfolge heute genau angegeben werden kann.

Unter diesen Polypeptiden befinden sich Hormone, Antibiotika und Toxine, deren einfacher Aufbau aus gewöhnlichen Aminosäureresten ihre Spezifität und hohe Wirksamkeit kaum vermuten ließe. Einige Hypertensinpeptide mit nur 8 Aminosäureresten sind z. B. an gewissen Tieren mehr als 100mal wirksamer als Noradrenalin auf molekularer Basis und wirken erhöhend auf den Blutdruck noch in Verdünnungen von 1 g Hypertensin im Inhalt von mehr als 500 Eisenbahn-Zisternenwagen. Es ist deshalb leicht verständlich, daß in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit von Medizinern, Biologen, Biochemikern, Chemikern und Physikochemikern vermehrt auf diese Stoffklasse gelenkt wurde. Zurzeit befindet sich besonders die chemische Bearbeitung in stürmischer Entwicklung.

Von der synthetischen Forschungsrichtung, die wegen besonderer Schwierigkeiten chemischer und technischer Art erst in jüngster Zeit gewisse Anfangserfolge auf dem Polypeptidgebiet zeitigen konnte, wird besonders viel erwartet. Abgesehen von der Bestätigung der auf analytischem Wege gewonnenen Konstitutionsformeln und der Bereitstellung größerer Mengen der durch Isolierungsverfahren nur sehr schwer und in kleinen Mengen zugänglichen Wirkstoffe für andere Forschungszweige, dürfte sie besonders viel zur Frage *Konstitution und Wirkung* bei Polypeptiden beizutragen haben.

Es lassen sich mehrere Möglichkeiten erkennen, welche zur Verschlüsselung biologischer Information in einer Polypeptidmolekel dienen können. So kann die Anordnung der Reste der etwa 20 zur Verfügung stehenden Aminosäuren mit der Anordnung von Buchstaben in einem kurzen Satze verglichen werden: wie bei der Sprache, wäre der Sinn in der Sequenz festgelegt. Es stellt sich dann sofort die Frage, inwiefern «Druckfehler», bestehend aus Umstellung, Fallenlassen und Austausch von Aminosäureresten und dergleichen mehr, die biologische Wirkung verändern oder vom Organismus übersehen werden. Die Natur scheint sich aber noch andere Möglichkeiten zur Ausstattung von Polypeptiden mit spezifischen Wirkungen offenzuhalten. Erstens können in die Peptidkette Elemente eingebaut werden, welche keine Aminosäuren sind. Im Gegensatz zu den sogenannten *homöomeren* Peptiden, welche bei der Hydrolyse ausschließlich Aminosäuren liefern, werden nach FROMAGEOT[2] solche Polypeptide *heteromer* genannt.

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, weiter voneinander entfernte Atome einer Peptidkette mit covalenten Bindungen zu verknüpfen. Dabei entstehen *zyklische* Peptide. Ist die neue Bindung wiederum peptidartig, so besteht der Ring aus lauter Aminosäuren in peptidischer Bindung, und man wird von einem *homodeten* – einem gleichartig verknüpften – zyklischen Peptid sprechen. Ist die neue covalente Bindung aber keine Peptidbindung, sondern eine andere, z. B. eine Disulfid- oder Esterbindung, so besteht der Ring nicht ausschließlich aus peptidisch verknüpften Aminosäuren, und man spricht von einem *heterodet* zyklischen Polypeptid[3].

Eine dritte Möglichkeit endlich, von der der lebende Organismus höchst wahrscheinlich ebenfalls (besonders bei höhern Polypeptiden und Proteinen – man denke an die Antikörperbildung) Gebrauch macht, ist die Veränderung der räumlichen Gestalt der Polypeptidmolekel durch Nebenvalenzkräfte. Die Form einer solchen Molekel ist nämlich durch die Aminosäuresequenz und Zahl der Peptidbindungen nicht eindeutig bestimmt, sondern kann durch relativ schwache intra- und intermolekulare Bindungskräfte entscheidend beeinflußt werden. Eine bedeutende Rolle spielen dabei die Wasserstoffbrücken, welche Imid- und Oxogruppen verschiedener Peptidbindungen nebenvalenzartig verbinden. Je nachdem, ob die Wasserstoffbrücken zwischen näher oder weiter voneinander entfernten Gruppen derselben oder verschiedener Ketten liegen, wird die Molekel eine andere Gestalt, eine andere Konstellation annehmen.

Von der Lösung solcher Fragen aber, wie derjenigen nach dem Zusammenhang zwischen Konstitution und Wirkung und zwischen Konstellation und Wirkung, sind wir noch weit entfernt. Die bisher vollendeten Synthesen natürlicher Polypeptidwirkstoffe lassen sich bequem an den Fingern abzählen, und dennoch beginnen sich, dank der synthetischen Polypeptidchemie, bereits Beobachtungen anzusammeln, welche uns dem Ziel näher bringen. Davon soll in den nächsten beiden Kapiteln die Rede sein.

Polypeptidwirkstoffe bekannter Konstitution

Bevor wir die Synthesen näher betrachten, wird es nützlich sein, uns die Aminosäuresequenzen einiger Polypeptidwirkstoffe noch einmal zu vergegenwärtigen. Es

[2] E. BRICAS und C. FROMAGEOT, *Advances Protein Chem. 8* (1953) 1.
[3] R. SCHWYZER, B. ISELIN, W. RITTEL und P. SIEBER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 872.

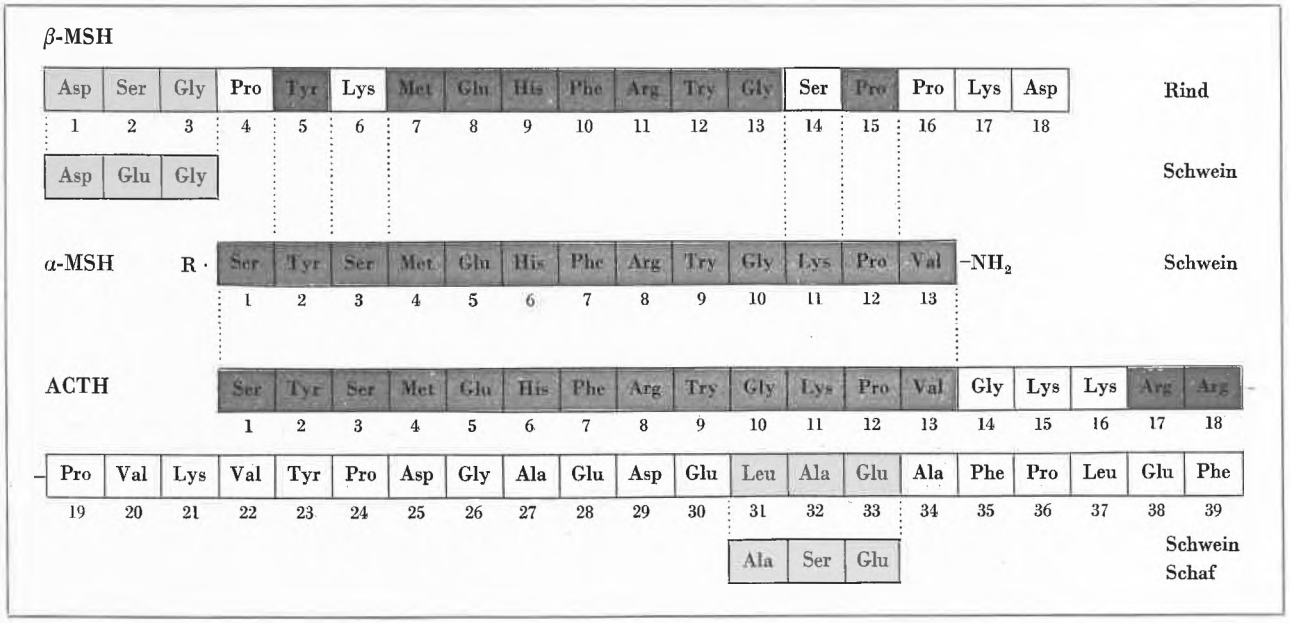


Abb. 1. Aminosäuresequenzen der Intermedine (α- und β-MSH) und Corticotropine (ACTH) aus Hypophysen verschiedener Säugetiere

ist hier nicht der Ort, auf die Methoden der Konstitutionsaufklärung einzugehen[4], sondern ich möchte mich damit begnügen, auf einige konstitutionelle und biologische Eigenschaften hinzuweisen.

Da die Darstellung der Struktur größerer Polypeptide mit den üblichen Strukturformeln außerordentlich platzraubend und unübersichtlich wäre, wird gewöhnlich eine abgekürzte Schreibweise gewählt[5], bei der die Aminosäurereste durch die ersten Buchstaben ihres Trivialnamens wiedergegeben werden. Ein Kettenende mit freier Aminogruppe erscheint im folgenden immer links in der Formel, ein solches mit freier Carboxylgruppe immer rechts. Wenn nötig werden an diesen Enden Bezeichnungen für eventuelle Substituenten angebracht, sonst seien hier die Elemente des Wassers, H– und OH–, welche zur Vervollständigung der Formel nötig sind, vorausgesetzt. Ebenso wird die natürliche L-Form der Bausteine vorausgesetzt, wo dies nicht zutreffen sollte, wird das besonders vermerkt. Bei der Darstellung zyklischer Peptide liegt die –CO–NH-Reihenfolge der Peptidbindungen im Uhrzeigersinn.

a) Offenkettige Polypeptide

Eine Gruppe nahe verwandter offenkettiger Polypeptide bilden die Hypophysenhormone *Corticotropin* (ACTH) und die *Intermedine* (α- und β-MSH) (Abb. 1)[6,7]. Die adrenocorticotropen Hormone stimulieren die Hormonausscheidung der Nebennierenrinde, die melanophorenstimulierenden Hormone rufen bei Amphibien eine «Ausbreitung der Melanophoren» und somit eine Dunkelfärbung der Haut hervor. Diese Eigenschaft besitzen auch die Corticotropine in geringem Ausmaße. Das mag daran liegen, daß diese Hormone ähnliche Aminosäuresequenzen besitzen. α-MSH und ACTH besitzen gleiche Sequenz der ersten 13 Aminosäuren; beim α-MSH scheint das aminendständige Serin durch einen, eventuell zwei Acetylreste substituiert zu sein, das carboxylendständige Valin liegt als Säureamid vor. Eine Sequenz von 18 Aminosäuren besitzt das β-MSH; von dieser folgen nur 7 Bausteine der α-MSH und ACTH-Sequenz. Artunterschiede zwischen den β-Hormonen aus Schwein und Rind drücken sich in der Natur der Aminosäure Nr. 2 aus, beim ACTH mit seiner aus 39 Bausteinen zusammengesetzten Kette erst näher am Carboxylende, in der Sequenz 31 bis 33. Die Artunterschiede scheinen rein struktureller Art zu sein und kommen biologisch kaum zum Ausdruck. Das kürzeste Abbauprodukt des ACTH, welches noch die spezifische Wirkung des Hormons zeigt, wurde durch peptische Hydrolyse gewonnen und umfaßt das gesamte Aminende bis zur Aminosäure Nr. 24. In diesem Abschnitt liegen alle basischen Aminosäuren, was für die Wirkung von entscheidender, nicht näher bekannter Bedeutung sein dürfte.

[4] Vgl. z. B. die Übersicht von G. Braunitzer, *Angew. Chem. 69* (1957) 189.

[5] Diese Darstellung geht im wesentlichen auf Vorschläge von E. Brand und J. T. Edsall, *Annu. Rev. Biochem. 16* (1947) 224, zurück.

[6] Eine Reihe von Corticotropin-Peptiden wurde aus unhydrolysierten Hypophysen von Schweinen und Schafen isoliert und zum Teil konstitutionell geklärt: W. F. White, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 503. W. F. White und W. A. Landmann, *ibid. 76* (1954) 4193, *77* (1955) 771, 1711 (Corticotropin A, Schwein). P. H. Bell und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 5565, *77* (1955) 3419, *78* (1956) 5051 (β-Corticotropin, Schwein). C. H. Li, I. I. Geschwind, A. L. Levy, J. I. Harris, J. S. Dixon, N. G. Pon und J. O. Porath, *Nature 173* (1954) 251. J. I. Harris und C. H. Li, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 3607. C. H. Li, I. I. Geschwind, R. D. Cole, I. D. Raacke, J. I. Harris und J. S. Dixon, *Nature 176* (1955) 687 (α-Corticotropin, Schaf). Die verschiedenen Corticotropin-Peptide ein und derselben Gattung scheinen sich durch den Grad der Amidierung der Carboxylgruppen in den Seitenketten der Glu- und Asp-Reste zu unterscheiden, vgl. C. H. Li, *Advances Protein Chem. 11* (1956) 148.

[7] J. I. Harris und P. Roos, *Nature 178* (1956) 90. I. I. Geschwind, C. H. Li und L. Barnafi, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4494 (β-MSH, Schwein). I. I. Geschwind, C. H. Li und L. Barnafi, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 1003 (β-MSH, Rind). J. I. Harris und A. B. Lerner, *Nature 179* (1957) 1346 (α-MSH, Schwein).

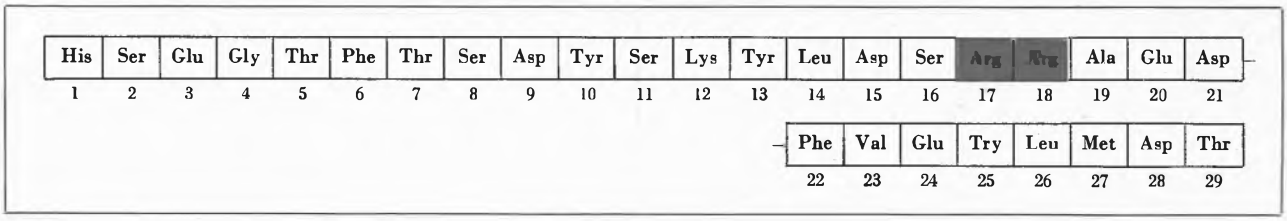


Abb. 2. Aminosäuresequenz des Glukagons

Das *Glukagon* (Abb. 2), 29 Aminosäurereste umfassend[8], kommt, wie sein Gegenspieler Insulin, in der Pankreas vor. Die stark basische Dipeptidsequenz Arginyl-arginyl des ACTH ist hier ebenfalls vertreten – merkwürdigerweise gleich weit vom Aminende entfernt. Im isolierten Glukagon lagen alle Glutaminsäurereste sowie der Asparaginsäurerest 28 in Form der γ- bzw. β-Amide vor, was nach den Erfahrungen am ACTH, wo verschieden stark amidierte Ketten isoliert werden konnten, und unsern Erfahrungen an synthetischem Hypertensin für die biologische Wirkung nicht von entscheidender Bedeutung sein dürfte.

Das *Hypertensin* oder *Angiotonin* (Abb. 3)[9] ist einer der wirksamsten bekannten, blutdrucksteigernden Stoffe. Die Wirkung ist von kurzer Dauer und derjenigen des Noradrenalins vergleichbar, nur – wie in der Einleitung gesagt – viel stärker. Hypertensin entsteht als sogenanntes «Gewebshormon» aus einer Globulinfraktion des Blutplasmas, dem Hypertensinogen, unter der Einwirkung eines in den Nieren vorkommenden Fermentes, des Renins (nicht zu verwechseln mit dem Labferment Rennin). Es entsteht das Hypertensin I, ein Dekapeptid, welches *in vitro* auf Blutkapillaren nicht verengernd wirkt. Erst der enzymatische Abbau unter dem Einflusse des Hypertensin-Umwandlungs-Enzyms ergibt das – auch *in vitro* wirksame – Oktapeptid Hypertensin II. Über die eigentliche physiologische Bedeutung des Renin-Hypertensin-Systemes ist man sich noch nicht im klaren

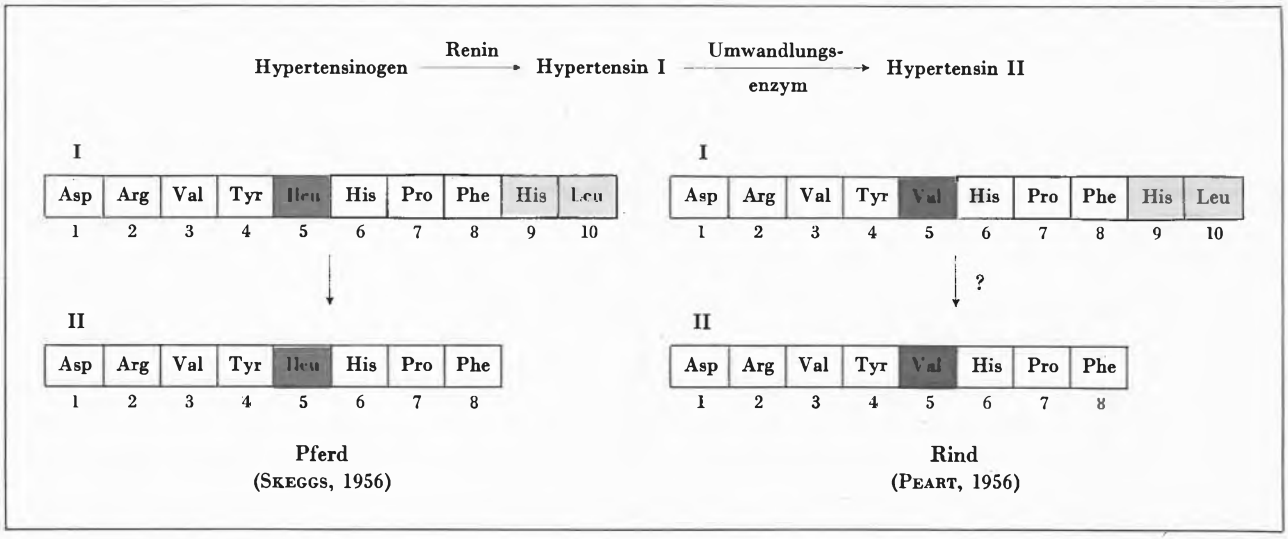


Abb. 3. Hypertensin (Angiotonin)

– denkbar wäre eine Beteiligung an einem den Blutdruck automatisch regulierenden Mechanismus.

Aus Pferdeserum konnten von Skeggs und Mitarbeitern[10] nach Einwirkung von Schweinerenin das Ileu^5-Hypertensin I[11] und das Ileu^5-Hypertensin II isoliert werden; das im Serum vorhandene Umwandlungsenzym spaltet aus dem Dekapeptid I die carboxylendständige Dipeptidsequenz Histidyl-leucin ab, wobei das Oktapeptid II entsteht.

[8] W. W. Bromer, L. G. Sinn, A. Staub und O. K. Behrens, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 3856. W. W. Bromer und Mitarbeiter, *ibid. 79* (1957) 2794, 2798, 2801, 2805, 2807.

[9] E. Braun-Menendez, J. C. Fasciolo, L. F. Leloir und J. M. Munoz, *Rev. Soc. Argentina Biol. 15* (1939) 420. I. H. Page und O. M. Helmer, *Proc. Central Soc. Clin. Res. 12* (1939) 17; *J. Exp. Med. 71* (1940) 29.

[10] L. T. Skeggs, W. H. Marsh, J. R. Kahn und N. P. Shumway, *J. Exp. Med. 100* (1954) 363. L. T. Skeggs, J. R. Kahn und N. P. Shumway, *ibid. 103* (1956) 301. L. T. Skeggs, W. H. Marsh, J. R. Kahn und N. P. Shumway, *ibid. 102* (1955) 435. K. E. Lentz, L. T. Skeggs, K. R. Woods, J. R. Kahn und N. P. Shumway, *ibid. 104* (1956) 183. L. T. Skeggs, K. E. Lentz, J. R. Kahn, N. P. Shumway und K. R. Woods, *ibid. 104* (1956) 193.

[11] Im Hypertensinogen ist die Hypertensin-I-Sequenz mit ihrem Carboxylende an die Sequenz –Leu–Val–Tyr–Ser– angeschlossen, was durch Isolierung des entsprechenden Tetradekapeptides aus Trypsinhydrolysaten des Hypertensinogens und dessen Abbau zu Hypertensin I durch Renin bewiesen wurde. Das Renin spaltet spezifisch die Leu-Leu-Bindung im Asp–Arg–Val–Tyr–Ileu–His–Pro–Phe–His–Leu–Leu–Val–Tyr–Ser, vgl. L. T. Skeggs, J. R. Kahn, K. E. Lentz und N. P. Shumway, *J. Exp. Med. 106* (1957) 439.

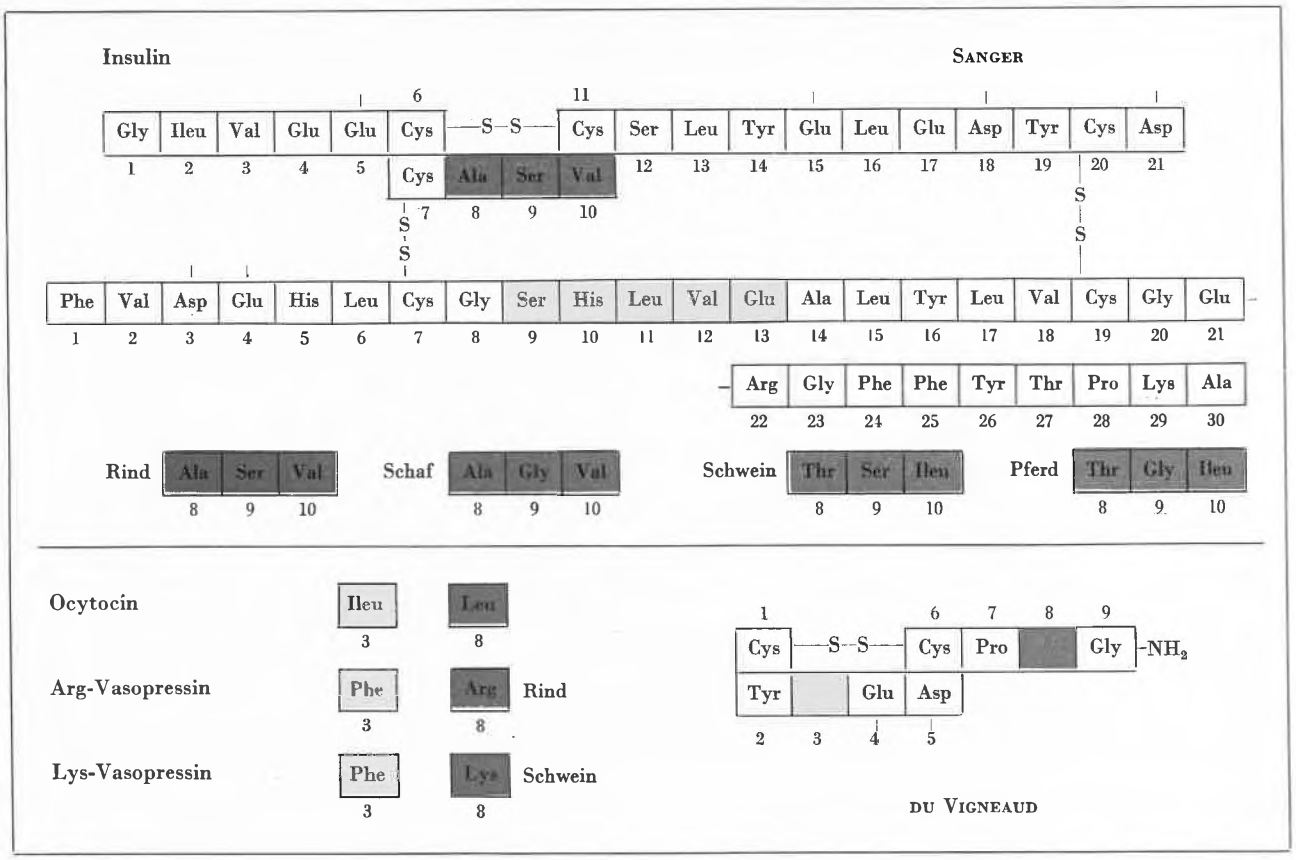


Abb. 4. Aminosäuresequenzen von Insulin, Ocytocin und Vasopressin

Aus Rinderserum, welches mit Kaninchenrenin behandelt worden war, konnten PEART und ELLIOTT[12] ein Dekapeptid isolieren, welches sich von dem aus Pferdeserum isolierten nur in der Aminosäure Nr. 5 unterscheidet. Anstelle von Isoleucin ist hier Valin vertreten. Das entsprechende Val^5-Hyptertensin II wurde bisher noch nicht isoliert; es konnte aber von unserer Arbeitsgruppe synthetisiert werden. Die Verbindung zeigt dieselbe typische starke Wirkung auf den Blutdruck wie die andern Hypertensinpeptide.

b) Heterodet zyklische Polypeptide

Als heterodet zyklische Peptide sind das Pankreashormon *Insulin*[13] und die Hypophysenhormone *Ocytocin* und *Vasopressin*[14] aufzufassen (Abb. 4). Die Ringstruktur, welche diesen Stoffen gemeinsam ist, kommt durch disulfidische Verknüpfung der Seitenketten zweier Cysteinreste zustande, welche ihrerseits durch vier weitere Aminosäurereste voneinander getrennt sind. Insulin besitzt eine zusätzliche Ringstruktur, welche zwei Disulfidbrücken und 27 Aminosäuren umfaßt. Die Hormonwirkung des Insulins scheint von der Unversehrtheit dieser heteromeren Ringe abhängig zu sein; daneben ist sicherlich auch die Aminosäuresequenz bestimmend. Durch Ersatz der Isoleucin- und Leucinreste in den Stellungen 3 und 8 des Ocytocins durch Phenylalanin und Arginin bzw. Lysin in den Vasopressinen wird die uteruskontrahierende und milcheinschießende Wirkung des Ocytocins fast ganz unterdrückt und die nur schwach vorhandene antidiuretische und blutdruckerhöhende Komponente stark gesteigert.

Komplizierte heterodet zyklische Peptide werden von Pilzen produziert. Dazu gehören einer der Giftstoffe des grünen Knollenblätterpilzes, das *Phalloidin*, etliche *Mutterkornalkaloide* sowie die Antibiotika *Enniatin A und B*, *Valinomycin*, *Actinomycin* und *Etamycin*.

Das Phalloidin (Abb. 5), dessen Konstitution unlängst von TH. WIELAND[15] aufgeklärt wurde, besteht aus 7 Aminosäuren, welche zu einem 21gliedrigen, homodeten Ring vereinigt sind (die peptidischen Bindungen sind

[12] W.S. PEART, *Biochem. J. 62* (1956) 520; *Nature 177* (1956) 132. D.F. ELLIOTT und W.S. PEART, *Nature 177* (1956) 527.

[13] F. SANGER und H. TUPPY, *Biochem. J. 49* (1951) 463, 481. F. SANGER und E. O. THOMPSON, *ibid. 53* (1953) 353, 366. F. SANGER, *ibid. 44* (1949) 126. Vgl. auch die Zusammenfassung von A.W. JOHNSON, *Sci. Progr. 43* (1955) 81.

[14] Ocytocin: V. DU VIGNEAUD, CH. RESSLER und S. TRIPPETT, *J. Biol. Chem. 205* (1953) 949. V. DU VIGNEAUD, CH. RESSLER, J.M. SWAN, C.W. ROBERTS, P.G. KATSOYANNIS und S. GORDON, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 4879. H. TUPPY, *Biochim. Biophys. Acta 11* (1953) 449. H. TUPPY und H. MICHL, *Mh. Chem. 84* (1953) 1011. – Arg-Vasopressin: E.A. POPENOE und V. DU VIGNEAUD, *J. Biol. Chem. 205* (1953) 133, *206* (1954) 353. V. DU VIGNEAUD, H.C. LAWLER und E.A. POPENOE, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 4880. R. ACHER und J. CHAUVET, *Biochim. Biophys. Acta 12* (1953) 487. – Lys-Vasopressin: V. DU VIGNEAUD, H.C. LAWLER und E.A. POPENOE, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 4880.

[15] TH. WIELAND und W. SCHÖN, *Liebigs Ann. Chem. 593* (1955) 157.

grün bezeichnet). Über diesen Ring ist eine heterodete Brücke geschlagen (heterodete Bindungen sind gelb bezeichnet). Man kann sie sich als durch oxydative Kondensation der Mercaptangruppe des Cysteins mit dem Indolrest des Tryptophans zustandegekommen denken. Außer bekannten Aminosäuren (Alanin, Threonin, allo-Oxyprolin, Cystein und Tryptophan) enthält das Phalloidin eine bisher unbekannte, das α-Hydroxy-leucenin.

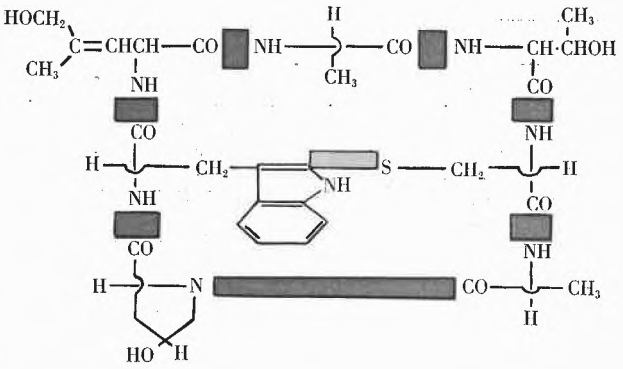


Abb. 5. Phalloidin

Einige *Mutterkornalkaloide*, z. B. Ergotamin und Ergocristin (Abb. 6), sind als heteromere Polypeptide zu bezeichnen, weil sie außer Aminosäureresten den Lysergsäurerest enthalten. Dieser ist amidartig an die Aminogruppe einer α-Hydroxy-α-aminosäure geknüpft, welche ihrerseits wahrscheinlich Glied eines heterodet zyklischen Tripeptides ist. Dieses enthält zwei Peptidbindungen und eine Esterbindung. Formell durch transanullare Anlagerung einer Imid- an die Ester-carbonylgruppe scheint eine Brücke über den Hauptring geschlagen zu sein[16].

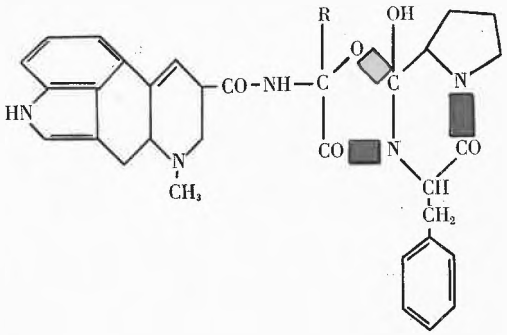


Abb. 6. Mutterkornalkaloide
z. B. Ergotamin R = $-CH_3$
Ergocristin R = $-CH(CH_3)_2$

Von Fusarien und Streptomyceten werden eigenartige, heterodet zyklische, heteromere Polypeptide mit anti-

[16] A. Stoll, A. Hofmann und Th. Petrzilka, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 1544. Zusammenfassung bei A. L. Glenn, *Quart. Rev. 8* (1954) 192.

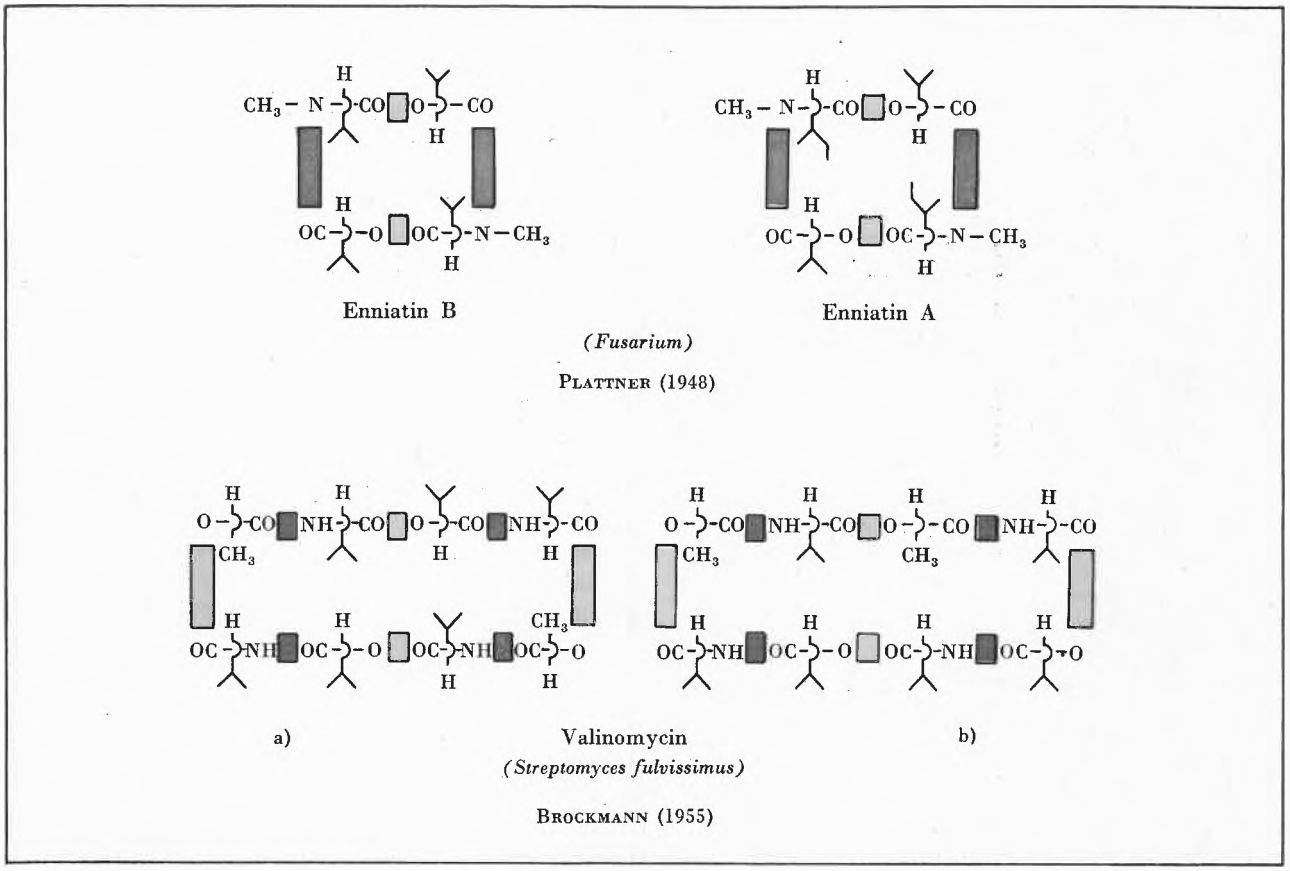


Abb. 7

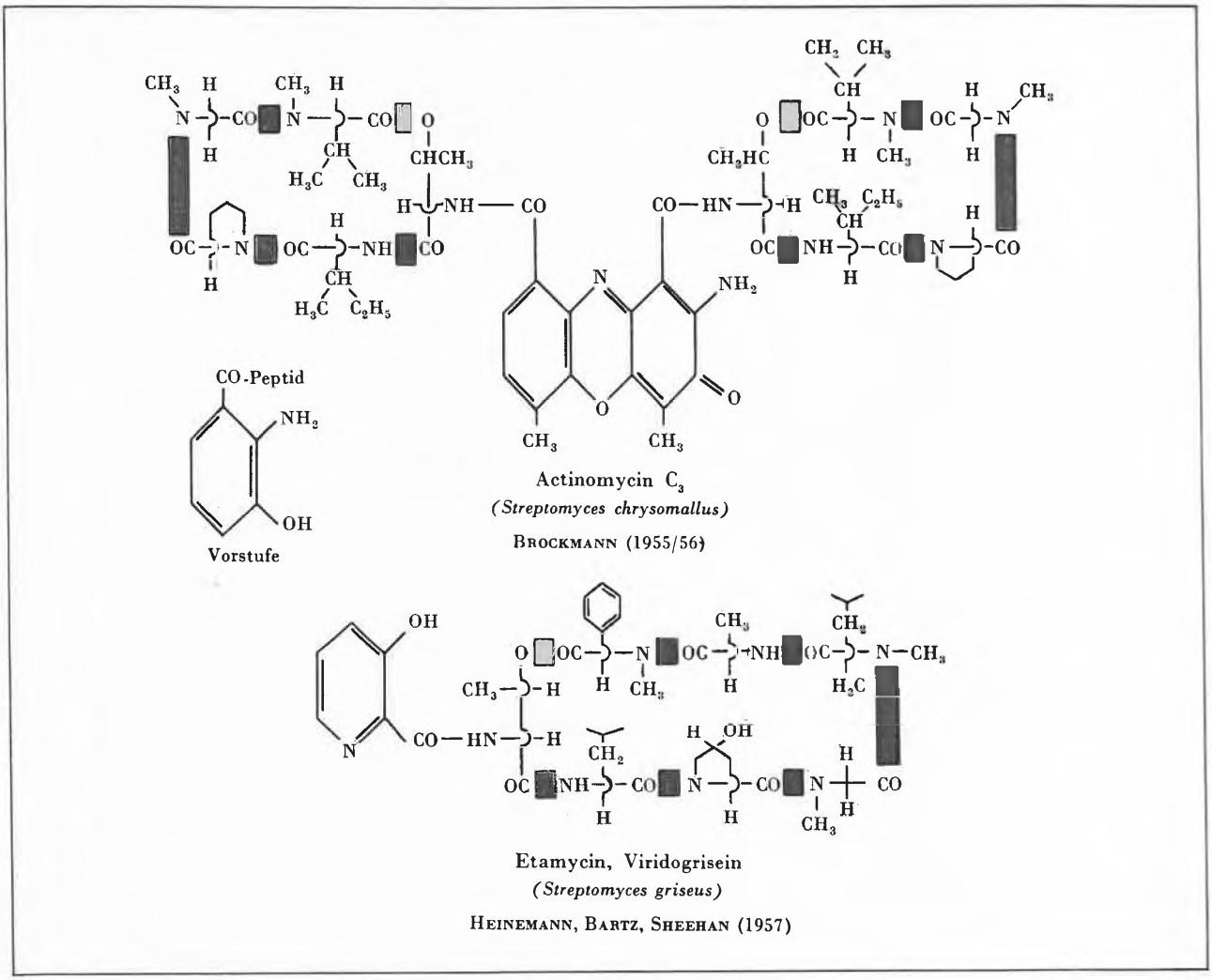


Abb. 8

biotischen Eigenschaften gebildet, die *Enniatine A und B* und das *Valinomycin* (Abb. 7)*. Sie enthalten außer den Resten der 4 α-Aminosäuren N-Methyl-L-valin, N-Methyl-L-isoleucin, L-Valin und D-Valin Reste von α-Oxysäuren: D-α-Oxy-isovaleriansäure und L-Milchsäure. Die Ringe sind heterodet aus Peptid- und Esterbindungen aufgebaut. Die beiden Enniatine mit 12gliedrigem Ring wurden von PLATTNER[17] aufgeklärt. Sie unterscheiden sich nur in der Art der Aminosäure, N-Methyl-L-isoleucin beim Enniatin A und N-Methyl-L-valin beim Enniatin B. Für das Valinomycin kommt eine der beiden abgebildeten Formeln (a oder b) in Betracht[18]. Bei der Hydrolyse zerfällt die Verbindung leicht in L-Lactyl-L-valin und D-α-Hydroxy-isovaleryl-D-valin. Das Molekulargewicht entspricht einem zyklischen Oktapeptid. Es müssen also je zwei Moleküle der beiden Abbauprodukte miteinander kondensiert sein, was – wie angegeben – abwechslungsweise oder in gleichartigen Gruppen geschehen kann.

Streptomyces chrysomallus und *Streptomyces griseus* produzieren zwei strukturell interessante Antibiotika: *Actinomycin* C_3[19] und *Etamycin* (oder synonym Viridogrisein)[20] (Abb. 8). Sie beide enthalten heterozyklische Carbonsäurereste: im ersten Falle eine substituierte Phenoxazon-dicarbonsäure, welche mit den Ommochromen der Insektenaugen[21] verwandt ist und wie diese aus einer ähnlichen Vorstufe durch Oxydation hervorgehen dürfte, im zweiten Falle die 3-Hydroxy-picolinsäure. Diese Reste sind amidartig mit dem Threoninrest eines zyklischen Peptides verknüpft. Beim Actinomycin ist dies ein heterodet zyklisches Pentapeptid mit der Sequenz L-Threonyl-D-alloisoleucyl-L-

* Kürzlich wurde von L. C. VINING und W. A. TABER (*Canad. J. Chem. 35* [1957] 1109) das gegen Hefen wirksame Amidomycin beschrieben. Es enthält abwechslungsweise je 4 Reste des D-Valins und der D-α-Hydroxy-isovaleriansäure in einen 24gliedrigen Ring.

[17] P. A. PLATTNER und U. NAGER, *Helv. Chim. Acta 31* (1948) 665, 2192.

[18] H. BROCKMANN und G. SCHMIDT-KASTNER, *Liebigs Ann. Chem. 603* (1957) 216.

[19] H. BROCKMANN und Mitarbeiter, *Angew. Chem. 68* (1956) 66–71, 9 Arbeiten.

[20] J. C. SHEEHAN, H. G. ZACHAU und W. B. LAWSON, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 3933.

[21] A. BUTENANDT, *Angew. Chem. 69* (1957) 16.

prolyl-sarkosyl-L-valin. Vom Valin zum Threoninhydroxyl führt die heterodete Esterbindung. Beim Etamycin ist der Peptidanteil ein heterodet zyklisches Heptapeptid mit der Sequenz L-Threonyl-D-leucyl-D-allooxyprolyl-sarkosyl-L-dimethylleucyl-L-alanyl-L-α-phenylsarkosyl, mit einer ähnlichen heterodeten Bindung zum Threonin-hydroxyl. Die Stereochemie ist noch nicht ganz sicher, besonders was die ungewöhnlichen Aminosäuren Dimethylleucin und Phenylsarkosin betrifft.

c) Homodet zyklische Peptide

Von vier homodet zyklischen Peptiden sind die Strukturen genau bekannt, vom *Gramicidin S*[22], von den *Tyrocidinen A und B*[23] und vom Gramicidin J[24] (Abb. 9). Es sind sämtlich von Bazillen produzierte Antibiotika.

Gramicidin S wurde von GAUSE[25] aus einer russischen Varietät von *Bacillus brevis* isoliert; der Name wurde

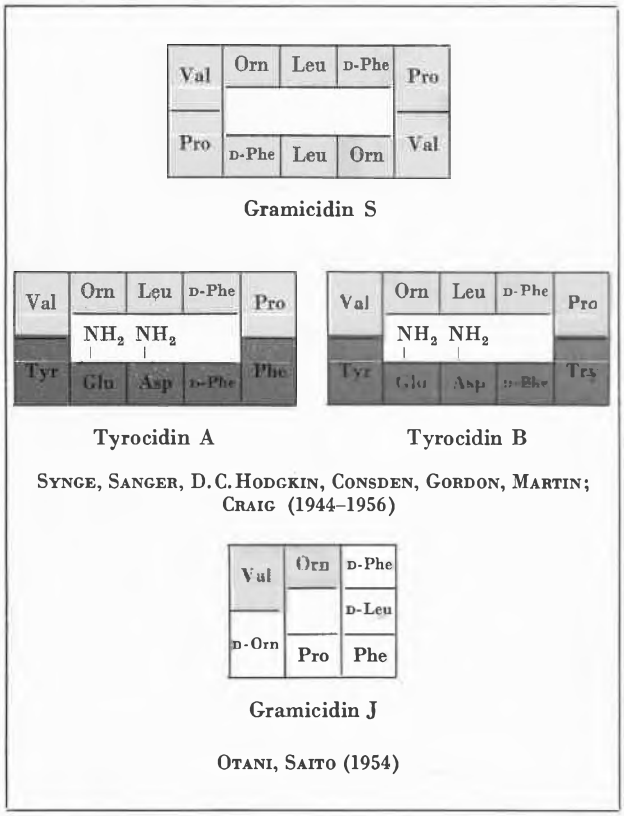


Abb. 9

[22] R.L.M. SYNGE, *Biochem. J. 39* (1945) 363. F. SANGER, *ibid. 40* (1946) 261. R. CONSDEN, A.H. GORDON, A.J.P. MARTIN und R.L.M. SYNGE, *ibid. 40* (1946) XLIII, *41* (1947) 596. A.R. BATTERSBY und L.C. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 1887. D.C. HODGKIN, *Cold Spring Harbor Symposia 14* (1949) 65. G.M.J. SCHMIDT, D.C. HODGKIN und B.M. OUGHTON, *Biochem. J. 65* (1957) 744. Eine etwas andere Formulierung wird von N.J. GAVRILOV, N.A. PODDUBNAJA, L.N. AKIMOVA und E.M. GRIGOR'EVA, *J. allg. Chem.* (russisch) *26* (1956) 2029, vertreten.

[23] A. PALADINI und L.C. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 688. T.P. KING und L.C. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1956) 6627.

[24] S. OTANI und Y. SAITO, *Proc. Japan. Acad. Sci. 30* (1954) 991; *Chem. Abstr. 49* (1955) 13362.

[25] G.F. GAUSE und M.G. BRAZHNIKOVA, *Lancet 247* (1944) 715. G.F. GAUSE, *ibid. 251* (1946) 46.

mit dem Buchstaben «S» versehen, um es als echte sowjetrussische Entdeckung zu kennzeichnen und vom Gramicidin von DUBOS[26] zu unterscheiden, welches neben den beiden Tyrocidinen ein Bestandteil des Antibiotikumgemisches *Tyrothricin* ist. Dieses wird von einer amerikanischen Varietät von *Bacillus brevis* produziert. Nach den Untersuchungen von SYNGE und seinen englischen und amerikanischen Kollegen[22] ist das Gramicidin S ein 30gliedriges, homodet zyklisches Dekapeptid, welches die Sequenz L-Valyl-L-ornithyl-L-leucyl-D-phenylalanyl-L-prolyl enthält. Daß diese Sequenz zweimal im Molekül vorkommt, konnte endgültig erst durch Synthese bewiesen werden[27]. Die beiden von CRAIG strukturell aufgeklärten[23] Tyrocidine enthalten ebenfalls diese Sequenz, daneben aber noch eine andere: im Falle des Tyrocidin A L-Phenylalanyl-D-phenylalanyl-L-asparaginyl-L-glutaminyl-L-tyrosyl. Tyrocidin B besitzt anstelle von L-Phenylalanin L-Tryptophan.

Neuerdings ist auch ein Gramicidin J beschrieben worden[24], ein japanisches Gramicidin, welches nach OTANI und SAITO als 21gliedriges, homodetes *c*-Heptapeptid aufzufassen ist. Dieses Peptid besitzt nur die Valyl-ornithyl-Sequenz gemeinsam mit Gramicidin S, sonst ist wenig Ähnlichkeit vorhanden. Auffallend ist der Gehalt an D-Ornithin.

Weitere homodet zyklische Polypeptide, deren Konstitutionen nur teilweise bekannt sind, sind die Antibiotika Polymyxin B_1 aus *Bacillus polymyxa* und das *Bacitracin* aus *Bacillus subtilis* (Abb. 10).

Das Polymyxin ist vielleicht ein *c*-Okta- oder ein *c*-Heptapeptid mit einer Seitenkette[28]. Auffallend ist sein hoher Gehalt an Diaminobuttersäure (6 von 10 Aminosäureresten). Die Seitenkette, entweder ein Di- oder ein Tripeptid, schließt wahrscheinlich an eine γ-Aminogruppe eines Diaminobuttersäurerestes an. Sie ist am Aminende mit dem Rest einer optisch aktiven Methyloktansäure verbunden.

Beim Bacitracin[29] besteht ebenfalls noch eine gewisse Unsicherheit betreffend die Größe des homodeten Ringes. Es ist nicht entschieden, ob der eine Asparagylrest exozyklisch mit der β-Carboxylgruppe des andern verbunden ist (gelb), oder ob er ebenfalls im Ringe liegt. Im ersten Falle würde der Ring aus 6, im zweiten aus 7 Aminosäureresten bestehen. Die Seitenkette aus 5 Aminosäureresten ist an die α-Aminogruppe des Lysins angeschlossen und besitzt eine auffallende Besonderheit: die aminendständige Sequenz L-Isoleucyl-L-cysteyl (grün) ist in Wirklichkeit als Thiazolinderivat zu formulieren. Dieses wäre durch Anlagerung der Mer-

[26] R.D. HOTCHKISS und R.J. DUBOS, *J. Biol. Chem. 132* (1940) 791, *136* (1940) 803.

[27] R. SCHWYZER und P. SIEBER, *Angew. Chem. 68* (1956) 518; *Chimia 10* (1956) 265; *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 624.

[28] W. HAUSMANN, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 3663. G. BISERTE und M. DAUTREVAUX, *C. R. Acad. Sci. 242* (1956) 1801; *Bull. Soc. Chim. Biol. 39* (1957) 795.

[29] J.R. WEISINGER, W. HAUSMANN und L.C. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 731, 3123.

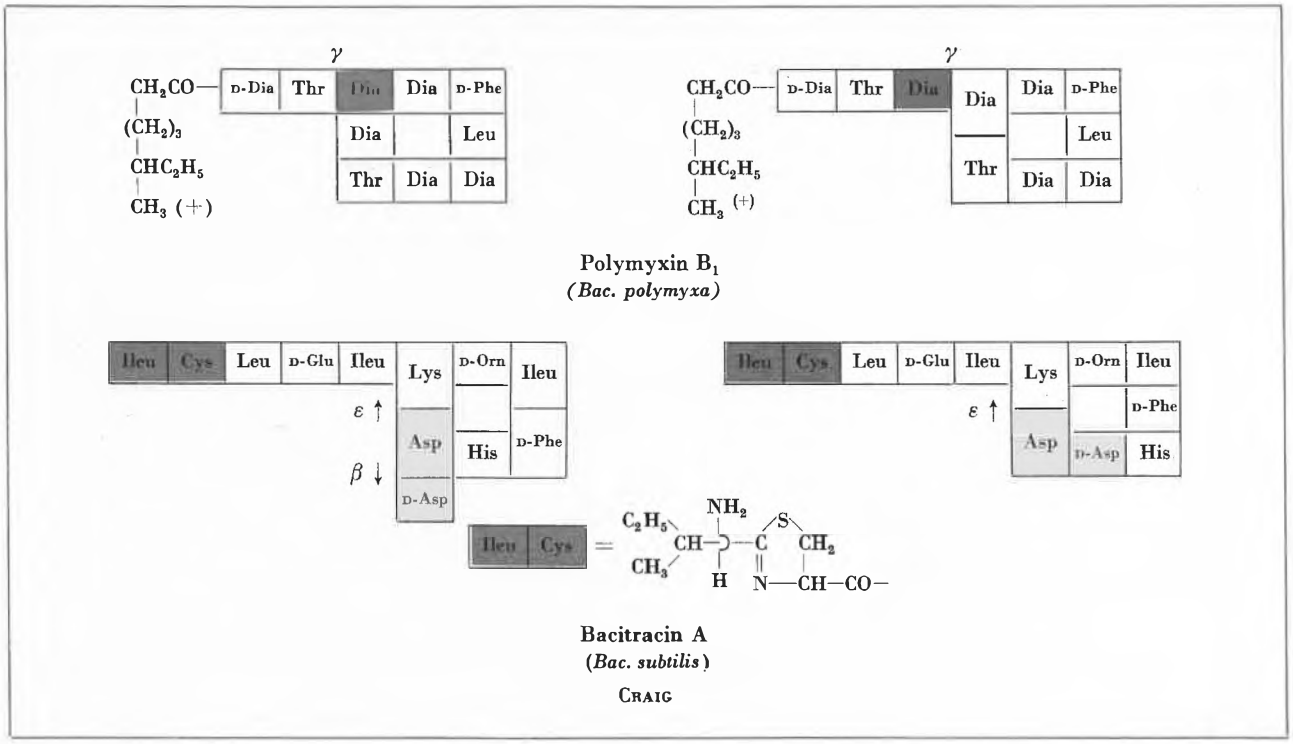


Abb. 10

captogruppe des Cysteinrestes an die Carbonylfunktion der Peptidbindung mit nachfolgender Wasserabspaltung entstanden.

Synthesen von Polypeptidwirkstoffen

a) Methoden der synthetischen Polypeptidchemie

Durch die Vielfalt der Struktur der eben beschriebenen Wirkstoffe ist für die synthetische Forschung auf diesem Gebiete das methodische Programm vorgezeichnet. So gilt es, aus Aminosäuren offenkettige, heterodet zyklische und homodet zyklische Polypeptide aufzubauen. Die Grundlage aller Synthesen ist die Herstellung offener Polypeptidketten; zur Herstellung zyklischer Peptide wird die offene Kette nachträglich durch spezielle Maßnahmen zum Ring geschlossen.

Für die *Synthese offenkettiger Polypeptide* aus Aminosäuren stehen uns heute eine große Zahl von Methoden zur Verfügung, welche in ausgezeichneten Übersichten von Fruton[30], Th. Wieland[31] und W. Grassmann[32], um nur einige zu nennen, zusammengestellt worden sind. Die Methoden zerfallen in solche, welche zum selektiven und reversiblen Schutz von Amino-, Hydroxy-, Mercapto- und Carboxylgruppen dienen, und solche, mit deren Hilfe die Peptidbindung hergestellt werden kann. Überfliegt man die heute bekannten Synthesen von Polypeptidwirkstoffen, so fällt auf, wie wenige nur von allen zur Verfügung stehenden Methoden Verwendung gefunden haben – und auch diese wenigen vermögen niemanden, der sich mit der Materie beschäftigt hat, voll zu befriedigen.

Als Schutzgruppen haben sich außer der klassischen Benzyloxycarbonylgruppe ($C_6H_5CH_2OCO$–, abgekürzt mit Z–) von Max Bergmann[33] besonders *p*-Toluolsulfo- ($CH_3C_6H_4SO_2$–, Tos–)[34], Trityl-($[C_6H_5]_3C$–, T–)[35] und die Benzylgruppe (B–)[36], letztere besonders für Mercaptogruppen, bewährt. Die Guanidinogruppe des Arginins wurde gewöhnlich durch Nitrierung geschützt[37]. Wo ein besonderer Schutz für die Carboxylgruppe nötig war, wurden meistens die Methyl-, Äthyl- und Benzylester (–B) verwendet.

Zur Knüpfung der Peptidbindung wurden neben der klassischen, Curtiusschen Verwendung von Säureaziden[38], welche neuerdings wieder vermehrt in wäßrigem Medium erfolgt[39], gemischte Anhy-

[30] J. S. Fruton, *Advances Protein Chem. 5* (1949) 1.

[31] Th. Wieland, *Angew. Chem. 63* (1951) 7, *66* (1954) 507. Th. Wieland und B. Heinke, *ibid. 69* (1957) 362.

[32] W. Grassmann und E. Wünsch, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* (Wien) *13* (1956) 444.

[33] M. Bergmann und L. Zervas, *Ber. dtsch. chem. Ges. 65* (1932) 1192.

[34] R. Schönheimer, *Z. physiol. Chem. 154* (1926) 203. V. du Vigneaud und O. K. Behrens, *J. Biol. Chem. 117* (1937) 27.

[35] G. Amiard, J. Anatol, R. Heymès, V. Torelli und L. Velluz, *Bull. Soc. Chim. France 1954*, 1012, 1446, 1449, *1955*, 191, 201, 1283, 1464, *1956*, 97; und spätere Arbeiten, z. B. G. Amiard und B. Goffinet, *Bull. Soc. Chim. France 1957*, 1133.

[36] H. S. Loring und V. du Vigneaud, *J. Biol. Chem. 111* (1935) 385. J. L. Wood und V. du Vigneaud, *ibid. 130* (1939) 109.

[37] M. Bergmann, L. Zervas und H. Rinke, *Z. physiol. Chem. 224* (1934) 40.

[38] T. Curtius, *Ber. dtsch. chem. Ges. 35* (1902) 3226.

[39] K. Hofmann, H. Kappeler, A. E. Furlenmeier, M. E. Wooner, E. T. Schwartz und Th. A. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 1641. K. Hofmann, A. Jöhl, A. E. Furlenmeier und H. Kappeler, *ibid. 79* (1957) 1636. K. Hofmann und A. Jöhl, *ibid. 77* (1955) 2914. K. Hofmann, Th. A. Thompson und E. T. Schwartz, *ibid. 79* (1957) 6087.

dride[40] und Phosphitamide[41] gebraucht. Da bei diesen Methoden in gewissen Fällen die Gefahr der partiellen Razemisierung einzelner Asymmetriezentren besteht[42], wurden auch aktivierte Ester[43] angewandt. Besonders profitiert haben aber die jüngsten Arbeiten von der Einführung der Carbodiimide, insbesondere des Dicyclohexyl-carbodiimids, als wasserabspaltende Mittel bei der Knüpfung der Peptidbindung durch SHEEHAN[44], welcher mit ihrer Hilfe auch den Schluß des β-Lactamringes bei der Synthese des Phenoxymethylpenicillins[45] erzwingen konnte.

Die *Synthese heterodet zyklischer Peptide* ist erst in solchen Fällen gelungen, bei denen der Ringschluß durch Oxydation zweier Mercaptogruppen zur Disulfidbrücke vorgenommen werden kann. Das bekannteste Beispiel dafür liefert die Synthese des Ocytocins von DU VIGNEAUD und Mitarbeitern[46]. Das Gelingen des Ringschlusses ist, wie wir noch sehen werden, weitgehend von sterischen Verhältnissen abhängig. Synthesen anderer heterodet zyklischer Peptide mit z. B. Esterbindungen sind noch unbekannt.

Wesentlich schwieriger gestaltet sich das Problem bei den *homodet zyklischen Peptiden.* Es stellen sich folgende Aufgaben: erstens die Synthese der Aminosäuresequenz mit geeigneten Schutzgruppen, zweitens die Aktivierung der Carboxylgruppe, drittens die selektive Entfernung der Schutzgruppe am Aminende der Kette und viertens die Ringschlußreaktion unter möglichstem Ausschluß jeglicher Polymerisation. Besonders die dritte Aufgabe erheischt große Aufmerksamkeit, soll bei der Abspaltung der Schutzgruppe die Aktivierung der Carboxylgruppe unversehrt bleiben. Mit der Verwendung aktivierter Ester konnten diese Schwierigkeiten weitgehend überwunden und eine Reihe sehr brauchbarer Methoden zur Synthese homodet zyklischer Polypeptide entwickelt werden. Schon zu Beginn der Entwicklung dieser Methoden in unserem Laboratorium ist die Synthese des Gramicidin S auf dieser Grundlage gelungen[27].

Wie in der Einleitung schon angedeutet, stellt die rigorose Reinigung und Identifizierung der vielen Zwischenprodukte und des Endproduktes einer Polypeptidsynthese den Chemiker vor sehr schwierige Probleme. Wohl lassen sich Papierchromatographie und Trägerelektrophorese zu analytischen Zwecken sehr gut verwenden, damit ist aber die Aufgabe der Bereitstellung der notwendigen größern Mengen reinen Materials noch nicht gelöst. Da die Zwischenprodukte in den seltensten Fällen freie Peptide sind, sondern fast immer schwer kristallisierbare Derivate mit mehr oder minder hydrophilen und lipophilen Eigenschaften, eignet sich dazu noch am besten die CRAIGsche Methode der multiplikativen Verteilung.

b) Synthese offenkettiger Polypeptidwirkstoffe

Die erste künstliche Herstellung natürlich vorkommender, offenkettiger Wirkstoffe gelang kürzlich mit der Synthese verschiedener Hypertensin-Peptide (Abb. 11, 12, 13 und 14).

Das im Rinderserum entdeckte Dekapeptid wurde zuerst hergestellt (Abb. 11)[47,48]. Die Synthese erfolgte durch Verknüpfung des carboxylendständigen Tetra-

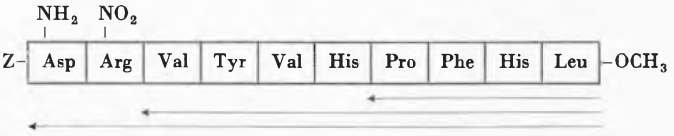


Abb. 11. Aufbauschema von Val^5-Hypertensin-I

peptidmethylesters mit dem Carbobenzoxy-tetrapeptid-3–6 zum geschützten Oktapeptid 3–10. Dieses wurde durch katalytische Hydrierung entcarbobenzoxyliert und der entstandene Oktapeptidester wurde mit Carbobenzoxy-asparaginyl-nitroarginin kondensiert. Alle Kondensationen wurden mit der Carbodiimidmethode vorgenommen, und zwar in Lösungsmitteln, die eine möglichst geringe Razemisierung versprachen. Katalytische Hydrierung des durch multiplikative Verteilung rein hergestellten geschützten Dekapeptides entfernte die Carbobenzoxy- und die Nitrogruppen, saure Verseifung lieferte das Asp-β-amid und die Dicarbonsäure

Die Synthese der beiden Oktapeptide Ileu^5-Hypertensin II, welches aus Pferdeserum isoliert wurde, und

[40] R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 874. J. R. VAUGHAN jr. und R. L. OSATO, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 3547, *74* (1952) 676. TH. WIELAND und H. BERNHARD, *Liebigs Ann. Chem. 572* (1951) 190. J. R. VAUGHAN und R. L. OSATO, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 5553.

[41] G. W. ANDERSON, A. D. WELCHER und R. W. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 501. G. W. ANDERSON, J. BLODINGER, R. W. YOUNG und D. WELCHER, *ibid. 74* (1952) 5304. J. BLODINGER und G. W. ANDERSON, *ibid. 74* (1952) 5514.

[42] M. B. NORTH und G. T. YOUNG, *Chem. & Ind. 1955*, 1597. G. T. YOUNG, M. B. NORTH und N. A. SMART, *Résumé des Communications du XVIe Congrès Internationale de Chimie Pure et Appliqué, Paris 1957*, Band 11 (organische Chemie), S. 238.

[43] R. SCHWYZER, B. ISELIN und M. FEURER, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 69. R. SCHWYZER, M. FEURER, B. ISELIN und H. KÄGI, *ibid.* 80. R. SCHWYZER, M. FEURER und B. ISELIN, *ibid.* 83. R. SCHWYZER und B. ISELIN, *Ann. Acad. Sci. Fenn., A. II. Chemica 60* (1955) 181. B. ISELIN, M. FEURER und R. SCHWYZER, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 1508. B. ISELIN und R. SCHWYZER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 57. R. SCHWYZER, B. ISELIN, W. RITTEL und P. SIEBER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 872. B. ISELIN, W. RITTEL, P. SIEBER und R. SCHWYZER, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 373. M. BODÁNSZKY, *Nature 175* (1955) 685. M. BODÁNSZKY, M. SZELKE, E. TŐMŐRKÉNY und E. WEISZ, *Chem. & Ind. 1955*, 1517. J. A. FARRINGTON, G. W. KENNER und J. M. TURNER, *Chem. & Ind. 1955*, 601.

[44] J. C. SHEEHAN und G. P. HESS, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1067. J. C. SHEEHAN, M. GOODMAN und G. P. HESS, *ibid. 78* (1956) 1367. J. C. SHEEHAN und J. J. HLAVKA, *J. Org. Chem. 21* (1956) 439; *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 4528.

[45] J. C. SHEEHAN und K. R. HENERY-LOGAN, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 1262. Vgl. G. F. NEWTON, *Nature 179* (1957) 892.

[46] V. DU VIGNEAUD, CH. RESSLER, J. M. SWAN, C. W. ROBERTS und P. G. KATSOYANNIS, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 3115.

[47] R. SCHWYZER, W. RITTEL, B. ISELIN und H. KAPPELER, *Chimia 10* (1956) 265.

[48] W. RITTEL, B. ISELIN, H. KAPPELER, B. RINIKER, und R. SCHWYZER, *Angew. Chem. 69* (1957) 179. W. RITTEL, B. ISELIN, H. KAPPELER, B. RINIKER und R. SCHWYZER, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 614. R. SCHWYZER, B. ISELIN, H. KAPPELER, B. RINIKER, W. RITTEL und H. ZUBER, *Chimia 11* (1957) 335. R. MEIER, F. GROSS, J. TRIPOD und H. TURRIAN, *Experientia 13* (1957) 361.

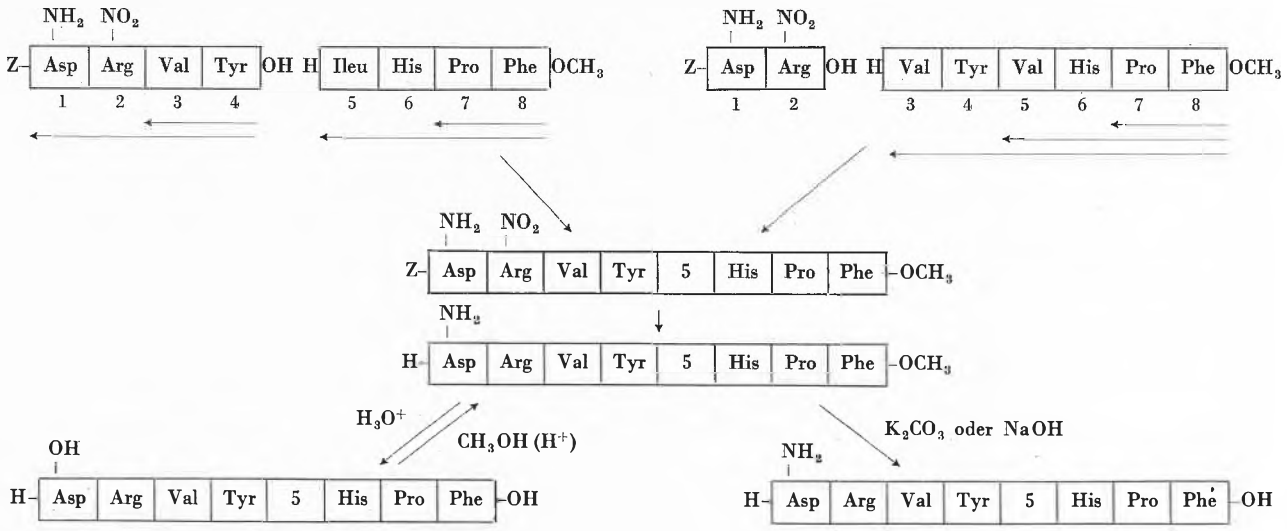


Abb. 12. Synthesen von Ileu[5]- und Val[5]-Hypertensin II und deren Asp-β-amide

Val[5]-Hypertensin II, welches in Rinderserum als Abbauprodukt des entsprechenden Dekapeptides vorkommen dürfte, wurde auf verschiedene Arten durchgeführt[48] (Abb. 12).

Aus den beiden Tetrapeptidderivaten Carbobenzoxy-asparaginyl-nitro-arginyl-valyl-tyrosin und Isoleucyl-histidyl-prolyl-phenylalanin-methylester, welche beide ihrerseits aus Dipeptidderivaten aufgebaut worden waren, wurde das geschützte Oktapeptid zusammengesetzt. Im Falle des Val[5]-Oktapeptides wurde dieses Zwischenprodukt aus dem Dipeptidderivat Carbobenzoxy-asparaginyl-nitro-arginin und dem Methylester des Hexapeptides 3–8 aufgebaut. Das Hexapeptidderivat wurde unter Verwendung der Carbobenzoxy- und Carbodiimid-Methoden aus Dipeptidderivaten vom Carboxylende her synthetisiert.

Wie beim Dekapeptid gelang die Abspaltung der Carbobenzoxy- und Nitrogruppen durch katalytische Hydrierung. Die freien Peptid-amide wurden durch vorsichtige alkalische Verseifung gewonnen, die Hydrolyse sowohl der Carbomethoxy- als auch der Carbamidgruppen gelang durch Einwirkung von Salzsäure. Die entstandenen Hypertensinpeptide wurden durch multiplikative Verteilung und durch Chromatographie an einer Cellulosekolonne gereinigt; es ließen sich dann durch Papierchromatographie in den verschiedensten Lösungsmittelsystemen keine Verunreinigungen mehr feststellen. Die Aktivität der reinen Verbindungen erreichte, am Blutdruck der nierenlosen Ratte gemessen, einen konstanten Wert von 20 mal Noradrenalin auf Gewichtsbasis, etwas verschieden von Tier zu Tier[49].

[49] Professor Goldblatt und Dr. Deodhar, Western Reserve University, Cleveland, Ohio, bestimmten die Aktivität von synth. Val[5]-Hypertensin-II-Asp-β-amid zu 3,5 Goldblatt-Einheiten pro μg, was der 2,5- bis 3fachen Aktivität ihrer besten isolierten Präparate von Ileu[5]-Hypertensin II entspricht.

Gleichzeitig ist von Page und Mitarbeitern[50] das Ileu[5]-Hypertensin II (in vorerst 50prozentiger Reinheit) ebenfalls hergestellt worden (Abb. 13). Ihre Synthese zielte direkt auf das Peptid mit zwei freien Carboxylgruppen ab und ließ eine Gewinnung des Monoamids nicht zu. Aus dem Carbobenzoxy-tetrapeptid 3–6 und dem Dipeptidester 7–8 stellten diese Autoren das Carbobenzoxy-hexapeptid 3–8 her, spalteten hydrogenolytisch die

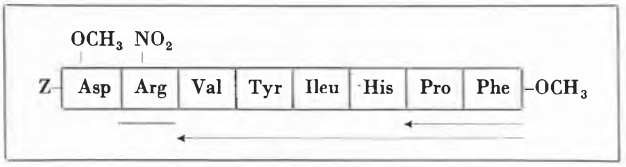


Abb. 13. Synthese von Ileu[5]-Hypertensin II (Bumpus, Schwarz und Page)

Carbobenzoxygruppe ab und kuppelten den Hexapeptidester mit dem gemischten Anhydrid des Carbobenzoxy-asparagyl-nitroarginin-β-methylester mit Kohlensäureäthylester. Verseifung und Reduktion ergab ein Produkt mit etwa der Hälfte der erwarteten Wirkung, was vielleicht auf eine partielle Razemisierung des Argininrestes zurückzuführen ist. Das Material wurde nachträglich auf die gleiche Reinheitsstufe wie unsere Präparate gebracht[51].

Der Unterschied in der 5. Aminosäure bei den Hypertensinen aus Rinder- und Pferdeblut veranlaßte uns, noch weitere Analoge herzustellen[48] (Abb. 14). Einfüh-

[50] F. M. Bumpus, H. Schwarz und I. H. Page, *Science 125* (1957) 886.

[51] F. M. Bumpus, H. Schwarz und I. H. Page, *Abstracts of Papers of the 132nd Meeting of the American Chemical Society, New York, September 8th–13th, 1957*, S. 17 *O.* H. Schwarz, F. M. Bumpus und I. H. Page, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 5697.

rung von Leucin anstelle von Valin oder Isoleucin als 5. Aminosäure vermindert die Wirkung auf den Blutdruck auf etwa die Hälfte; die β-Verzweigung in der Seitenkette der aliphatischen Aminosäure Nr. 5 scheint also für eine maximale Wirkung von einer gewissen Bedeutung zu sein.

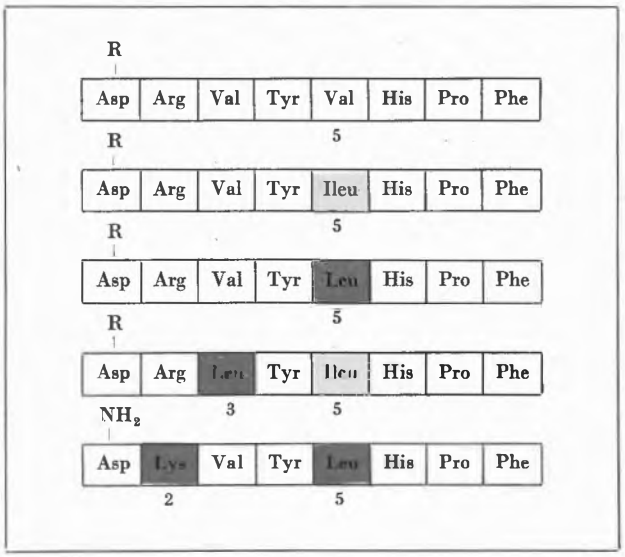


Abb. 14. Val[5]- und Ileu[5]-Hypertensin II-Peptide und Analoge (R = $-NH_2$ und $-OH$)

Einführung von Leucin anstelle von Valin in Stellung 3 wirkt sich dagegen kaum aus: Leu[3]-Ileu[5]-Hypertensin II ist voll aktiv, sowohl in Form des Amids als auch der Dicarbonsäure. Ersatz von Arginin durch eine andere basische Aminosäure, Lysin, bewirkt eigenartigerweise eine starke Reduktion der Wirksamkeit um mehr als eine Zehnerpotenz. Was wir schon beim ACTH angedeutet sahen, scheint sich hier zu bestätigen: daß nämlich die Wirkung stark von der Natur der basischen Seitenketten abhängt.

Auf dem Gebiete der offenkettigen Wirkstoffe sind zurzeit keine vollständigen Synthesen mehr zu verzeichnen. BOISSONNAS[52] reihte in einer bemerkenswerten Arbeit die ersten zwanzig Aminosäuren des ACTH aneinander (vgl. Abb. 1). Im Endprodukt, einem Eikosapeptidmethylester, welcher bereits eine schwache ACTH-Wirkung im Test nach SAFFRAN und SCHALLY[53] aufwies, ließ sich leider die Carbomethoxygruppe nicht ohne prohibitive Komplikationen spalten. In diesem Zusammenhange sind auch die Versuche von K. HOFMANN und Mitarbeitern[39] zu erwähnen, welche zur Synthese der Peptidsequenzen 1–5, 5–8 und 3–10 des Corticotropins führten.

Ein Pentapeptid H·Ser–His–Leu–Val–Glu·OH, welches durch saure Hydrolyse von Insulin gewonnen wurde, konnte von WOOLLEY[54] synthetisch hergestellt werden. Die Verbindung ist unter der Bezeichnung «Strepogenin» bekannt geworden – einer Bezeichnung, welche auch andern durch Abbau natürlicher Polypeptide und Proteine gewonnenen Peptiden zugelegt wurde, welche – wie das erwähnte Pentapeptid – eine gewisse Wachstumswirkung gegenüber Mikroorganismen, vornehmlich *Lactobacillus casei*, besitzen.

c) Synthese heterodet zyklischer Polypeptidwirkstoffe

Als Synthese eines heterodet zyklischen Peptides ist diejenige des Ocytocins von DU VIGNEAUD[46] besonders berühmt geworden (Abb. 15), weil damit zum erstenmal ein Polypeptidhormon synthetisch zugänglich wurde. In ihrer letzten und entscheidenden Phase stützte sich diese Synthese auf die Beobachtung, daß sich reduziertes Ocytocin, bei welchem die heterodete Brücke reduktiv gesprengt ist und die beiden Schwefelatome in der Thiolform vorliegen, durch Oxydation mit Luft wieder in das zyklische Hormon überführen läßt. Das Syntheseproblem reduzierte sich somit auf die Gewinnung eines geschützten Nonapeptides, welches durch Entfernung der Schutzgruppen reduziertes Ocytocin ergibt. Ein Nonapeptidamid, dessen Aminogruppe mit dem Carbobenzoxyrest und dessen Mercaptogruppen mit Benzylresten geschützt waren, erwies sich als geeignet. Die Schutzgruppen wurden durch Natrium in flüssigem Ammoniak entfernt. Luftoxydation lieferte ein Rohprodukt, welches nach eingehender Reinigung ein Ocytocin ergab, welches chemisch und physikalisch mit dem Naturprodukt identifiziert wurde und dessen biologische Wirkung derjenigen des natürlichen Ocytocins entsprach. Mit dieser Synthese wurde die Konstitution endgültig bewiesen, da vorher nicht entschieden war, ob Asparaginsäure- und Glutaminsäurereste mit ihren α- oder mit ihren β- bzw. γ-Carboxylgruppen am Aufbau der Polypeptidkette beteiligt waren[55]. Der Aufbau des geschützten Nonapeptidamids geschah nach dem Schema Tetrapeptid 6–9 plus Tripeptid 3–5. Das Heptapeptid 3–9 wurde zuletzt mit dem Dipeptid 1–2 ergänzt. Bei diesem Aufbau bewährte sich der Tosylrest mehrmals als Schutzgruppe; die Verknüpfungen wurden nach der Phosphitamidmethode von ANDERSON[41] vorgenommen. Interessant ist die Herstellung des Tetrapeptidamides 6–9 aus dem entsprechenden Disulfid durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak, Benzylierung der Mercapto- und Carboxylgruppen mit Benzylchlorid in flüssigem Ammoniak und schließlich Ammonolyse der Estergruppe zum Amid.

[52] R. A. BOISSONNAS, ST. GUTTMANN, J.-P. WALLER und P.-A. JAQUENOUD, *Experientia 12* (1956) 446.

[53] M. SAFFRAN und A. V. SCHALLY, *Endocrinology 56* (1955) 523.

[54] R. B. MERRIFIELD und D. W. WOOLLEY, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4646.

[55] Inzwischen ist auch das biologisch unwirksame Isoglutaminisomere synthetisiert worden. CH. RESSLER und V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 4511.

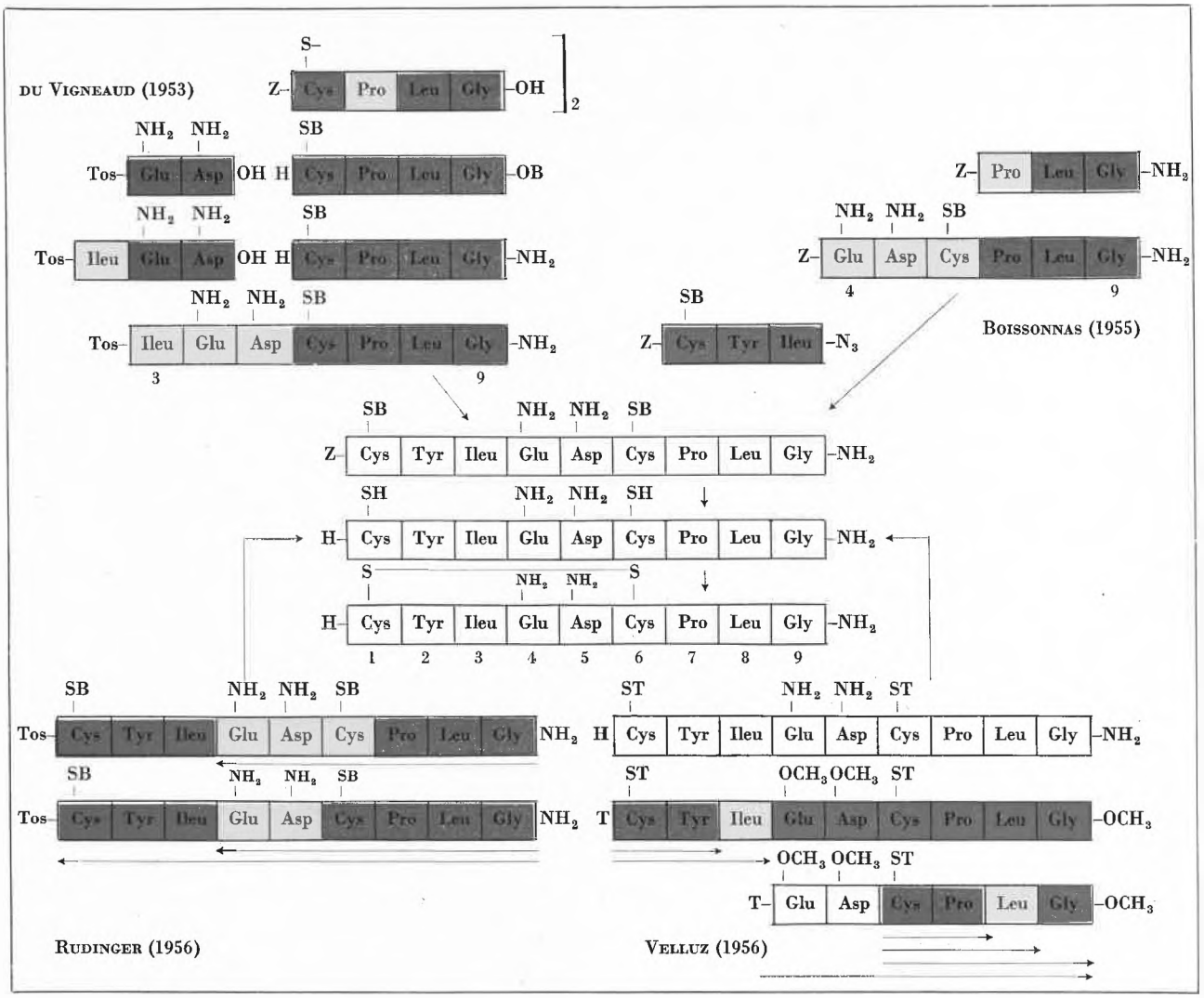


Abb. 15. Synthesen von Ocytocin (Z– = Carbobenzoxy-; Tos– = *p*-Toluolsulfonyl-; B– = Benzyl-. Der Aufbau der Zwischenprodukte erfolgte jeweils in der Reihenfolge grün–gelb–blau–farblos).

Spätere Synthesen des Ocytocins stammen von BOISSONNAS[56], RUDINGER[57] und VELLUZ[58]. Die beiden ersten Autoren bauten ein geschütztes Nonapeptid nach dem Schema Hexapeptid 4–9 plus Tripeptid-azid 1–3. BOISSONNAS verwendete dabei das Carbobenzoxytripeptid 1–3, welches ebenfalls von uns mit der Cyanmethylester-Methode aufgebaut worden war[43]. RUDINGER zog als Schutzgruppe in diesem Falle den Tosylrest vor. Die Synthese von VELLUZ ist besonders bemerkenswert, weil sie konsequent unter Verwendung des Tritylrestes als Schutzgruppe und von Dicyclohexylcarbodiimid als Kondensationsmittel durchgeführt wurde. Die Einführung der drei Carbonamidgruppen wurde, im Gegensatz zu den andern Synthesen, erst auf der Nonapeptidstufe durch Ammonolyse der entsprechenden Methylestergruppen vorgenommen. Die Entfernung der Tritylgruppen geschah mit verdünnter, kalter Säure, wodurch die etwas umständliche Verwendung von Natrium in flüssigem Ammoniak wegfiel. Die Zyklisierung endlich erfolgte auf dem von DU VIGNEAUD vorgezeichneten Pfade.

Auch vom Ocytocin sind einige Analoge synthetisch hergestellt worden (Abb. 16).

Einbau der Aminosäuren Phenylalanin und Arginin und von Phenylalanin und Lysin in die Stellungen 3 und 8 durch DU VIGNEAUD[59] führte zu den natürlichen Hormonen Arginin- und Lysin-Vasopressin mit starker antidiuretischer und blutdrucksteigernder Wirkung. Die von RUDINGER[60] und BOISSONAS[61] dargestellten Ana-

[56] R. A. BOISSONNAS, ST. GUTTMANN, P.-A. JAQUENOUD und J.-P. WALLER, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 1491.

[57] J. RUDINGER, J. HONZL und M. ZAORAL, *Coll. Czech. Chem. Comm. 21* (1956) 202.

[58] L. VELLUZ, G. AMIARD, J. BARTOS, B. GOFFINET und R. HEYMÈS, *Bull. Soc. Chim. France 1956*, 1464.

[59] P. G. KATSOYANNIS, D. T. GISH und V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 4516. M. F. BARTLETT, A. JÖHL, R. ROESKE, R. J. STEDMAN, F. H. C. STEWART, D. N. WARD und V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 2905. V. DU VVIGNEAUD, M. F. BARTLETT und A. JÖHL, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 5572.

[60] J. RUDINGER und Mitarbeiter, *Coll. Czech. Chem. Comm. 21* (1956) 770.

[61] R. A. BOISSONNAS, ST. GUTTMANN, P.-A. JAQUENOUD und J.-P. WALLER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 1421.

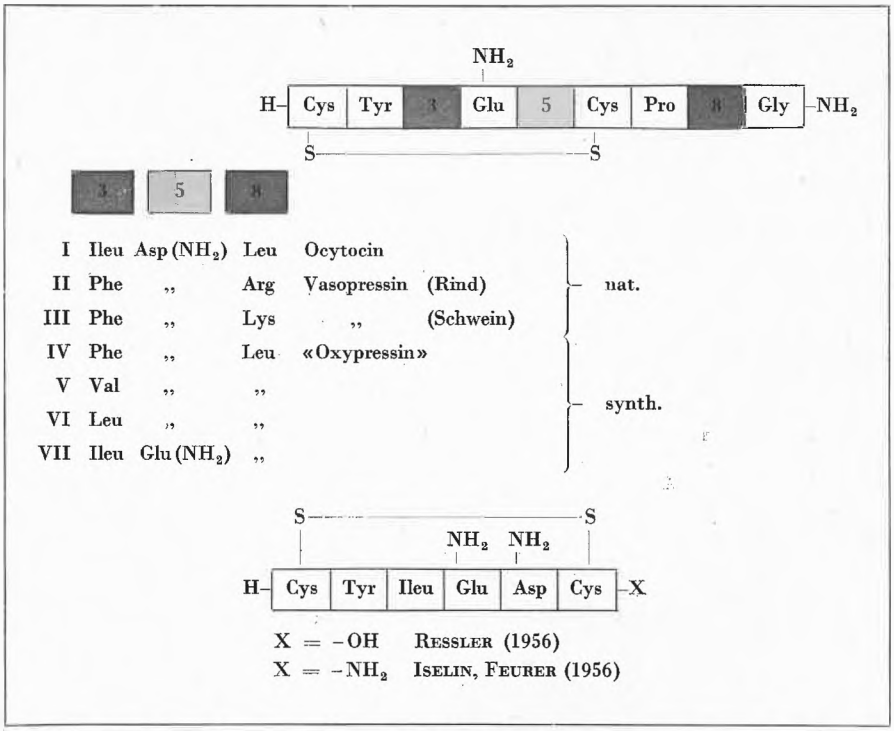


Abb. 16. Analoge des Ocytocins

logen mit Phenylalanin, Valin und Leucin an der Stelle 3 und mit Glutamin an der Stelle 5 (IV–VII) scheinen deutlich weniger wirksam als Ocytocin zu sein – das beste ist dasjenige mit Valin. Eines von diesen Analogen (IV) wurde von KATSOYANNIS, einem Schüler DU VIGNEAUDS, rein dargestellt und Oxypressin genannt[62]. Es besitzt den gleichen Ring wie die Vasopressine und die gleiche Seitenkette wie das Ocytocin, sowohl vasopressorische wie uterotonische Wirkungen sind rudimentär – die blutdrucksenkende Wirkung bei Vögeln ist ebenfalls nur schwach vorhanden, wenn auch nicht im gleichen Maße reduziert wie die andern Effekte.

Der heterodete Ring des Ocytocins wurde mit freier Carboxylgruppe von CH. RESSLER[63], mit Carbonamidgruppe von meinen Mitarbeitern ISELIN und FEURER[64] hergestellt. Die uterotonische Wirkung dieser Analogen ist sehr klein, nach RESSLERS Angaben für ihr Produkt etwa 1/150 derjenigen des Ocytocins, eine vasopressorische Wirkung fehlt ganz.

Kürzlich konnte von BOISSONNAS[61a] durch Oxydation von H · CySH–Tyr–Tyr–Ileu–Glu(NH_2)–Asp(NH_2)–CySH–Pro–Leu–Gly · NH_2 ein erster biologischer Antagonist des Ocytocins gewonnen werden.

Sehr interessante Versuche über die Bildung heterodet zyklischer Polypeptide unter den Bedingungen der Ocytocin-Synthese hat RYDON[65] veröffentlicht (Abb. 17).

[61a] ST. GUTTMANN, P.-A. JAQUENOUD und R. A. BOISSONNAS, *Naturwiss. 44* (1957) 632.
[62] P. G. KATSOYANNIS, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 109.
[63] CH. RESSLER, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 92* (1956) 725.
[64] Unveröffentlichte Versuche.
[65] G. S. HEATON, H. N. RYDON und J. A. SCHOFIELD, *J. Chem. Soc. 1956*, 3157.

Nach seinen Angaben ist die Ausbeute beim oxydativen Ringschluß von Glycinpeptiden mit zwei endständigen Cysteinresten stark von der Kettenlänge abhängig. Bei einer Zunahme der Kettenlänge um je einen Glyzinrest von insgesamt drei Aminosäureresten auf deren sechs, was den Verhältnissen beim Ocytocin entspricht, steigt die Ausbeute kontinuierlich von 0 auf 90%. Es wäre interessant, zu wissen, ob dieser Wert ein Maximum darstellt oder ob noch größere Ringe ebenso leicht gebildet werden. Jedenfalls dürfte auch im lebenden Organismus eine eventuelle reversible Aufspaltung (reduktiv) und Schließung (oxydativ) des heterodeten Ringes bei den betreffenden Hormonen auf keine besonderen Schwierigkeiten stoßen.

d) Synthese homodet zyklischer Polypeptidwirkstoffe

Die erste Synthese eines homodet zyklischen Polypeptidantibiotikums war diejenige des Gramicidins S (Abb. 9, oben). Sie wurde mit der Unterstützung meines Assistenten Herrn SIEBER innerhalb weniger Monate ausgeführt (Abb. 18).

Die erste Aufgabe war die Herstellung eines offenkettigen Dekapeptides mit der richtigen Reihenfolge der Aminosäurereste und mit geeigneten Schutzgruppen. Da-

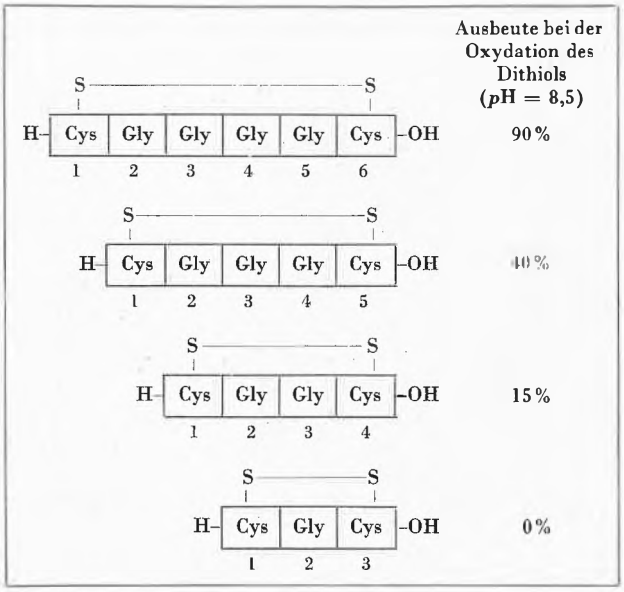


Abb. 17. Oxydativer Ringschluß bei Cysteinpeptiden (RYDON)

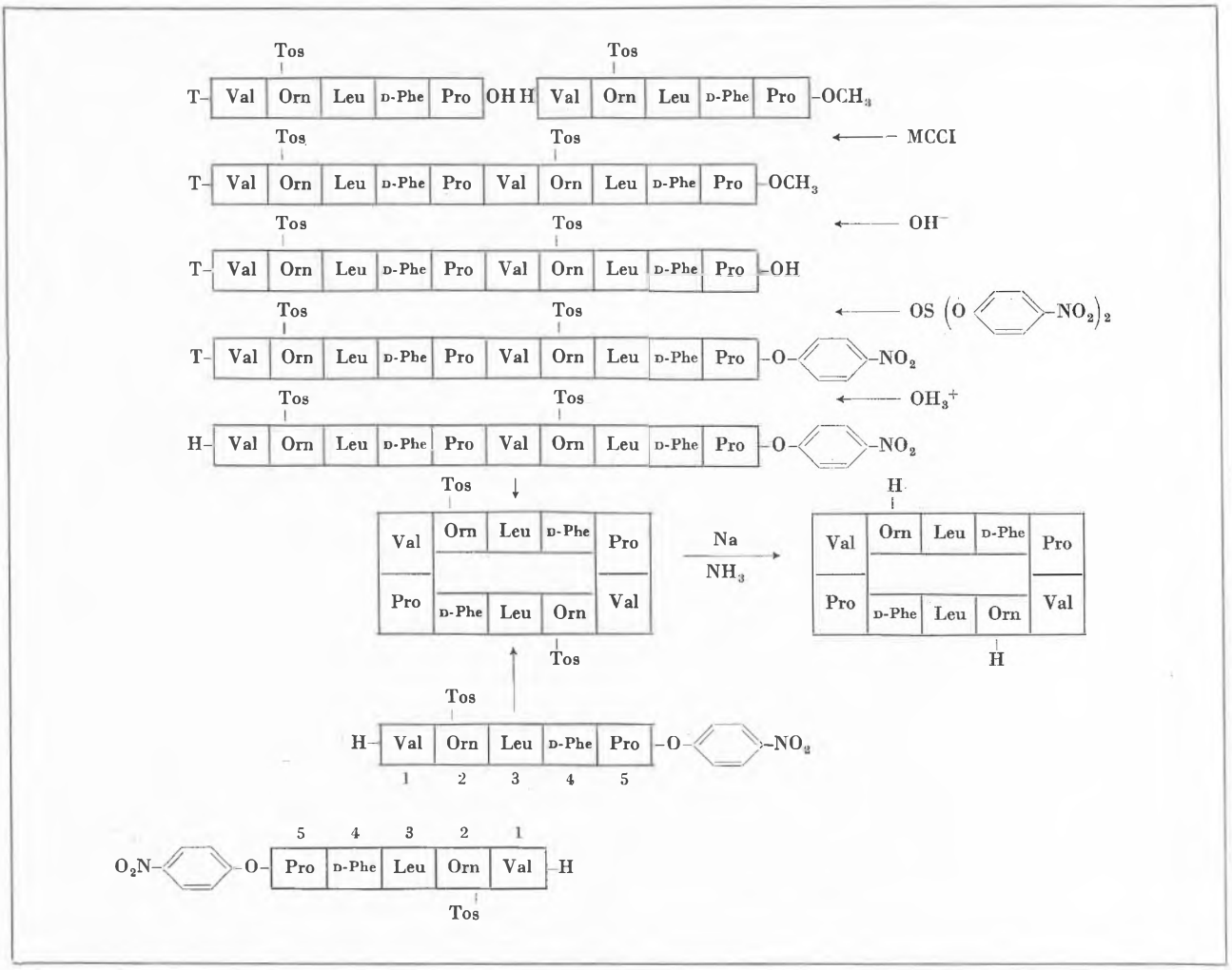


Abb. 18. Synthesen von Gramicidin S

zu wurde die Vereinigung zweier Pentapeptidderivate mit Hilfe von Morpholinyläthyl-3-cyclohexylcarbodiimid (MCCI)[44] gewählt. Als carboxylendständige Aminosäure wurde Prolin vorgesehen, weil damit der Gefahr der Razemisierung bei der Vereinigung der Pentapeptidderivate und beim Ringschluß vorgebeugt wurde. Als Aminschutzgruppen dienten Trityl- und Tosylreste, welche voraussichtlich bei der alkalischen Verseifung der Carbomethoxygruppe weniger Neigung zu Nebenreaktionen zeigen würden als Carbobenzoxygruppen.

Die zweite Aufgabe bestand in der Aktivierung der Carboxylgruppe, der selektiven Abspaltung der Tritylgruppe und im Ringschluß selbst. Die Methoden für diese letzten Schritte mußten erst noch gefunden werden. Wegen der damit erzielbaren relativ hohen Ausbeute – etwa 30% von der geschützten Dekapeptidcarbonsäure bis zum Ditosylgramicidin – wurde der *p*-Nitrophenylester durch Umsatz mit Di-*p*-nitrophenylsulfit[66] hergestellt, daraus die Tritylgruppe mit wäßriger Trifluoressigsäure abgespalten und der Ring in warmem Pyridin – unter Beachtung des Verdünnungsprinzips – geschlossen. Die Tosylreste wurden endlich mit Natrium in flüssigem Ammoniak abgespalten.

Eine Überraschung erlebten wir, als wir versuchten, das der Hälfte des Gramicidins entsprechende *c*-Pentapeptid herzustellen, indem auch hier einwandfrei identifiziertes Gramicidin entstand (Abb. 18, unten): zwei Moleküle des Tosyl-pentapeptid-*p*-nitrophenylesters hätten sich also während der Zyklisierungsreaktion miteinander kondensiert. Eine solche zyklisierende Verdoppelung wurde schon früher, beim Versuch *c*-Triglycyl herzustellen, beobachtet. Es war dabei *c*-Hexaglycyl entstanden[67]. Um diese Erscheinungen zu erklären, muß man annehmen, daß – vorgängig der Zyklisierung – zwei reaktionsfähige Molekeln sich antiparallel nebeneinander legen. Dies könnte am besten nach den Gesetzmäßigkeiten der antiparallelen plissierten Schicht[68] geschehen, der Ringschluß würde dann, im Falle des Gramidicins, durch Verknüpfung benachbarter Prolin-

[66] B. Iselin, W. Rittel, P. Sieber und R. Schwyzer, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 373.

[67] D. G. H. Ballard, C. H. Bamford und F. J. Weymouth, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 6368. J. C. Sheehan und W. L. Richardson, *ibid. 76* (1954) 6329, *77* (1955) 6391. R. Schwyzer, B. Iselin, W. Rittel und P. Sieber, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 872.

[68] L. Pauling und R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA 39* (1953) 247.

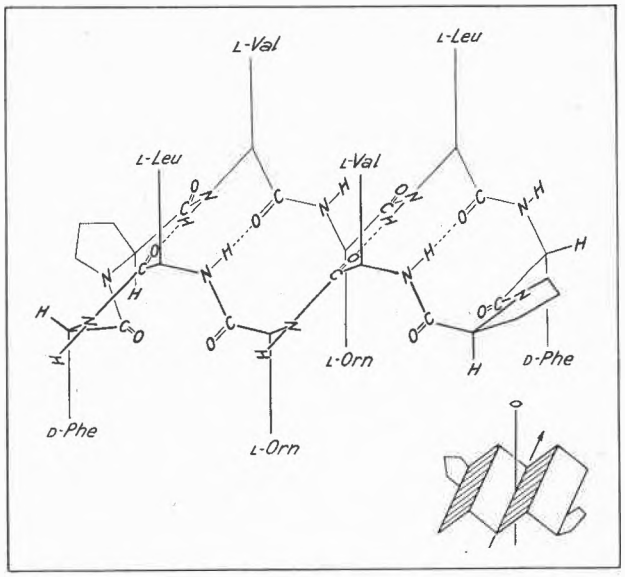


Abb. 19

und Valinreste ohne tiefgreifende Änderung der Konstellation erfolgen können. Die Seitenketten von Valin, Ornithin und Leucin könnten an ihrem Platze im Raume bleiben, was zu folgender Konstellation für die Gramicidin-S-Molekel führen würde (Abb. 19): hinten am Modell läuft die Kette Val–Orn–Leu von links nach rechts, vorn von rechts nach links (die Seitenketten der Aminosäurereste sind zur Verdeutlichung mit den ersten drei Buchstaben des Namens der Aminosäure bezeichnet). Wendepunkte der Kette bilden das Phenylalanin und das Prolin. Die ganze Molekel ist wie zwei aneinander anschließende Firstdächer gebaut, wie im Bilde rechts unten angedeutet. Auf den Flächen liegen jeweils die ebenen Peptidbindungen, an den Winkeln die α-C-Atome. Senkrecht durch die Mitte läuft eine zweizählige Achse. Die Aminosäureseitenketten sind annähernd axial nach oben und nach unten angeordnet. Weil das Phenylalanin die D-Konfiguration besitzt, schaut auch seine Seitenkette in dieser allgemeinen Richtung (bei der L-Form würde der Benzylrest seitwärts, äquatorial liegen). Intramolekular sind 4 von 8 möglichen Wasserstoffbrücken verwirklicht, die andern vier können ohne weiteres extramolekular mit andern Gramicidin-Molekeln abgesättigt werden.

Eine Konstellation der Art, wie sie hier für ein *c*-Dekapeptid dargestellt ist, ist nicht bei allen zyklischen Peptiden möglich. Außer bei *c*-Hexapeptiden, ist sie nur noch möglich bei zyklischen Peptiden mit $4n+2$ Aminosäureresten im Ringe (n gleich einer positiven ganzen Zahl).

Zur selben Zeit, als diese Ideen über die wahrscheinlichste Konstellation des Gramicidins S auf chemischer Grundlage entwickelt wurden, hatte Frau DOROTHY C. HODGKIN ihre röntgenanalytischen Untersuchungen beendigt und daraus geschlossen, daß diese Struktur auch den physikalischen Befunden am besten entspricht[69].

[69] G. M. J. SCHMIDT, DOROTHY C. HODGKIN und B. M. OUGHTON, *Biochem. J. 65* (1957) 744.

Wir haben hier ein Beispiel dafür, wie die synthetische Forschung auch zu so komplizierten Fragen wie die Konstellation von Polypeptiden direkte Beiträge liefern kann.

Über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirkung beim Gramicidin S kann zurzeit fast nichts ausgesagt werden. Arbeiten von HARRIS und WORK[70] und von ERLANGER[71] lassen erkennen, daß bereits Derivate der offenkettigen Penta- und Dekapeptidsequenzen eine gewisse antibiotische Wirkung besitzen. Nach KATSCHALSKY[72] sollen auch Copolymerisate der im Gramicidin vorhandenen sowie verwandter Aminosäuren wirksam sein. Möglicherweise waren in diesen Copolymerisaten wie in Polymerisaten des Glycins[73] größere Mengen zyklischer Peptide vorhanden. Wieviel die Ringstruktur an sich zur Wirkung beiträgt, läßt sich noch nicht entscheiden.

Ausblick

Hinter den kurz geschilderten Synthesen von Polypeptidwirkstoffen steht, hier kaum erkennbar, ein Berg von Arbeit und Rückschlägen. Wenn man mit den heute zur Verfügung stehenden Methoden zu einheitlichen Zwischenprodukten und Endprodukten gelangen will, läßt sich die Mühe auch mit viel Erfahrung kaum vermindern, und der Aufbau größerer Polypeptide wird immer eine Menge von Unsicherheitsfaktoren in sich schließen. Deren bedeutungsvollster bleibt wohl die Gefahr der partiellen Razemisierung bei der Verseifung von Peptidestern und bei der Verknüpfung zweier Peptidderivate[74]. Um überhaupt wesentliche Fortschritte zu erzielen, wird es nötig sein, neue Verfahren zu finden, nach denen sich auch komplizierte Verbindungen über viele Stufen rasch und sicher aufbauen lassen. Erst dann wird es gelingen, die großen theoretischen und praktischen Möglichkeiten, welche das Polypeptidgebiet in sich schließt, voll auszuschöpfen. Erst dann wird man daran denken können, große Moleküle, wie Corticotropin, Insulin und ihre Analogen, zu synthetisieren und vielleicht gar zu den Gründen der spezifischen Wirkung von Fermenten[75] vorzustoßen.

Mit diesem wichtigen Hinweis auf die immer noch überragende Bedeutung der Grundlagenforschung für die weitere Entwicklung des für Wissenschaft und Industrie gleichermassen zukunftsreichen Gebietes der Polypeptidwirkstoffe möchte ich diese Ausführungen schließen.

[70] J. I. HARRIS und T. S. WORK, *Nature 161* (1948) 804; *Biochem. J. 46* (1950) 196, 582.

[71] B. F. ERLANGER, H. SACHS und E. BRAND, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1806. B. F. ERLANGER, W. V. CURRAN und N. KOKOWSKY, *Abstracts of Papers of the 131st Meeting*, S. 18 C. B. F. ERLANGER und L. GOODE, *Nature 174* (1954) 840.

[72] E. KATCHALSKI, A. BERGER, L. BICHOWSKI-SLOMNICKI und J. KURTZ, *Nature 176* (1955) 118.

[73] D. G. H. BALLARD, C. H. BAMFORD und F. J. WEYMOUTH, *Proc. Roy. Soc. A 227* (1954–1955) 155.

[74] Vgl. dazu A. NEUBERGER, *Advances Protein Chem. 4* (1948) 359, und Lit. [42].

[75] Vgl. z. B. D. E. KOSHLAND jr. und M. J. ERWIN, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2659.

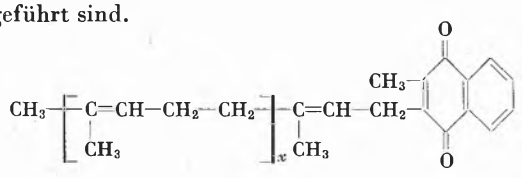
KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Synthese von Vitamin K_2 und isoprenologer Verbindungen*

Ausgehend von *cis*- und *trans*-Geranylaceton haben wir[1] die 4 isomeren Farnesylacetone, die all-*trans*-Formen und je 2 mono-*cis*-Formen des Geranylgeranylacetons und des Farnesylgeranylacetons sowie das all-*trans*-Farnesylfarnesylaceton hergestellt. Die Kondensation der Ketone mit Acetylen unter nachfolgender Partialhydrierung der Dreifachbindung ergab die isoprenologen Linalool-Verbindungen mit 15, 20, 25, 30 und 35 Kohlenstoffatomen. Durch Umsetzung mit 2-Methyl-1,4-naphtohydrochinon und nachfolgende Oxydation wurden daraus die Verbindungen der Vitamin-K_2-Reihe erhalten, die in Tab. 1 mit ihren physikalischen Daten aufgeführt sind.

x	Seitenkette in 3-Stellung			Smp. n_D^{20}	Absorption bei 248 mμ in Petroläther		Dihydrodiacetat		
							Smp.	Absorption bei 230 mμ in Alkohol	
	C-Atome	Name	Konfiguration		$E_{1\,cm}^{1\%}$	ε		$E_{1\,cm}^{1\%}$	ε
1	C_{10}	Geranyl	*trans*	53°	617	19 000	50°	2190	86 500
2	C_{15}	Farnesyl	all-*trans*	1,5588	496	18 700	42°	1880	86 900
3	C_{20}	Geranylgeranyl	all-*trans*	35°	439	19 500	35°	1643	86 900
			Δ^2-mono-*cis*	1,5550	440	19 500			
			Δ^3-mono-*cis*	1,5548	438	19 500			
4	C_{25}	Farnesylgeranyl	all-*trans*	39°	363	18 800	33°	1455	87 100
5	C_{30}	Farnesylfarnesyl	all-*trans*	50°	320	18 600	50°	1298	86 200
			Δ^2-mono-*cis*	1,5454	321	18 600			
			Δ^5-mono-*cis*	1,5448	321	18 600			
6	C_{35}	Farnesylgeranyl-geranyl	all-*trans*	54°	295	19 200	57°	1160	85 100



In Anlehnung an Doisys Vorschrift[2] haben wir aus faulendem Fischmehl Vitamin K_2, Smp. 54°, und außerdem in kleiner Menge eine weitere kristalline Vitamin-K-Verbindung, Smp. 50°, isoliert. Das Vitamin K_2 erwies sich als identisch mit dem synthetisch hergestellten 2-Methyl-3-(all-*trans*)-farnesylgeranylgeranyl-1,4-naphtochinon. Die zweite Verbindung, Smp. 50°, ist identisch mit dem synthetischen 2-Methyl-3-(all-*trans*)-farnesylfarnesyl-1,4-naphtochinon.

Wir danken Herrn Professor Doisy auch an dieser Stelle für die Überprüfung der Mischproben und den Vergleich unserer Präparate mit seinem natürlichen Vitamin K_2.

Die biologische Aktivität im Kückentest nach Dam steigt bei den all-*trans*-Verbindungen mit der Länge der Seitenkette an. Sie ist beim 2-Methyl-3-farnesylfarnesyl-1,4-naphtochinon ungefähr gleich wie beim Vitamin K_1 und scheint beim 2-Methyl-3-farnesylgeranylgeranyl-1,4-naphtochinon (Vitamin K_2) wieder etwas abzufallen. Bei den isomeren Verbindungen mit 20 bzw. 30 Kohlenstoffatomen in der Seitenkette zeigen die Δ^2-mono-*cis*-Verbindungen (*cis*-Doppelbindung in der Nähe des Naphtochinonringsystems) geringere Aktivität als die all-*trans*-Verbindungen; dagegen waren die Δ^3- bzw. Δ^5-mono-*cis*-Verbindungen (*cis*-Doppelbindung weiter vom Naphtochinonringsystem entfernt) gleich aktiv wie die entsprechenden all-*trans*-Verbindungen.

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 20. Januar 1958. Teilweise vorgetragen in Paris am 16. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie, 18. Juli 1957.

[1] Vgl. O. Isler, R. Rüegg, A. Studer und R. Jürgens, *Z. physiol. Chem. 295* (1953) 290.

[2] R. W. McKee, S. B. Binkley, S. A. Thayer, D. W. MacCorquodale und E. A. Doisy, *J. Biol. Chem. 131* (1939) 327.

O. Isler, R. Rüegg, L. H. Chopard-dit-Jean, A. Winterstein und O. Wiss

Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. L. Chardonnens 60jährig

Am 11. Januar feierte Prof. Dr. L. CHARDONNENS, Direktor des Chemischen Institutes der Universität Fribourg, seinen 60. Geburtstag. Professor Chardonnens studierte in Fribourg Chemie, doktorierte im Jahre 1924 bei Professor v. DIESBACH und wirkte anschließend als Assistent am gleichen Institut. Von 1927 bis 1928 war er bei Professor FAJANS in München tätig, um nach seiner Rückkehr nach Fribourg einen Lehrauftrag für physikalische Chemie zu übernehmen. Im Jahre 1934 erfolgte seine Ernennung zum außerordentlichen, 1939 zum ordentlichen Professor. – Neben der für ihn wichtigsten Tätigkeit als Lehrer untersuchte Professor CHARDONNENS hauptsächlich die Reaktionsfähigkeit aktiver Methylgruppen in aromatischen Systemen. 1952 bis 1954 war er Rektor der Universität Fribourg und gleichzeitig Präsident der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft.

Eidgenössische Technische Hochschule. Auf Anregung des Schriftstellers und Einstein-Biographen CARL SEELIG ist in der Schweiz eine Geldsammlung veranstaltet worden mit dem Ziel, der Eidgenössischen Technischen Hochschule eine Büste des großen Physikers ALBERT EINSTEIN zu schenken. Das Ergebnis der Sammlung hat es möglich gemacht, den Bildhauer Dr. HERMANN HUBACHER mit der Schaffung des Bildwerks zu beauftragen. Die in Bronze gegossene Büste, die den Kopf des menschenfreundlichen Gelehrten mit lebendiger Strahlungskraft und eindrücklicher Prägnanz wiedergibt, war kürzlich Mittelpunkt einer kleinen Übergabefeier im großen Hörsaal des Physikalischen Instituts der ETH. Prof. Dr. H. PALLMANN dankte im Namen des Schweizerischen Schulrates und im Namen der Physikprofessoren der ETH dem Initianten CARL SEELIG und den zahlreichen Donatoren. Im Anschluß an die Begrüssungs- und Dankesworte des Präsidenten des Schweizerischen Schulrates sprach Prof. Dr. WOLFGANG PAULI über «Albert Einstein in der Entwicklung der Physik».

Der Bundesrat hat Dr. LEOPOLD ETTLINGER, Dipl.-Ing. Agr. ETH, von Zürich, zurzeit wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für spezielle Botanik, zum ordentlichen Professor für landwirtschaftliche Bakteriologie und Gärungsbiologie an der ETH gewählt.

Universität Bern. A. SÜSSTRUNK, dipl. Physiker ETH, Zürich, erhielt einen zweistündigen Lehrauftrag für praktische Geophysik, insbesondere für Geologen.

Dr. KURT ALLEMANN wurde mit Dank für die geleisteten Dienste als Oberassistent und Lektor am Organisch-Chemischen Institut entlassen.

Die Stimmbürger des Kantons Bern haben einem Kredit von Fr. 9414000.– für den Bau eines Gebäudes für die exakten Wissenschaften zugestimmt. Im neuen Gebäude, das an die Stelle des alten physikalischen Instituts neben dem Hauptgebäude der Universität zu stehen kommt, werden die Institute für Experimentalphysik, Theoretische Physik, Technische Physik, Reine und Angewandte Mathematik, Astronomie und Meteorologie Platz finden.

In Bern wurde am 13. Januar das umgebaute und erweiterte Studentenheim der Universität offiziell dem Betrieb übergeben. Das neue, mit allen modernen Einrichtungen versehene Heim umfaßt einen Vorbau mit den Wirtschaftsräumen und einer 200 Sitzplätze zählenden Mensa sowie das zweistöckige Haupthaus mit verschiedenen Räumlichkeiten, insbesondere für das Bedienungspersonal. Das Haus wird wie bisher alkoholfrei betrieben und vom «Département Social Romand» geleitet, das u. a. auch die Studentenheime in Lausanne und Genf betreut.

Berner Chemische Gesellschaft. Die Berner Chemische Gesellschaft wählte zum neuen Präsidenten PD Dr. E. C. GROB, Oberassistent am Botanischen Institut der Universität. Als Sekretär amtet Dr. E. LÜSCHER und als Kassier Dr. P. VON TAVEL.

150 Jahre Haus Sauerländer in Aarau. Im abgelaufenen Jahre konnte das Haus Sauerländer in Aarau sein 150jähriges Bestehen feiern. Zu diesem Anlaß überreichte der Verlag auf Ende 1957 seinen Freunden eine gediegene mit Bildern geschmückte Festschrift, in der die Entwicklungsgeschichte des Hauses geschildert wird, die gleichzeitig ein Stück schweizerischer Kulturgeschichte widerspiegelt. Der von HANS und HEINZ SAUERLÄNDER gemeinsam geleitete Betrieb umfaßt heute einen Buch- und Zeitschriftenverlag, eine Druckerei und eine Buchbinderei und beschäftigt rund 120 Personen. Seit einer Reihe von Jahren hat sich der Verlag mit großem Einsatz auch an die Herausgabe naturwissenschaftlicher Literatur herangewagt. Die Entwicklung der *Chimia* zu einer international angesehenen Zeitschrift ist ein Beispiel für den Erfolg, mit dem der Verlag sich auf diesem Gebiete betätigt.

† *Dr. R. V. Heberlein.* Am 6. Januar verstarb in Wattwil Dr. RUDOLF VIKTOR HEBERLEIN, Präsident der Verwaltungsräte der Textilveredlungswerke Heberlein & Co. AG, der Swissair, der Gummiwerke Richterswil AG und Präsident des Schweizerischen Energiekonsumentenverbandes. Der Verstorbene hat mit Weitsicht und großer Tatkraft die ihm anvertrauten Unternehmungen gefördert. Er ließ sich dabei von den Prinzipien der wissenschaftlichen Führung und des sozialen Fortschritts leiten.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft: 13. März: Professor JOHN C. SHEEHAN (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge/Mass.), Synthesis of Penicillin. – 14. März (im chemischen Kolloquium, 11.45 Uhr): Professor SHEEHAN, Chemistry of Etamycin.

Berner Chemische Gesellschaft: 27. Februar: PD Dr. W. MINDER (Leiter des Radiuminstituts, Inselspital, Bern), Praktische Probleme der Strahlenchemie. – 14. März: Professor JOHN C. SHEEHAN (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge/Mass.), Synthesis of Penicillin.

Photographisches Kolloquium ETH: 20. Februar: Dr. H. GAJEWSKI (Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Siemens-Reiniger-Werke AG, Erlangen), Neuerungen in der Praxis der Röntgenphotographie (Hörsaal 22 f).

Schweizer Mustermesse. Die 42. Schweizer Mustermesse findet vom 12. bis 22. April 1958 statt. Im Anschluß an die Halle 6 wurde eine Halle 7 errichtet, die eine Bodenfläche von 3800 m² umfaßt und die zusammen mit der Halle 6 der Werkzeugmaschinen- und Werkzeugindustrie zur Verfügung steht.

Dow Chemical International Limited. Zum Leiter der Exportfiliale der Dow Chemical Company in Zürich wurde MICHAEL P. RENAUD ernannt.

Korrosion und Chemie. Unter diesem Thema wird der II. Kongreß der Europäischen Föderation für Korrosion vom 5. bis 8. Juni 1958 in Frankfurt am Main im Rahmen des Europäischen Treffens für Chemische Technik 1958 stattfinden. Es werden 6 Plenarvorträge und 48 Diskussionsvorträge gehalten werden, und zwar zu den Themen: Arten und Ursachen der Korrosion metallischer Werkstoffe; Schutz gegen Korrosion metallischer Werkstoffe; Prüf- und Meßmethoden; Planung und Rationalisierung.

American Association of Spectrographers. Die American Association of Spectrographers kündigt ihr 9. Symposium über Spektroskopie an, das vom 9. bis 11. Juni 1958 in Chicago stattfinden wird. Arbeiten ausländischer Autoren werden entgegengenommen, auch wenn diese nicht selbst am Symposium teilnehmen können. Adresse: H. J. HETTEL, Armour Research Foundation, Chicago 16, Illinois, USA.

Chemical and Petroleum Engineering Exhibition. Vom 18. bis 28. Juni 1958 findet die erste britische Ausstellung für Chemical and Petroleum Engineering in den Olympia Halls in London statt. Adresse: JACK BAKER, 32, Finsbury Square, London E. C. 2.

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

Schweizerische Chemiker-Kammer

Anläßlich seiner letzten Sitzung behandelte der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes unter anderem die Arbeit der Schweizerischen Chemiker-Kammer. Da ihr Präsident, Herr Dr. A. FERRERO, durch zunehmende anderweitige Verpflichtungen in der Leitung der Kammer behindert ist, wurde er unter Verdankung seiner Verdienste seiner Verpflichtungen als Präsident der Schweizerischen Chemiker-Kammer entbunden. Die Geschäfte der Kammer gehen bis zur Wahl eines neuen Präsidenten an den Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über.

Streichung von Mitgliedern

Der Vorstand des SChV hat wegen Nichtbezahlung von Mitgliederbeiträgen folgende Mitglieder aus dem Verbande ausgeschlossen: Armin Joos, dipl. Chem., Muttenz. – Arthur Molinari, dipl. Chem., Riazzino/Locarno. – René Niffenegger, dipl. Chem., Schaffhausen.

Neue Mitglieder

Lachavanne Albert, lic. chem., 24, chemin des Plantaz, Nyon
Willi August Dr., Schaffhauserstraße 11, Glattbrugg 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

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

69. Jahresversammlung in Luzern
am 13./14. September 1957 *

F. RUF (Ludwigshafen am Rhein), *Polyphosphate in Lebensmitteln*

Die Phosphate und im besonderen die kondensierten Phosphate fanden auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in den letzten dreißig Jahren in immer stärkerem Maße als Hilfsstoffe bei der Lebensmittelherstellung bzw. deren Verarbeitung Eingang in die chemische Industrie. Diese Phosphate ermöglichten oftmals überhaupt erst Herstellungsverfahren oder förderten solche zumindest wesentlich.

Die von der dreiwertigen Monophosphorsäure – auch Orthophosphorsäure genannt – bzw. deren Salzen, den Monophosphaten, abgeleiteten «*kondensierten Phosphate*» *stellen integrierende Bestandteile der lebenden Zelle* dar. Sie konnten in Bakterien, Hefen, Schimmelpilzen, Algen und höheren Tieren, z.B. bei Insekten, nachgewiesen werden. Beim Menschen liegen sie vor als Polyphosphorsäureester von Adenin-, Cytidin-, Uridin- und Guanin-Nukleosiden und anderen Verbindungen, die zum Teil Coenzyme darstellen.

* Siehe *Chimia 11* (1957) 368.

Alle in der Lebensmittelindustrie verwendeten Phosphate werden aus primären oder sekundären Monophosphaten bzw. deren Gemischen durch eine thermische Dehydratisierung, also einer Kondensation, *hergestellt*, wobei je nach dem Neutralisationsgrad der Phosphorsäure und den angewendeten Herstellungsbedingungen verschiedenartige «kondensierte Phosphate» erhalten werden. Es können Ketten-, Ring- oder Ring-Ketten-Moleküle entstehen.

Die Gruppe der *kondensierten Phosphate mit Ringstruktur* umfaßt die echten «*Metaphosphate*», denen aber alle markanten und gerade die Polyphosphate auszeichnenden Eigenschaften praktisch fehlen. Deshalb haben diese Metaphosphate keine besondere Bedeutung erlangt und werden in großtechnischem Maße auch nicht hergestellt.

Nur die *kettenförmig gebauten* und als «*Polyphosphate*» bezeichneten Verbindungen dieser kondensierten Phosphate spielen die heute allgemein bekannte anwendungstechnische Rolle. Hierbei unterscheidet man in Abhängigkeit vom Kondensationsgrad, der die Anzahl P-Atome je Molekül angibt, nieder-, mittel- und hochmolekulare Polyphosphate. Bei deren Herstellung hängt die Kettenlänge vom $Na_2O : P_2O_5$-Verhältnis im Schmelzansatz ab.

Die steigende Verwendung dieser Polyphosphate der allgemeinen Zusammensetzung ($Me^{I}_{n+2}P_nO_{3n+1}$) bei der Verarbeitung und Herstellung von Lebensmitteln ist bedingt durch die chemischen Eigenschaften dieser Stoffklasse:

1. Sie sind fähig, als lösliche Ionenaustauscher die den Herstellungs- und Verarbeitungsgang störenden polyvalenten Ionen ihrer Wirkung zu berauben, d. h. zu entionisieren und damit zu inaktivieren, ohne daß die Resorbierbarkeit dieser «gebundenen» Ionen beeinträchtigt wird.
2. Infolge ihres Pufferungsvermögens können sie entweder als Pufferungsmittel oder zur Einstellung bzw. Erzielung eines bestimmten *p*H-Wertes bei der Produktion dienen.

Sie zeichnen sich weiterhin aus durch:

3. gutes Dispergiervermögen,
4. besonderes Stabilisierungsvermögen für Emulsionen und
5. die Wechselwirkung mit tierischen und pflanzlichen Eiweißstoffen durch Erzeugung von Hydratations- und Peptisationseffekten.

Die älteste Verwendung von Polyphosphaten bei der Lebensmittelherstellung ist die von *saurem Natriumpyrophosphat*, also dem Diphosphat, *als Säureträger in der Backpulverindustrie.*

Das von den obengenannten Eigenschaften am umfassendsten Gebrauch machende Anwendungsgebiet liegt in der *Herstellung von Schmelz- bzw. Schachtelkäse*, wobei die Polyphosphate als «Schmelz- oder Richtsalze» dienen. Der technische Fortschritt hierbei beruht im besseren Aufschluß des Caseins unter gleichzeitig mehr oder weniger starker Hydratation des Eiweißes, wodurch überhaupt erst die Erzeugung der guten streichfähigen Schmelzkäse und hochwertigen Käsecremen mit 50% und 60% Fett i. T. ermöglicht wurde. Diese Wirkung der Polyphosphate beim Schmelzvorgang und die Inaktivierung des Calciumions bei der *Kondensmilchherstellung* bedingen die produktionstechnische Notwendigkeit eines solchen Zusatzes von Poly- und Monophosphaten bei der Herstellung dieser Lebensmittel.

Auch die *Trinkwasserbehandlung* mittels Polyphosphaten nach dem *threshold treatment* brachte ein weiteres Anwendungsgebiet für diese Stoffgruppe. Durch diese «Schwellenbehandlung» (Impfung) kann nämlich die Steinbildung sowie eine Ausflockung eventuell vorhandenen Eisens verhindert werden, gleichzeitig verbunden mit einem Korrosionsschutz.

Während seit beinahe zwanzig Jahren die Polyphosphate zur Verhinderung der *Schlachttierblutgerinnung* dienen, wodurch gleichzeitig die Gewinnung des ernährungsphysiologisch so bedeutungsvollen *Blutplasmas* ermöglicht wird, finden Polyphosphate seit etwa zehn Jahren steigende Verwendung als *Brätzusatzmittel bei der Brüh- und Kochwurstfabrikation.* Gerade hierbei kommt der Peptisierwirkung besondere Bedeutung zu, da sie eine Dissoziation des Actomyosins bewirken und dadurch die Herauslösung der Muskeleiweißkörper, also deren Extraktion, erleichtern. Dieses «extraktionsaktive» Verhalten erklärt die Sonderstellung der Polyphosphate und beweist gleichzeitig, daß sie mit den Orthophosphaten und Citraten keine gemeinsame Wirkungsgruppe bilden, letztere damit also keinen Ersatz für die Polyphosphate darstellen können. Bei dem vielfachen «Totversand» der Schlachttiere, der bedingten Verwendung von Kuhfleisch oder der Verarbeitung von kaltem oder gar gefrorenem Fleisch bei der Brüh- und Kochwurstfabrikation ist ein Zusatz von Polyphosphaten produktionstechnisch dringend notwendig, da nur durch eine derartige «prophylaktische» Behandlung volkswirtschaftlicher Schaden vermieden werden kann. Durch Beachtung bestimmter «Kriterien» für polyphosphathaltige Brätzusatzmittel ist eine Erhöhung der Wasserbindefähigkeit und unerwünschte Talgemulgierung ausgeschlossen.

In neuester Zeit finden die *Polyphosphate* Anwendung bei der *Herstellung von Kaltquellpuddingpulver*, wobei sie die Koagulationswirkung von Renin auf Milcheiweiß ersetzen.

Die bei der Speiseeisherstellung vornehmlich als Dispergier- und Stabilisierungsmittel benutzte «Alginsäure und ihre Derivate» sind gegenüber Calciumionen äußerst empfindlich, da in ihrer Gegenwart diese Substanzen unter Verlust ihrer ursprünglich sehr hohen Viskosität durch Koagulation in unlösliches Calciumalginat übergehen. Um diese Gelbildung der Alginate zu verhindern, wird daher gleichzeitig Polyphosphat zugesetzt, da hierdurch die störende Wirkung des Calciums ausgeschaltet wird. Die Zugabe von Polyphosphaten neben Alginaten ist auch hier eine produktionstechnische Notwendigkeit.

Letztlich sei noch die Verwendung der *Polyphosphate als Synergisten* bei der Behandlung der *Fette* mit Antioxydantien erwähnt. Hierbei spielt vor allem die Inaktivierungswirkung der Polyphosphate eine große Rolle, da hierdurch jene Metallionen, die normalerweise die oxydativen Vorgänge katalysieren, wirkungslos werden.

Obwohl diese *gesundheitlich unschädlichen Polyphosphate* als Hilfsstoffe bei der Lebensmittelherstellung unter den Begriff des «absichtlichen chemischen Zusatzstoffes» fallen, ist ihre Verwendung bei der Verarbeitung und Verteilung von Lebensmitteln *berechtigt, da sie den von der FAO und WHO aufgestellten Kriterien für einen solchen Zusatz voll entspricht.*

Autoreferat

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Isotopic Tracers in Biology. An Introduction to Tracer Methodology. 3., erweiterte Auflage. Von M. D. KAMEN. XII + 474 Seiten. Academic Press Inc., New York 1957. Gebunden $ 9.50. – Als 1947 die erste Auflage des KAMENschen Buches erschien, war es ein Pionierwerk: nach dem Krieg wurden radioaktive Tracer leicht zugänglich, zahlreiche Laboratorien begannen sie zu benutzen, und dies war das erste Einführungsbuch. Seither hat sowohl die Lehrbuch- als auch die Originalliteratur auf diesem Gebiet sehr zugenommen; das KAMENsche Buch hat sich den neuen Entwicklungslinien angepaßt, ohne seinen Einführungscharakter aufzugeben. Die ersten drei Kapitel bringen die physikalische Seite: Radioaktivität, Isotopenproduktion, Strahlenphysik, Meßmethodik; als Neuerung gegenüber früheren Auflagen werden auch die stabilen Isotope, vor allem diejenigen von Sauerstoff und Stickstoff, besprochen. Den Kern des Buches bilden drei Kapitel mit ausführlicher Besprechung von Beispielen nützlicher Anwendung von Isotopen in Biochemie und Physiologie. Schließlich werden in vier Kapiteln die Isotopen der biochemisch wichtigeren Elemente einzeln besprochen. Zahlreiche praktische Winke aus der Erfahrung des Autors sowie zwei Kapitel über Strahlungsgefahren und Zähltechniken dienen der Einführung in die experimentellen Methoden. Zwischen der Besprechung der physikalisch-theoretischen Grundlagen und derjenigen der biochemisch-theoretischen Ergebnisse klafft jedoch eine gewisse Lücke an der Stelle, wo der Biochemiker einen klaren Leitfaden zum experimentellen Vorgehen erwarten würde; die Angaben des vorliegenden Buches werden einem Neuling auf dem Isotopengebiet kaum genügen, um selbst zu arbeiten. Wer jedoch eine allgemeine Einführung in die Möglichkeiten, die die Tracermethoden in der Biologie bieten, oder eine Vertiefung bereits vorhandener Kenntnisse auf dem Isotopengebiet sucht, wird das KAMENsche Buch mit sehr großem Nutzen lesen. *H. Dahn*

Lithopone. Von E. A. BECKER. 164 Seiten. Verlag Berliner Union, Stuttgart 1957. Gebunden DM 32.–. – Das Buch vermittelt in klarer und leicht verständlicher Weise einen zusammenhängenden Überblick. In speziell für den Lacktechniker interessanter Weise setzt es sich anfänglich mit den optischen Grundlagen der Weißpigmente auseinander, um anschließend die Entwicklung, Technologie, Eigenschaften und Verwendung von Lithopone recht ausführlich zu behandeln. Die folgenden Kapitel befassen sich mit chemisch-analytischen, physikalisch-technologischen und pigmentoptischen Untersuchungs- und Prüfmethoden, während im Anhang detaillierte Angaben über die Mikrophotographie von Weißpigmenten zu finden sind. Das reichhaltige Literaturverzeichnis bietet die Möglichkeit, sich über Spezialgebiete eingehender zu orientieren. Das Werk läßt sich sehr gut als Handbuch verwenden, sowohl von Fachleuten der pigmentverarbeitenden als auch der Lithopone-Industrie selbst, zumal die gut formulierten und logisch aufgebauten Ausführungen von vielen Photos, Zeichnungen und Tabellen ergänzt werden.

J. Müller

Handbuch der allgemeinen Pathologie, Band 4: *Der Stoffwechsel*, Teil II. Herausgegeben von F. BÜCHNER, E. LETTERER und F. ROULET. XII + 861 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Gebunden DM 198.–. – Dieser Bandteil ist eine der ersten fertiggestellten Lieferungen eines Werkes, in welchem die allgemeine Pathologie samt angrenzender Sachgebiete in zwölf Bänden zur Abhandlung gebracht werden soll. Es gibt zwar bereits mehrere vorzügliche Darstellungen des Stoffwechsels, doch unterscheidet sich die vorliegende von ihnen bezüglich Stoffauswahl und Art der Darstellung: Es werden hier Physiologie und Pathologie von Stoffwechselvorgängen in besonderen Beiträgen einander gegenübergestellt; dabei liegt das Schwergewicht verständlicherweise auf denjenigen Abschnitten der physiologischen Chemie, welche bei der Pathogenese praktisch wichtiger Krankheiten eine Rolle spielen. Im zweiten Bandteil sind es einerseits der Stoffwechsel der Schwermetalle, speziell des Eisens, andererseits die Atmung, mit denen sich der Großteil der Beiträge von verschiedenen Gesichtspunkten aus beschäftigt. – Im ersten Abschnitt behandeln HEILMEYER und WEISSBECKER Funktion und Stoffwechsel der Schwermetalle, VOLLAND und PRIBILLA die Pathologie des Stoffwechsels der Schwermetalle, während die Beiträge, welche speziell dem Hämoglobin und dessen Verwandten gewidmet sind, von STICH bzw. PLÖTNER und BETKE verfaßt worden sind. Ein Beitrag von LANG über die Biochemie des intermediären Stoffwechsels zeichnet sich durch Prägnanz der Darstellung aus und leitet gleichsam zum zweiten Hauptthema dieses Bandes, den Atmungsvorgängen, über. Im Rahmen des dritten Abschnittes ist die Physiologie der Zell- und Gewebsatmung von OPITZ † und LÜBBERS, die Pathologie der zellulären und geweblichen Oxydationen von BÜCHNER sehr ansprechend dargestellt worden, während ein Beitrag von PICHOTKA dem Verhalten des Gesamtorganismus im Sauerstoffmangel gewidmet ist. Der letzte Abschnitt über Elektrobiologie des Stoffwechsels stammt von SCHAEFER. Der Ausnahmestellung dieses Beitrages Rechnung tragend, ist es dem Autor vor allem darum gegangen, das elektrische Verhalten von Membranen und anderen Grenzflächen der Struktur und der Durchlässigkeit dieser Gebilde gegenüberzustellen; auch auf die Zusammenhänge zwischen Erregungsvorgang und dem Ablauf chemischer Reaktionen ist besonderes Gewicht gelegt worden, ganz im Sinne der bereits von STARLING vertretenen Auffassung, wonach sich ein jedes physiologische Problem auf ein chemisches zurückführen lasse. – Dieser Bandteil darf bezüglich Form und Inhalt als wohlgelungen bezeichnet werden. Er gehört nicht nur in die Hand des Fachpathologen; auch vom Kliniker und Biochemiker dürfte er vor allem wegen der zahlreichen instruktiven Illustrationen und dank der umfassenden Bibliographie als ausgezeichnetes Standardwerk gerne zu Rate gezogen werden. Daß bei einem Vielmännerbuch Überschneidungen vorkommen (Atmungskette, Atmungsfermente) ist verständlich und dürfte wie die mehrfach beigegebenen Nachträge auf das Bestreben von Herausgeber und Mitarbeitern zurückzuführen sein, das Werk möglichst lückenlos und modern zu gestalten. *H. Aebi*

Chromatography, a Review of Principles and Applications. Von E. und M. LEDERER. 2. Auflage, XX + 711 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1957. Gebunden hfl. 37.50. – Die wachsende Bedeutung, die den chromatographischen Verfahren in der chemischen Forschung zukommt, spiegelt sich im Anwachsen der Seitenzahl dieses Werkes von 460 (1. Auflage, 1953) auf 700 und in der Verdoppelung der Literaturzitate auf rund 3700. – In den ersten drei Kapiteln geben die Verfasser eine glänzende Übersicht über die Prinzipien und die Technik der Adsorptions-, Ionenaustausch- und Verteilungschromatographie, wobei die papierchromatographische Methode ebenfalls gebührend berücksichtigt ist. Jeder in der Forschung tätige Chemiker wird aus dieser Einführung Nutzen ziehen können, sei es aus der großen Zahl der praktischen Hinweise, sei es aus der übersichtlichen und umfassenden Darstellung des Sachgebietes, welche meist kurz auf die theoretischen Voraussetzungen eingeht, um sich dann eingehender mit den Anwendungsmöglichkeiten zu befassen. Die Tatsache, daß die Gaschromatographie, deren Entwicklung während der Drucklegung des Buches stürmisch fortgeschritten ist, nicht zu ihrem vollen Rechte kommt, wird auch von den Autoren empfunden und durch einen Nachtrag mit den neuesten Literaturzitaten teilweise wettgemacht. Wir möchten die 150 einführenden Seiten des Werkes besonders auch allen Chemiestudierenden in den höheren Semestern zum Studium empfehlen. – Der größere Teil des Buches gibt, nach Substanzgruppen geordnet, einen Literaturüberblick über die Chromatographie von organischen Verbindungen (280 Seiten) und anorganischen Substanzen (100 Seiten). Dabei sind besonders eingehend diejenigen Kapitel gewürdigt, die auch den Biochemiker und medizinisch-chemisch arbeitenden Forscher interessieren, wie die Trennung von Kohlehydraten, Säuren und Lipiden, Aminosäuren, Peptiden und Proteinen. Bei der heutigen Rolle der chromatographischen Technik mußte natürlich eine gewisse Literaturauswahl getroffen werden. Die Tatsache, daß diese Selektion durch Autoren erfolgte, die entscheidend an der Einführung der Kolonnentechnik von TSWETT in die heutige Laboratoriumsmethodik mitgeholfen haben, von Forschern, die der Weiterentwicklung und Anwendung der Chromatographie einen Teil ihres Lebens widmen, bürgt für die Qualität dieser Literaturauswahl. – Das Werk ist mit Autoren- und Sachregister ausgestattet und bietet dem Praktiker eine Fülle tabellarisch angeordneter R_F-Werte.

H. Brandenberger

Pollution des eaux et de l'air. La situation en Europe et aux Etats-Unis. Herausgegeben von der OECE. 230 Seiten. L'Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1957. Geheftet ffr. 900.–. – Die Verunreinigung der Luft und der Gewässer ist, wie wir anhand konkreter Beispiele im eigenen Lande wissen, zu einem Problem geworden, das immer dringender einer annehmbaren Lösung harrt. Die OECE hat nun durch Erhebungen in den ihr angeschlossenen Ländern und in den USA vor allem die Zustände untersucht, die sich aus den Abgasen und Abwässern der chemischen Industrie ergeben. Die zusammengefaßten Ergebnisse der Recherche sind sehr umfangreich und betreffen einerseits die einschlägigen gesetzlichen Maßnahmen in den verschiedenen Ländern, anderseits die Beobachtungen, die in den wichtigsten Industriezweigen gemacht worden sind. Die daran geknüpften Empfehlungen der OECE sind sehr allgemeiner Art, und man hat den Eindruck, daß eine befriedigende und zugleich wirtschaftlich tragbare Beseitigung der Übelstände noch geraume Zeit in Anspruch nehmen werde. *A. Bieler*

Chemische Laboratoriumstechnik, 5. Auflage. Von W. WITTENBERGER. XI + 352 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1957. Gebunden Fr. 22.50. – *Chemische Laboratoriumstechnik*, eines der wenigen Bücher, das in kurz gedrängter Form die wichtigsten Laborutensilien und ihre Handhabung beschreibt, hat innert weniger Jahre seine fünfte Auflage erlebt. Dies beweist zur Genüge, daß gerade auf diesem Gebiet ein Bedürfnis zur Einführung und Information herrscht und daß das Buch diesem Bedürfnis im richtigen Maß entgegenkommt. Anhand möglichst einfacher Beispiele aus jeder Richtung der Laborarbeiten soll dem jungen Laboranten und allen Anfängern im chemischen Laboratorium gezeigt werden, mit welchen Mitteln man ein chemisch-technisches Problem löst. Bei der Mannigfaltigkeit der Laborapparaturen kann das Buch natürlich keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, sondern will orientieren und anregen, Einzelheiten in der Spezialliteratur nachzulesen. Wie schnell die Laboratoriumstechnik im letzten Jahrzehnt fortgeschritten ist, geht aus dem Buch selber hervor: das eine oder andere erwähnte Hilfsmittel ist innerhalb eines Jahres schon wieder modifiziert worden. Laboranten, Technikern, allen Anfängern im chemischen Laboratorium und all denen, die mit der Einrichtung eines Labors betraut werden, sei *Chemische Laboratoriumstechnik* bestens empfohlen. *H. Eschmann*

Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering. Von R. E. JOHNSTONE und M. W. THRING. XI + 307 Seiten. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1957. Gebunden $ 9.50. – Jeder technische Chemiker kennt die schwierigen Probleme, die sich bei der Übertragung eines Verfahrens von der Versuchsanlage in den industriellen Maßstab ergeben. Diese Fragen werden nun zum erstenmal umfassend im vorliegenden Werk behandelt, welches eine Lücke in der großen Reihe der «Chemical Engineering Series» ausfüllt. Die Verfasser unterscheiden zwischen zwei verschiedenen, zum Teil allerdings miteinander verwandten Gebieten. Das erste betrifft die Berechnungen für den Übergang von einer kleineren (pilot plant) zu einer größeren Anlage, das andere hingegen die Modelle bestehender Anlagen, an denen sich Versuche einfacher und wirtschaftlicher ausführen lassen als an der Anlage selbst. Obwohl dabei die Mathematik reichlich zur Anwendung gelangt, so erfordert sie mit wenigen Ausnahmen nicht überdurchschnittliche Kenntnisse. – Die ersten Kapitel behandeln die theoretischen Grundlagen der Übertragungsprobleme, so das Ähnlichkeitsprinzip, die Dimensionalanalyse, die Differentialgleichungen, die Extrapolation und andere. Es folgen dann die Anwendungen auf bestimmte Apparatetypen, von denen vor allem die Filter, Füllkörperkolonnen, Reaktionsgefäße und Öfen berücksichtigt sind. Die allgemeine Theorie und die Anwendungen von analogen Modellen sind in einem besonderen Kapitel zusammengefaßt, wobei nebst den Differentialgleichungen auch die Vektoranalyse herangezogen wird. Die Benützung des Werkes wird durch einen Anhang erleichtert, welcher eine Terminologie und Verzeichnisse von Dimensionen der physikalischen und chemischen Eigenschaften und von dimensionslosen Gruppen enthält. Ein nach Gegenständen geordnetes Literaturverzeichnis ergänzt das leicht lesbare und dem Verfahrenstechniker zweifellos willkommene Buch.

A. Bieler

L'Industrie chimique en Europe. Etude préparée par le comité des Produits Chimiques. Herausgegeben von der OECE. 217 Seiten. L'Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1956. Geheftet ffr. 700.–. – Der neueste Bericht enthält instruktive Angaben über die Entwicklung der chemischen Industrie in den OECE-Ländern in den Jahren 1950 bis erstes Semester 1956. Nebst den allgemeinen Ausführungen über das ganze Gebiet finden wir detaillierte Besprechungen der einzelnen Länder und Warengruppen. Besonders anschaulich läßt sich die Entwicklung anhand guter Diagramme verfolgen. Als Beispiel sei nur der Produktionsindex (1950 = 100) erwähnt, der in den OECE-Ländern bis Ende 1955 auf 164 gestiegen ist, während er in den USA mit 138 relativ niedriger ist. Ferner ist in Europa der Index der chemischen Produkte in diesen Jahren wesentlich stärker angestiegen als jener der gesamten industriellen Produktion. Im Anhang vermitteln statistische Tabellen ein umfangreiches Zahlenmaterial. *A. Bieler*

Wissenschaftliche Grundlagen für die technische Durchführung chemischer Umsetzungen. Dechema-Monographien Nr. 392–410, Band 29. Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen e. V., Frankfurt am Main. 380 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Geheftet. – Der neue Band enthält 19 Vorträge, die anläßlich der 31. Dechema-Jahrestagung 1956 in Frankfurt am Main gehalten worden sind. Der einleitende Vortrag von K. Winnacker (Frankfurt am Main-Höchst) behandelt die Aufgaben der chemischen Technologie in Forschung, Lehre und Wirtschaft. Die übrigen Vorträge betreffen chemische, physikalische und verfahrenstechnische Fragen zu dem zur Diskussion stehenden Thema der Tagung. Ein schweizerischer Beitrag von A. Guyer (Zürich) gibt eine Übersicht über den «Wasserstoff als Reaktionskomponente bei Druckprozessen». Es werden Herstellung und Eigenschaften des Wasserstoffs einschließlich der Korrosions- und Materialprobleme besprochen. Als Beispiele für neuere Anwendungsgebiete des Wasserstoffs werden katalytische Hochdruckhydrierungen und -reduktionen einer Reihe von Körperklassen beschrieben, wie sie am Technisch-chemischen Laboratorium der ETH bearbeitet worden sind. *A. Bieler*

Techniques de Biochimie. Par P. Thomas et D. Reymond. 182 pages. J. B. Baillière et Fils, Paris 1958. Broché ffr. 1800.–. – Dans cet ouvrage on trouve, pour commencer, la description de quelques techniques générales et d'appareils spéciaux : chromatographie d'adsorption et sur papier, emploi d'échangeurs d'ions, électrophorèse, appareil de Warburg, etc. Suivent les réactions des grandes classes de composés d'intérêt biologique ainsi que la préparation de quelques-uns de leurs représentants les plus importants. La troisième partie est consacrée à l'enzymologie : préparation et dosages de certains enzymes caractéristiques et préparation, par voie enzymatique, de quelques produits. Ce petit livre, rédigé d'une manière concise mais suffisamment détaillée, contient quelques notions théoriques ; il s'agit toutefois essentiellement d'un manuel de laboratoire. Contrairement à d'autres ouvrages destinés principalement aux médecins et aux étudiants en médecine, il s'adresse avant tout aux étudiants en sciences et rendra également service aux chimistes désireux de se familiariser avec les techniques biochimiques : pour cette raison, il comble certainement une lacune de la littérature de langue française. Maintenant que la biochimie générale a commencé à figurer dans les plans d'études de sciences chimiques de nos Hautes Ecoles, la parution de cet ouvrage est particulièrement bienvenue.

Th. Posternak

Grundlagen der Chemie. Anorganische Chemie in einfacher Darstellung. Von K. Hennies. XXIV + 455 Seiten. Verlag Hans Carl, Nürnberg 1957. Gebunden DM 18.50. – Dieses Buch ist nicht für den Chemiker geschrieben, wohl aber für alle, welche die Chemie als wichtige Ergänzung zu ihren beruflichen Kenntnissen benötigen. Trotzdem ist es nicht bloß eine populäre Darstellung, sondern ein ernst zu nehmendes Lehrbuch, das dem Leser gründliche Kenntnisse vermittelt. Der systematische Aufbau gestattet es dem Lernenden, vom Einfachen zum Komplizierteren vorzudringen. Dabei werden ihm die wichtigsten Elemente, geordnet nach dem periodischen System, vorgeführt. Der Beschreibung technisch wichtiger Stoffe und Prozesse wird besonderes Gewicht beigelegt. An passender Stelle sind die wichtigsten Gesetze der allgemeinen und physikalischen Chemie eingefügt. Das Werk ist zum Selbstunterricht sehr geeignet und kann dem Anfänger empfohlen werden. *P. Schindler*

Fundamentals of Chromatography. Von H. G. Cassidy. Vol. X der von A. Weissberger herausgegebenen Reihe «Technique of Organic Chemistry». XII + 447 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1957. Gebunden $ 9.75. – Die große Bedeutung, die heute den chromatographischen Methoden auf allen Gebieten der organischen Chemie zukommt, hat dazu geführt, die zwei Kapitel des Bandes V der Serie «Technique of Organic Chemistry» in erweiterter Form herauszugeben. In drei allgemeinen Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen der chromatographischen Trennung behandelt. Zwei Kapitel sind der Verteilungschromatographie in Kolonnen und auf Papier, je eines der Adsorptionschromatographie, den Trennverfahren mit Ionenaustauschern, Redoxaustauschern und den Flotationsmethoden gewidmet. Den Schluß bilden vier Kapitel, die man als «Winke für die Praxis» bezeichnen könnte. Im Vergleich zum bekannten Standardwerk von E. und M. Lederer ist die Theorie der Trennverfahren wesentlich eingehender dargestellt; das Buch ist deshalb für Chemiker, die bereits praktische Erfahrung auf diesem Gebiete haben, sehr anregend. Als Handbuch für den Fernerstehenden eignet es sich jedoch weniger. So wird man, um ein Beispiel zu nennen, auf Grund der kurzen Erwähnung der Brockmann-schen Einteilung (S. 220) und ihrer Besprechung auf S. 237 kaum erkennen, welch große Bedeutung die Verwendung verschiedener, selbst nach Brockmann hergestellter Aktivitätsstufen von Aluminiumoxyd hat. *H. Zollinger*

Adreßbuch Deutscher Chemiker 1956/57. Gemeinsam herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker und vom Verlag Chemie. 604 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Gebunden DM 15.–. – Das neue *Adreßbuch Deutscher Chemiker* hat die bewährte Anordnung früherer Bände übernommen, nämlich das alphabetische Namenverzeichnis und das Ortsverzeichnis. Das Namenverzeichnis wurde insofern erweitert, als es nun neben der Geschäftsadresse auch die private Adresse nennt. Es sind nicht nur die der Gesellschaft Deutscher Chemiker angeschlossenen Mitglieder aufgeführt, sondern, soweit sie bekannt waren, alle Chemiker mit abgeschlossenem Studium des Deutschen Bundesgebietes. – Neben dem Vorstand der Gesellschaft und ihrer Ortsverbände und Fachgruppen sowie den verschiedenen Zeitschriften der Gesellschaft werden auch alle Träger einer besonderen Ehrung erwähnt. – Das Adreßbuch wird so zum umfassenden Nachschlagewerk und seiner Aufgabe vollauf gerecht.

H. Heß

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

25 Nobel-Preisträger, ihre wissenschaftliche Leistung und ihre Veröffentlichungen. Herausgegeben vom Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1957.

Biochemistry of Some Peptide and Steroid Antibiotics. Von E. P. Abraham. XII + 96 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 3.00.

Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome III: *Rubidium, Césium, Francium, Cuivre, Argent, Or.* Herausgegeben von P. Pascal. XII + 838 Seiten. Masson & Cie., Paris 1957. Gebunden ffr. 6900.–.

XVI. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie. Paris, 18.–24. VII. 1957. Hauptvorträge. Experientia Supplementum VII. 355 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel 1957. Gebunden Fr. 36.–.

Tracer Applications for the Study of Organic Reactions. Von J. G. Burr jr. X + 291 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1957. Gebunden $ 7.50.

Introduction to Enzymology. Von A. H. Mehler. VIII + 425 Seiten. Academic Press, New York 1957. Gebunden $ 10.80.

Hochdruck-Heißdampf. Von R. Dolezal. XII + 340 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1957. Gebunden DM 48.–.

Ion Exchange Resins. Von J. A. Kitchener. VIII + 109 Seiten. Methuen & Co., Ltd., London 1957. Gebunden 9 s. 6 d.

Chemistry of the Rare Radioelements. Von K. W. Bagnall. X + 177 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1957. Gebunden 30 s.

Industrial Chemicals. 2. Auflage. Von W. L. Faith, D. B. Keyes und R. L. Clark. X + 844 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 16.00.

Der Schlagversuch in der Werkstoffprüfung. Von W. Späth. 179 Seiten. A. W. Gentner, Stuttgart 1957. Gebunden DM 21.50.

Encyclopedia of Chemical Technology, 1st Supplement Volume. Von R. E. Kirk und D. F. Othmar. XVIII + 974 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1957. Gebunden. $ 25.00.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. *Systematik der Sachverhalte.* Herausgegeben vom Gmelin-Institut in Frankfurt am Main. XIV + 116 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Geheftet DM 72.–.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 28: *Calcium.* Teil B, Lieferung 2, Verbindungen bis Dithionit. Herausgegeben vom Gmelin-Institut in Frankfurt am Main. XVI + 392 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Geheftet DM 219.–.

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage. Band I, Teil 1: *Allgemeine Laboratoriumspraxis.* Herausgegeben von E. Müller. XLIV + 1048 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart/Heidelberg 1958. Gebunden DM 198.–.

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3., neu gestaltete Auflage. 9. Band: *Isocyanate bis Kohlenstoff.* Herausgegeben von W. Foerst. XII + 812 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1957. Gebunden DM 128.–.

Kesselspeisewasser, Technologie/Betriebsanalyse. Von R. Freier. VII + 194 Seiten. Walter de Gruyter, Berlin 1958. Gebunden DM 38.–.

Herstellung von Gelatine-, Haut- und Knochenleim. Von R. Hinterwaldner. 52 Seiten. Moser-Verlag, Garmisch-Partenkirchen 1957. Geheftet DM 25.–.

Nodular Cast Iron, Selective Bibliography 1947–1956. H. Basil, Librarian Crane Co., Chicago 1957.

Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band I, 9. Auflage. Von H. Remy. XXIV + 1073 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1957. Gebunden DM 29.–.

L'Industrie chimique en Europe. Herausgegeben von der OECE. 211 Seiten. Verlag der OECE, Paris 1957. Geheftet.

Thermodynamics of One-Component Systems. Von W. N. Lacey und B. H. Sage. XII + 376 Seiten. Academic Press, New York 1958. Gebunden $ 8.00.

Laborhandbuch für Chemotechniker, Laboranten und verwandte Berufe. Von E. Lommer und H. Thurm. 264 Seiten. Verlag für angewandte Wissenschaften, Baden-Baden 1958. Gebunden DM 18.80.

Chemistry of the Steroids. Von C.W. Shoppee. VIII + 314 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 50 s.

Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Von G. Iwantscheff. 272 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Gebunden DM 29.80.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse zeigen für das Jahr 1957, verglichen mit den Vorjahren, folgendes Bild:

Jahresergebnisse

Warengruppe	1957	1956	1955
	Exportwerte in 1000 Franken		
a) Apothekerwaren	573 152	500 608	454 106
b) Chemikalien*	186 569	179 552	154 733
c) Farbwaren	318 862	299 866	285 402
d) Fette, Öle usw.**	36 154	33 282	33 181
Total	1 114 737	1 013 308	927 422

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Der gesamte schweizerische Export zeigt für das Jahr 1957, verglichen mit den Vorjahren, folgendes Bild:

Jahresergebnisse

Exportgruppen	1957	1956	1955
	Exportwerte in 1000 Franken		
a) Maschinenindustr.	1 485 115	1 330 952	1 225 555
b) Uhrenindustrie	1 303 136	1 151 918	999 818
c) Chem. Industrie	1 114 737	1 013 308	927 422
d) Textilindustrie	984 683	946 177	901 462
e) Übrige Industrien	1 826 201	1 761 105	1 567 947
Total	6 713 872	6 203 460	5 622 204

Wie aus den Tabellen der Jahresergebnisse zu entnehmen ist, erfuhr das Total der schweizerischen Ausfuhren, welche im Jahr 1956 bereits einen Höchstbetrag gegenüber den früheren Jahren aufzuweisen hatten, im Jahr 1957 eine weitere Steigerung. An diesem Zuwachs von ungefähr einer halben Milliarde Franken nahmen teil:

die Maschinenindustrie	mit 30,2 %
die Uhrenindustrie	mit 29,6 %
die chemische Industrie	mit 19,9 %
die Textilindustrie	mit 7,5 %
die übrigen Industrien	mit 12,8 %
	100 %

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse im Dezember 1957, verglichen mit Dezember 1956, betrugen:

Monatsergebnisse

Warengruppe	Dezember 1957	Dezember 1956
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apothekerwaren	41 055	45 885
b) Chemikalien*	13 382	18 072
c) Farbwaren	29 309	29 328
d) Fette, Öle usw.**	2 436	2 617
Total	86 182	95 902

Import

Die schweizerischen Importe chemischer Erzeugnisse pro 1957, verglichen mit den Vorjahren, betrugen:

Jahresergebnisse

Warengruppe	1957	1956	1955
	Importwerte in 1000 Franken		
a) Apothekerwaren	126 415	115 210	95 442
b) Chemikalien*	380 301	326 123	305 304
c) Farbwaren	66 997	57 342	62 142
d) Fette, Öle usw.**	98 209	92 568	78 125
Total	671 922	591 243	541 013

Für den Dezember 1957, verglichen mit Dezember 1956, ergeben die schweizerischen Importe chemischer Erzeugnisse folgendes Bild:

Monatsergebnisse

Warengruppe	Dezember 1957	Dezember 1956
	Importwerte in 1000 Franken	
a) Apothekerwaren	10 997	13 919
b) Chemikalien*	32 424	33 360
c) Farbwaren	5 576	5 697
d) Fette. Öle usw.**	6 925	9 741
Total	55 922	62 717

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Dänemark: Im dänisch-schweizerischen Warenverkehr wurden die Warenlisten stillschweigend um ein weiteres Jahr, d.h. bis Ende September 1958, verlängert.

Großbritannien: Das Warenabkommen zwischen der Schweiz und Großbritannien wurde um drei Monate, d.h. bis Ende März 1958, verlängert. In der Zwischenzeit werden Wirtschaftsverhandlungen über den Warenverkehr für das laufende Jahr stattfinden.

Erleichterungen im gebundenen Zahlungsverkehr: Zusätzlich zu den auf den 1. Mai 1956 dekretierten Erleichterungen im gebundenen Zahlungsverkehr hat nun der Bundesrat mit Wirkung ab 1. Januar 1958 weitere Erleichterungen beschlossen. Auf der Einzahlungsseite wurde die Meldefreigrenze von bisher Fr. 500.– auf Fr. 1000.– erhöht. Bei den Auszahlungen für Schweizer Waren und Leistungen ist die Freigrenze, innerhalb der keine Dokumente zum Nachweis der Auszahlungsberechtigung vorgelegt werden müssen, von bisher Fr. 3000.– auf Fr. 5000.– hinaufgesetzt worden. Ausgenommen von dieser Regelung sind die Länder des zentralisierten Zahlungsverkehrs.

Ebenfalls ab 1. Januar 1958 tritt für die Auszahlungen im zentralisierten und dezentralisierten Zahlungsverkehr eine Gebührenreduktion bei der Verrechnungsstelle ein. Beim zentralisierten Verkehr erfolgt die Herabsetzung von 3 auf 2½‰, im dezentralisierten von 2 auf 1½‰. Die ermächtigten Banken erheben weiterhin 1‰. Ferner konnte die im Rahmen der Europäischen Zahlungsunion zur Deckung der Kosten des Bundes an die Kreditgewährung erhobene Abgabe von 2‰ bis auf weiteres sistiert werden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schädlingsbekämpfung

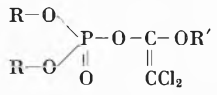
1. Phosphorhaltige Mittel

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

318818 (P 52). Phosphonsäureester, insbesondere zur Bekämpfung von Fliegen. Durch Umsetzung von Chloral mit Dimethylphosphit.

J.R. Geigy AG, Basel:

323247 (53). Akarizid und insektizid wirkendes Mittel, enthaltend eine Verbindung der allgemeinen Formel

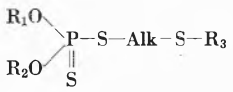


worin R niedrige Alkylreste und R′ einen organischen Rest bedeuten.

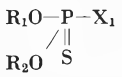
323838 (P 53). Reinigung von 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4′-chlorphenyl)-äthan. Man unterwirft die zu reinigende, nicht über den Schmelzpunkt erhitzte Verbindung einer Zentrifugierung, wobei die Verunreinigungen entfernt werden.

Sandoz AG, Basel:

319579 (53). Dithiophosphorsäureester der Formel:

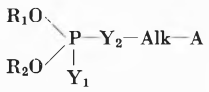


Durch Umsetzung von Verbindungen der Formel

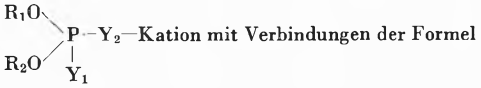


mit Verbindungen der Formel R_3–S–Alk–X_2, wobei in den Formeln R_1 und R_2 aliphatische, niedermolekulare Kohlenwasserstoffreste, R_3 einen Kohlenwasserstoffrest, Alk einen gegebenenfalls substituierten Alkylenrest mit 2 bis 4 C-Atomen und eines der Radikale X Halogen, das andere das Radikal Kation-S bedeuten.

318185 (53). Basische phosphorhaltige Ester der Formel:



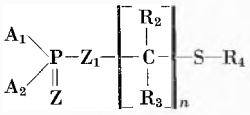
Durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



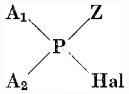
A–Alk–Halogen, wobei R_1 und R_2 niedermolekulare Alkylreste, A den Rest eines sekundären Amins, Alk einen 1,2-Alkylenrest mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, Y_1 und Y_2 Sauerstoff- oder Schwefelatome bedeuten.

Ciba AG, Basel:

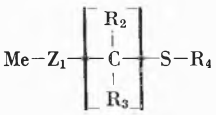
318815 (53). Phosphor enthaltende Verbindungen der Formel



worin A_1und A_2 einen über ein Heteroatom an das Phosphoratom gebundenen organischen Rest bedeuten, R_2 und R_3 Wasserstoff oder einen Alkylrest, Z und Z_1 Sauerstoff oder Schwefel, R_4 einen cycloaliphatischen Ring und der Index *n* eine kleine Zahl bedeuten. Durch Kondensation einer Verbindung der Formel



mit einer solchen der Formel



wobei Hal für ein Halogenatom und Me für ein Metall stehen.

2. Andere Mittel

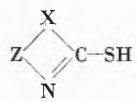
Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

324573 (P 53). Neutrale Ester der Dithiokohlensäure. Durch Umsetzung von Xanthogenaten mit Arylmethylchloriden, welche freie oder veresterte Oxygruppen enthalten. Gute fungizide Wirkung.

324401 (P 53). N-disubstituierte Aminosulfonsäureester. Durch Umsetzung von Salzen von Phenolen mit N-disubstituierten Aminosulfonsäurehalogeniden.

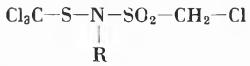
J.R. Geigy AG, Basel:

319940 (53). Heterozyklische Monothiokohlensäureester. Durch Umsetzung von Chlor- oder Bromameisensäureestern mit einem heterozyklischen Merkaptan der Formel

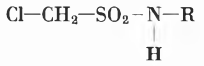


worin X O, S oder NH und Z einen *o*-Arylenrest bedeuten.

317878 (52). Sulfensäureamidderivate der Formel



worin R einen gegebenenfalls substituierten Arylrest bedeutet. Durch Umsetzung von Sulfonsäureamiden der allgemeinen Formel

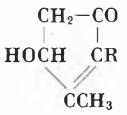


mit Trichlormethansulfenylchlorid. Insbesondere als Fungizid und Saatgutbeizmittel geeignet.

317886 (53). Herstellung von Chlormethansulfonsäure-3,5-dichloranilid durch Umsetzung von Chlormethansulfochlorid mit 3,5-Dichloranilin.

Union Carbide and Carbon Corporation, New York:

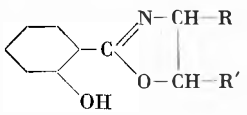
324666 (P 52). Ester der Chrysanthemummonocarbonsäure. Durch Umsetzung von Chrysanthemummonocarbonsäureanhydrid mit einem Cyclopentenolon der Formel:



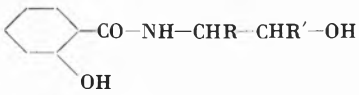
in der R einen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

321108 (P 52)). Oxazolinderivate, die akarizide und fungizide Eigenschaften besitzen und folgende Formel aufweisen:



in welcher R und R′ Wasserstoff oder niedere Alkylreste bedeuten, wobei der Phenylrest außer durch die Oxygruppe durch mindestens ein Halogenatom substituiert ist. Man bringt entsprechend substituierte 2-Oxy-benzoesäure-β-oxy-äthylamide der Formel



mit einem Dehydratisierungsmittel zur Reaktion.

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Milano:

319939 (P 51). Neue insektizide Verbindung. Man behandelt Iridomyrmecin mit einer Lösung eines alkalischen Stoffes und säuert dann an, derart, daß ein Isomeres des Iridomyrmecins mit dem Schmelzpunkt 56,6 bis 57°C und dem optischen Drehvermögen $[\alpha]_D^{20} = -52{,}5°$ ($c = 4$; Äthylalkohol) entsteht.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

319231 (P 52). 2,4,5-Trichlor-phenoxyalkancarbonsäuren bzw. deren Ester. Man behandelt 2,5-Dichlor-phenoxyalkancarbonsäuren bzw. deren Ester mit Chlor.

Siegel & Co., Köln-Braunsfeld:

321771 (53). Verfahren zur Verstärkung der Wirkung von Kontaktinsektiziden. Man setzt den letzteren ein Silikonöl zu.

Dr. chim. Americo Mosca, Cuneo:

322144 (57). Unkrautvertilgungsmittel, enthaltend eine Aluminiumverbindung, die Al-Ionen abgibt, ein Haftmittel und einen Farbstoff.

Darius Molho, Ecully (France):

322148 (P 53). Rattenvertilgungsmittel, enthaltend als Wirkstoff ein 2-Arylindandion-1,3.

Boots Pure Drug Company Limited, Nottingham:

322149 (54). Akarizides Mittel, enthaltend Benzyl-*p*-chlorphenylsulfid.

Esso Research and Engineering Company, Elizabeth (USA):

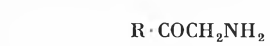
323835 (P 53). Fungizides Mittel, enthaltend chloriertes Isophoron und ein wasserunlösliches Kupfersalz.

Textilveredlung

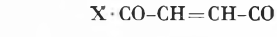
1. Optische Aufhellungsmittel

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

318823 (P 52). Fluoreszierende Verbindungen der heterozyklischen Reihe. Man behandelt Aminoketone der Formel



worin R einen Rest der Benzolreihe bedeutet, mit Verbindungen der Formel



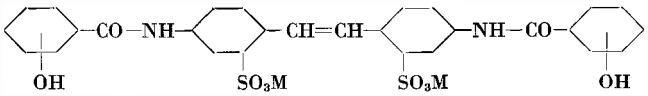
worin X eine gegen die Aminogruppe austauschbare Gruppe bedeutet, führt die erhaltenen Acylaminoketone in die entsprechenden Bisoxazole über und sulfoniert diese.

J. R. Geigy AG, Basel:

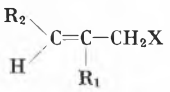
323318 (53). Fluoreszierende Triazolverbindungen. Man führt 2-(Stilbyl-4″)-(arylo-1′,2′ : 4,5)-1,2,3-triazole, welche mindestens in der 2″-Stellung eine Sulfogruppe enthalten, mit Hilfe von Phosphorhalogeniden in die entsprechenden Säurehalogenide über und ersetzt das Halogenatom durch den Rest einer Stickstoffbase.

Sandoz AG, Basel:

318441 (53). Optisches Aufhellungsmittel der Stilbenreihe. Man läßt auf eine Verbindung der Formel



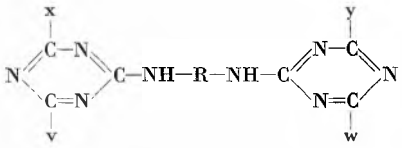
ein Alkylierungsmittel der Formel



einwirken, wobei in den Formeln R_1 und R_2 entweder Wasserstoff oder die Methylgruppe, M ein Kation und X den Rest einer starken Säure bedeuten.

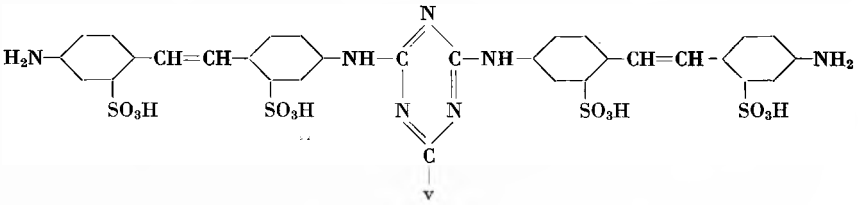
Ciba AG, Basel:

316409 (52). Derivate des Dibenzothiophendioxys. Man läßt auf Verbindungen der Formel



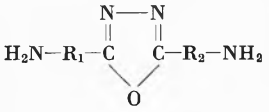
worin R einen in 4- und 4′-Stellung an die —NH-Gruppen gebundenen Diphenylrest und v, w, x und y Reste von basischen Stickstoffverbindungen sind, Schwefeltrioxyd abgebende Mittel in der Weise einwirken, daß am Diphenylrest die Bildung eines Triophenringes stattfindet.

318190 (51). Derivate der 4,4′-Diaminostilben-disulfonsäure-(2,2′). Man kondensiert 2 Mol Cyanurchlorid einerseits mit einer Verbindung der Formel



worin v eine substituierte oder unsubstituierte Aminogruppe bedeutet, und anderseits mit 2 bis 4 Mol einer Verbindung mit reaktionsfähigem Stickstoffatom.

319582 (52). Wasserlösliche Oxdiazolderivate. Man läßt auf Oxdiazolverbindungen der Formel



worin R_1 und R_2 je einen Arylrest bedeuten, Aldehydbisulfitverbindungen einwirken.

2. Präparate zum Färben und Drucken

Imperial Chemical Industries Limited, London:

325426 (53 und 54). Farbstoffpräparat zum Färben von Wolle, enthaltend einen chromierbaren Farbstoff, Ammonium- oder Alkalimetallbichromat und ein Reduktionsmittel.

James Michael O'Flavavan, Berkeley (USA):

324161 (53). Wässerige Paste zum Bedrucken von Geweben aus Silikatfasern, enthaltend eine Stärke oder ein Stärkederivat, das befähigt ist, durch Reaktion mit einer Wernerschen Komplexverbindung und einem Aldehyd unlöslich zu werden, ferner ein wasserlösliches Cellulosederivat und ein Butadienacrylnitril-Copolymer.

Rohner AG, Pratteln:

324162 (53). Druckpaste, enthaltend ein Gemisch mindestens einer stabilisierten Diazoverbindung und eines kupplungsfähigen Anilids, ein Verdickungsmittel und als geruchlosen Entwickler ein Imid einer Dicarbonsäure.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

322597 (P 52 und 53). Präparat zur Herstellung von Eisfarben im Zeugdruck, enthaltend eine neutral spaltbare Diazoaminoverbindung mit einer löslichmachenden Gruppe im Stabilisator, eine Kupplungskomponente für Eisfarben, ein Alkalisalz einer Halogenfettsäure und ein fixes Alkali.

Ciba AG, Basel:

324163 (54). Pigmentierter Drucksatz für die Herstellung von Prägedrucken, enthaltend ein Metallsikkativ und ein in dessen Gegenwart oxydativ trocknendes Harz, das pro Mol mehr als drei ungesättigte Gruppen aufweist.

324424 (53). Farbstoffpräparat, enthaltend als färbende Bestandteile 1,4-Diamino-anthrachinon und ein 1,4-Di-(alkylamino)-anthrachinon, dessen Alkylreste mindestens 2 C-Atome aufweisen.

3. Färbereihilfsmittel

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

319943 (P 52). Kondensationsprodukte von Sulfonen einwertiger Phenole mit primären oder sekundären Aminen und Formaldehyd.

319583 (P 52). Quaternierungsprodukte von Polyaminen. Man setzt β-Halogenalkylamine mit Alkalien um und führt die so erhaltenen Polyamine in quaternäre Ammoniumverbindungen über.

324159 (P 52). Präparat zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften von Färbungen aus substantiven Farbstoffen auf Cellulosefasern, enthaltend eine wasserlösliche höhermolekulare quaternäre Ammoniumverbindung und ein wasserlösliches Salz der Schwefelsäure.

324189 (P 53). Komplexe Kupferverbindungen von Biguaniden des Polyäthylenimins. Man setzt Polyäthylenimin mit Dicyandiamid und kupferabgebenden Mitteln um. Zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften von Färbungen.

4. Wasch- und Reinigungsmittel

Unilever NV, Rotterdam:

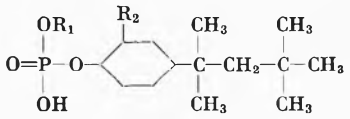
323919 (P 52). Seifenhaltiges Reinigungsmittel, enthaltend ein wasserlösliches oberflächenaktives Alkalisalz einer N-substituierten Aminosäure der allgemeinen Formel

$$R_1R_2N{-}(CH_2)_x\ COOM$$

worin R_1 ein aliphatisches Kohlenwasserstoffradikal mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen, R_2 Wasserstoff oder ein aliphatisches Kohlenwasserstoffradikal, M ein Alkalimetall und x die Zahl 1 oder 2 bedeuten.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

319578 (P 52 und 53). Estersalze der Phosphorsäure. Man führt einen sauren Phosphorsäureester der Formel



in der R_1 eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit höchstens 12 C-Atomen und R_2 Wasserstoff oder eine beliebige Alkylgruppe ist, in die entsprechende Natriumverbindung über und setzt diese mit einem Zinnsalz um.

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf-Holthausen:

324201 (P 52). Herstellung körniger Wasch- und Reinigungspulver. Man führt einen pastenförmigen wasserhaltigen Ansatz eines Wasch- und Reinigungsmittels in ein Pulver über, mischt dem Pulver einen pastenförmigen wasserhaltigen Ansatz zu, der, auf wasserfreie Substanz berechnet, dieselbe Zusammensetzung wie der in das Pulver überführte besitzt, und verfestigt das erhaltene Aggregat unter Wärmeabfuhr.

321104 (P 52). Schwefelsäurehalbester von organischen Hydroxylverbindungen. Durch Umsetzung der Hydroxylverbindungen mit Addukten von Polyäthern und Chlorsulfonsäure.

5. Andere Mittel

Ciba AG, Basel:

316150 (52). Quaternäre Ammoniumverbindungen, die als Weichmachungsmittel für Viscoseseide dienen. Man quaterniert tertiäre Amine, die mindestens 2 höhermolekulare Reste mit je mindestens 8 C-Atomen enthalten, von welchen mindestens einer die Gruppe

aufweist, mit aralkylierenden Mitteln.

319946 (53). Derivate des Dibenzothiophendioxyds. Durch Einwirkung einer Aldehydbisulfitverbindung auf ein 3,7-Diamino-dibenzothiophendioxyd-(5). Die Präparate fluoreszieren, wenn ultravioletten Strahlen ausgesetzt, leuchtend gelb. Zur Behandlung von gefärbten und ungefärbten Textilmaterialien geeignet.

Sandoz AG, Basel:

324665 (53). Abkoch- und Beuchhilfsmittel. Durch Umsetzung eines Polyglykoläthers der Formel

$$R(OC_2H_4)_n\ OH,$$

worin R einen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 C-Atomen und n eine ganze Zahl bedeutet, die größer als 5 ist, mit einer Halogenessigsäure zu einem Carboxymethyläther der Formel

$$R(OC_2H_4)_n\ OCH_2COOM,$$

worin M ein Kation bedeutet.

319230 (52). Imprägniermittel für Cellulosefasern zum Schützen derselben gegen Mikroorganismen. Durch Umsetzung einer wasserlöslichen polymeren Stickstoffverbindung, die durch Kondensation eines Polyäthylenpolyamins mit einer Verbindung der Formel

$$(NCNH_2)_x,$$

worin x 1 oder 2 bedeutet, und Umsetzung des so erhaltenen Kondensationsproduktes mit einem Benzylhalogenid erhältlich ist, mit einem fungiziden Phenol.

Dr. Kurt Quehl, Speyer am Rhein:

323881 (P 52). Bad zum Flammensichermachen von cellulosehaltigen Fasern, enthaltend ein den Flammenschutz herbeiführendes Metalloxyd und nachchloriertes Polyvinylchlorid als Fixierungsmittel.

A. Halter

CHIMIA

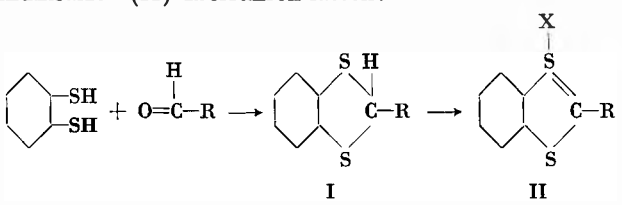
Volumen 12 Fasc. 3 1958 Pag. 79–102

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

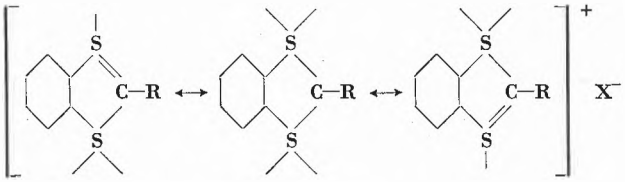
Über Dithiyliummethine*

Dithiobrenzcatechin bildet wie HURTLEY und SMILES[1] zeigten, bei Gegenwart von Säure mit aromatischen Aldehyden leicht zyklische Thioacetale (I), die sich durch saure Oxydation in «2-Phenyl-1,3-benzdithiol-1-sulfoniumsalze» (II) überführen lassen:



I II

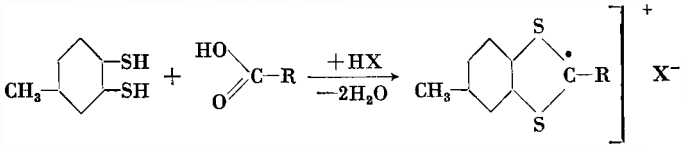
Nach der heutigen Auffassung stellt sich in den Kationen Mesomerie ein im Sinne des Formelbildes:



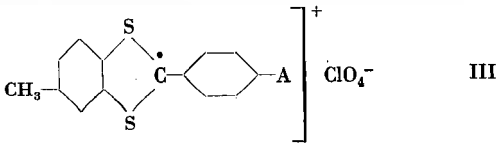
Im folgenden schreiben wir nur die vereinfachte Carbeniumformel und benutzen – vorläufig – die bequeme Bezeichnung «Benzdithiyliumsalze» (statt 1,3-Dithiahydrindeniumsalze oder ähnlichem).

HURTLEY und SMILES benutzten außer Benzaldehyd noch *o*-Nitro-, *p*-Methoxy- und *p*-Oxybenzaldehyd, ferner den Zimtaldehyd und den 2-Oxy-1-naphtaldehyd. Wir dehnten die Untersuchung aus auf weitere Derivate des Benzaldehyds, Zimtaldehyds und andere. Vor allem bei Aldehyden mit stärkeren Auxochromen gehen in saurer Lösung die Leukokörper unter Autoxydation in die Farbsalze über. Als Ausgangsmaterial verwandten wir das käufliche Toluoldithiol.

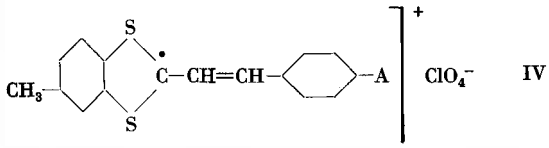
Sehr bequem zugänglich sind Benzdithiyliumsalze mannigfacher Art durch Kondensation des Toluoldithiols mit Carbonsäuren:



Mit aromatischen Carbonsäuren werden so erhalten 2-Aryl-(III), mit Zimtsäuren 2-Styryl-benzdithiyliumsalze (IV), aus Ameisensäure bzw. Essigsäure (+ $HClO_4$) entsteht der Grundkörper der ganzen Reihe (V) bzw. sein 2-Methylderivat (VI)



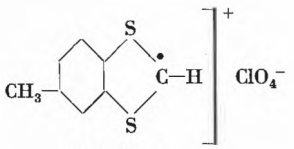
III



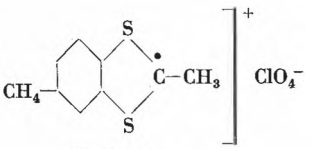
IV

A = H oder Auxochrom

A =	H–	CH_3O–	$(CH_3)_2N$–
III	gelb	gelb	blaurot
IV	gelb	orangerot	blau



V farblos

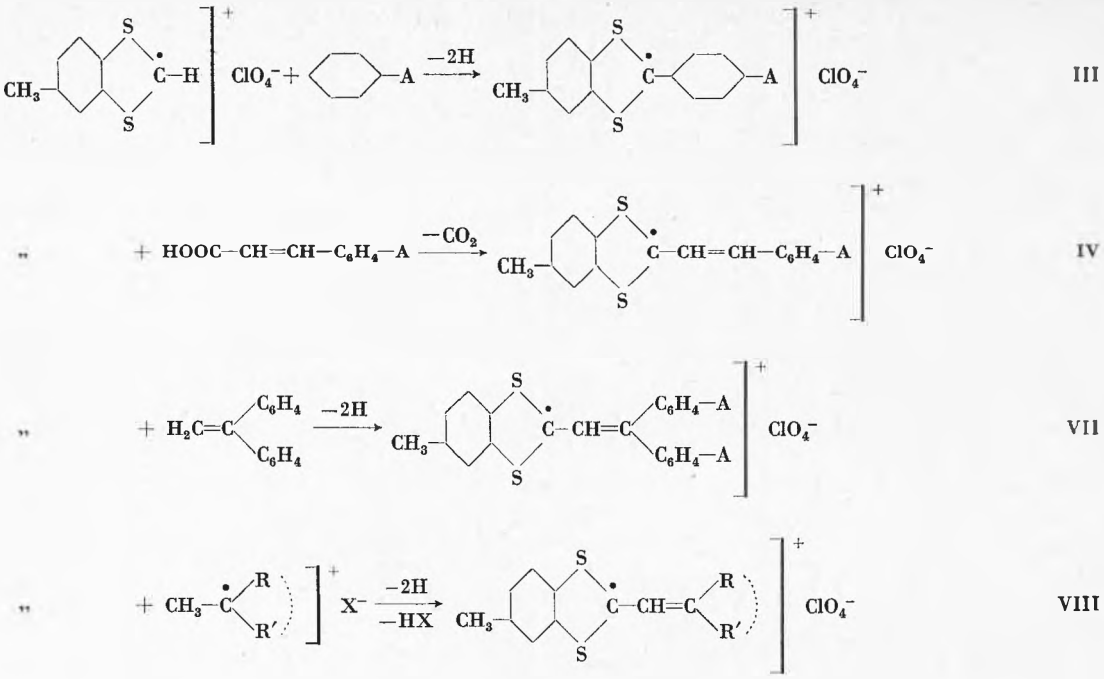


VI farblos

V zeigt in seinem Verhalten große Ähnlichkeit mit Flavyliumperchlorat. Wie dieses kondensiert es in Eisessig leicht mit primären, sekundären und tertiären aromatischen Aminen, Phenolen und sogar mit Anisol und α-Naphtoläthyläther, unter gleichzeitiger selbsttätiger Dehydrierung zu Farbsalzen des Typus III. Mit Zimtsäuren entstehen unter Decarboxylierung Farbsalze des Typus IV, mit Diaryläthylenen solche des Typus VII und mit Methylcarbeniumsalzen Monomethine des Typus VIII:

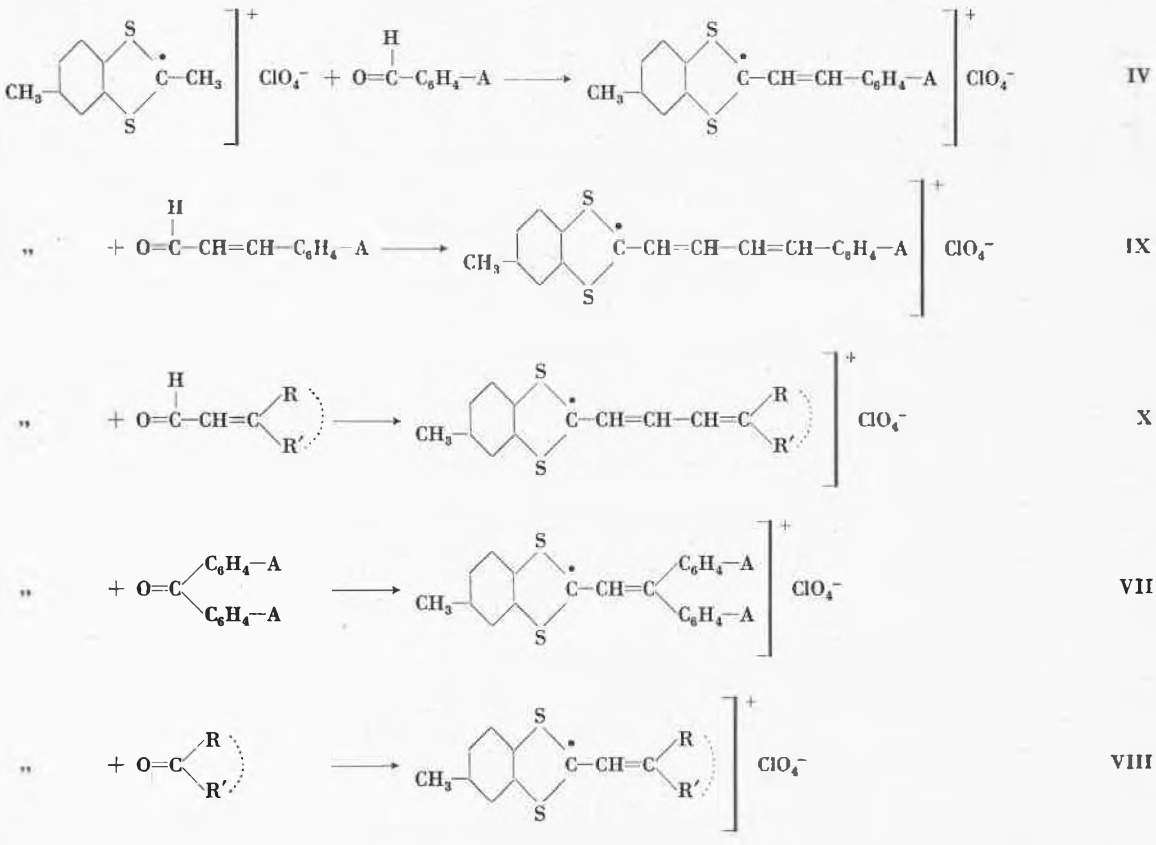
* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

[1] W. H. R. HURTLEY und S. SMILES, *J. Chem. Soc.* (London) *1926*, 1821, *1927*, 534.

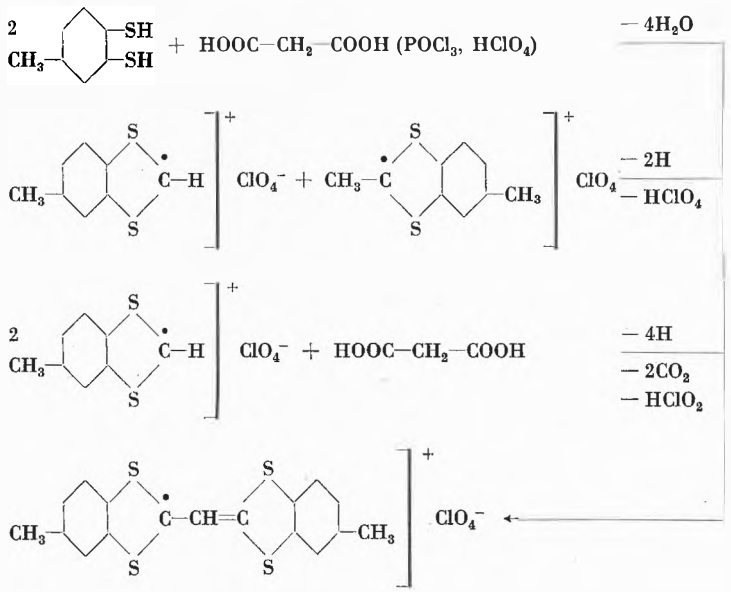


Mit diesen Beispielen sind die Möglichkeiten noch nicht erschöpft, so reagieren auch Verbindungen mit aktiver Methylengruppe.

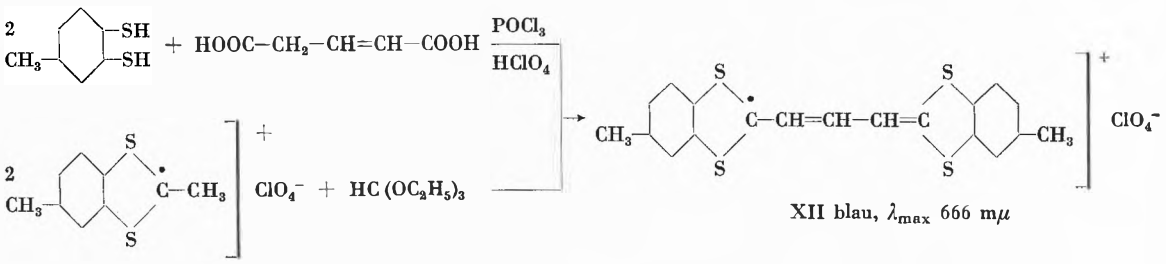
Verbindung VI zeigt den typischen Charakter eines mäßig stark basischen Methylcarbeniumsalzes. Sie kuppelt mit Diazoniumsalzen und kondensiert sehr leicht mit den verschiedensten aromatischen Aldehyden, mit Zimtaldehyden, ω-Aldehyden, zum Teil unter schärferen Bedingungen auch mit Ketonen, Pyronderivaten usw.:



Das symmetrische Monomethin (XI) und das symmetrische Trimethin (XII) lassen sich nach folgenden Methoden fassen:

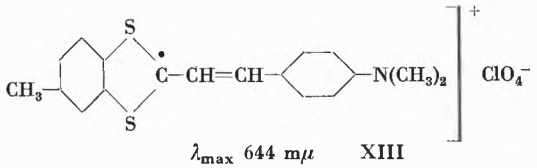


XI blaustichig rot λ_{max} 514 mμ

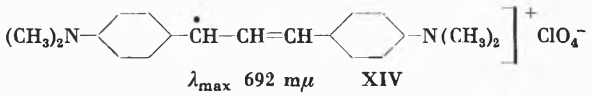


XII blau, λ_{max} 666 mμ

Die Untersuchung wird noch in verschiedener Richtung fortgesetzt. Bezüglich der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe verdient folgende ungewöhnliche Tatsache hervorgehoben zu werden: Der Vinylensprung zwischen XI und XII ist sehr groß (152 mμ). Für das Methin XIII würde sich λ_{max} von XI und XIV der Mittelwert 603 mμ berechnen. λ_{max} liegt aber bei 644 mμ:

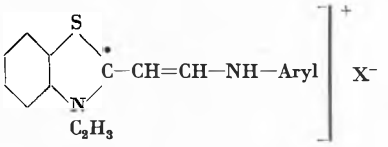


λ_{max} 644 mμ XIII



λ_{max} 692 mμ XIV

Sonst liegen bei unsymmetrischen Methinen die Maxima bestenfalls im errechneten Mittelwert, in der Regel aber bei – vielfach erheblich – kürzeren Wellen. Auch beim nächsthöheren Vinylenhomologen XIII liegt das Maximum noch rund 7 mμ über dem Mittelwert. Kürzlich haben J. Nyss und A. van Dormael[2] bei Verbindungen des Typs



solche bathochrome Abweichungen in der Größenrechnung von 8 bis 15 mμ festgestellt.

[2] J. Nyss und A. van Dormael, *Bull. Soc. Chim. Belgique 65* (1956) 809.

R. Wizinger und L. Soder
Institut für Farbenchemie, Universität Basel

Organische Derivate des Silikagels*

Auf Grund neuerer Untersuchungen (thermischer Abbau, spezifisches Adsorptionsvermögen, aktiver Wasserstoff mit $LiAlH_4$ und B_2H_6, Infrarotspektroskopie usw.) kann die Existenz von Silanolgruppen an den Oberflächen des Silikagels als gesichert betrachtet werden. Diese Silanolgruppen sollten daher mit organischen Reagenzien unter Bildung organischer Derivate des Silikagels reagieren.

1941 beschrieb BERGER[1] die Umsetzung von Silikagel und Tonmineralien mit CH_2N_2; dabei erhielt er sehr unbeständige Methylester. Von Tonmineralien sind zahlreiche organische Derivate hergestellt und charakterisiert worden (siehe Übersicht[2]). Bei Silikagelen wurden hauptsächlich zwei Reaktionen näher untersucht; die Umsetzung mit Alkoholen unter Druck und bei erhöhter Temperatur nach ILER[3] und mit Chlorsilanen[4]. Eine Zusammenfassung über die bekannten organischen Silikagelderivate ist in Vorbereitung[5].

Organische Derivate des Silikagels mit Si—O—C-Bindungen wurden von uns unter anderem auf folgendem Weg in Benzol bei 80 °C oder mit gasförmigen Reagenzien bei noch höherer Temperatur durchgeführt:

$$\equiv Si{-}OH + SOCl_2 \longrightarrow \equiv Si{-}Cl + SO_2 + HCl$$

$$\equiv Si{-}Cl + ROH \longrightarrow \equiv Si{-}O{-}R + HCl$$

Das Silikagelchlorid wurde mit primären, sekundären und tertiären, normalen und iso-Alkoholen mit 2 bis 18 C-Atomen umgesetzt.

Die erhaltenen Derivate zeigten einen Gehalt von 20 bis 100 Milliäquivalenten OR-Gruppen/100 g Silikagelderivat. Diese Derivate sind organophil und hydrophob. Viele Derivate sind nicht mehr mit Wasser benetzbar: diese Eigenschaft hängt vom Umsetzungsgrad und von der Größe und Form von R ab. Die Si—O—C-Bindung wird an sich leicht durch Wasser, Säure und Alkali hydrolysiert. Die relative Beständigkeit der Si—O—C-Bindung ist nur eine Funktion des Abschirmungseffektes durch die Alkoxygruppen[6].

Derivate des Silikagels mit Si—C-Bindungen wurden von uns unter anderem nach folgenden Methoden aus Silikagelchlorid hergestellt:

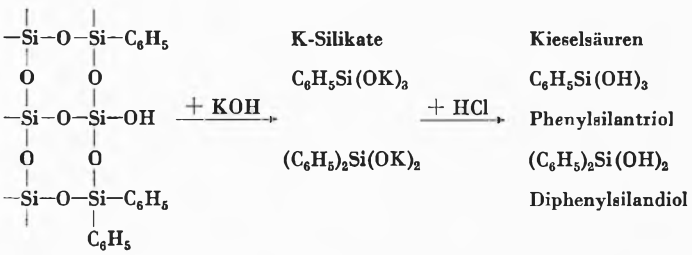
$$(1)\quad \equiv Si{-}Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} \equiv Si{-}C_6H_5 + HCl$$

$$(2)\quad \equiv Si{-}Cl + ClMgR \longrightarrow \equiv Si{-}R + MgCl_2$$

$$(3)\quad \equiv Si{-}Cl + LiR \longrightarrow \equiv Si{-}R + LiCl$$

Die Methoden (1) und (2) können zur Herstellung von Derivaten gebraucht werden, mit Aryl- oder Alkyllithium wurden aber bessere Resultate erzielt (40 bis 60 Milliäquivalente R-Gruppen/100 g Silikagelderivat). Die Si—C-Bindung ist stabil gegen Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien.

Es wurde versucht, durch alkalischen Abbau mit 4-*n* KOH das Siloxangerüst des Phenylsilikagels zu zerstören und aus den Abbauprodukten niedermolekulare siliziumorganische Verbindungen zu isolieren (siehe Schema des Abbaus). Ein ähnlicher Abbau wurde von GENTILI[7] an Phenylmontmorillonit durchgeführt.



Das Phenylderivat wurde aus Silikagelchlorid mit C_6H_5Li hergestellt. Danach wurde das Derivat im Soxhletapparat mit Äther und Benzol erschöpfend extrahiert; dabei konnte aus dem Extrakt $Si(C_6H_5)_4$ isoliert werden. Das gereinigte Derivat wurde mit 4-*n* KOH solange geschüttelt, bis es ganz in Lösung gegangen war. Aus den Abbauprodukten wurden bei *p*H 10 die toluollöslichen Anteile extrahiert. Dieser Extrakt wurde an einer Al_2O_3-Säule chromatographiert. Es wurden verschiedene Fraktionen erhalten, die Si- und C-haltig waren und deren Infrarotspektren eindeutig die Anwesenheit von Si—O—Si- und Si—C_6H_5-Bindungen zeigten. Es konnte eine farblose Masse isoliert werden, die bei 200 °C zu einem harten und unlöslichen Harz weiterkondensierte. Dieses Harz zeigte ungefähr die Zusammensetzung $[(C_6H_5)SiO_{1,5}]_n$. Es dürfte sich dabei um ein Kondensationsprodukt mit einer dreidimensionalen Netzstruktur handeln. Die Infrarotspektren dieses Harzes und eines durch Kondensation von $(C_6H_5)Si(OH)_3$ bei 200 °C erhaltenen Präparates erwiesen sich als identisch. Es müssen sich deshalb am Phenylsilikagel oberflächliche Si—C_6H_5-Gruppen befunden haben.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15.Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

[1] G. BERGER, *Chem. Weekbl. 38* (1941) 42; *C. R. Confér. Pédologie Méditerranéenne*, Alger-Montpellier 1947, S. 119.

[2] H. DEUEL, *Agrochimica 1* (1957) 248.

[3] R. K. ILER, U.S. Pat. 2657149 (1953); U.S. Pat. 2727876 (1955); *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Ithaka (N.Y.) 1955, S. 169. R. K. ILER und S. PINKNEY, *Ind. Eng. Chem. 39* (1947) 1379. E. C. BROGE, U.S. Pat. 2680696 (1954).

[4] S. S. KISTLER, U.S. Pat. 2589705 (1952). F. RUNGE und K. ZIMMERMANN, *J. prakt. Chem. [4] 1* (1955) 283. H. W. KOHLSCHÜTTER, P. BEST und G. WIRZING, *Z. anorg. allg. Chem. 285* (1956) 236.

[5] J. WARTMANN, unveröffentlicht.

[6] R. AELION, A. LOEBEL und F. EIRICH, *Proceedings of the International Congress of Macromolecules*, Amsterdam 1949, S. 118; *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 5705; *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 69* (1950) 61.

[7] R. GENTILI und H. DEUEL, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 106. R. GENTILI, Diss. ETH, Zürich 1957.

KAUTSKY und BARTOCHA[8] berichteten über die Spaltung von Si—O—Si-Bindungen durch Grignardsche Verbindungen. Ebenso ist bekannt[9], daß Disiloxane durch organische Lithiumverbindungen gespalten werden können. Es wurde deshalb vermutet, daß bei der Einwirkung von C_6H_5Li auf Silikagelchlorid nicht nur oberflächliche Si-Phenylgruppen entstehen, sondern daß auch Si—O—Si-Bindungen, unter Bildung von siliciumorganischen Verbindungen, gespalten werden. Zur Stützung dieser Hypothese wurde gewöhnliches, trockenes Silikagel mit C_6H_5Li in Äther : Benzol = 1 : 1 gekocht, und dann wurden die Reaktionsprodukte aufgearbeitet. Das Silikagel zeigte nach Extraktion mit Äther keinen C-Gehalt. Aus dem Extrakt konnten folgende Verbindungen isoliert und eindeutig durch Analyse und Infrarotspektren identifiziert werden: Tetraphenylsilan, Triphenylsilanol und Diphenylsilandiol.

Mit Hilfe organisch-chemischer Methoden läßt sich die Oberflächenkonstitution von Silikagelen studieren. Dabei ist in Zukunft der Wahl möglichst spezifischer Reagenzien und geeigneter Bedingungen besondere Aufmerksamkeit zu schenken. An Silikagelen (und wohl auch an Silikaten) können also, ähnlich wie an organischen makromolekularen Stoffen, polymeranaloge und polymerhomologe Umsetzungen durchgeführt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der Columbia-Southern Chemical Corporation, Barberton (Ohio, USA), ermöglicht; wir danken bestens für diese Unterstützung.

J. WARTMANN und H. DEUEL
Agrikulturchemisches Institut der ETH Zürich

[8] H. KAUTSKY und B. BARTOCHA, *Z. Naturforsch. 10b* (1955) 422.
[9] H. GILMAN, R. A. BENKESER und G. E. DUNN, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 1689. H. GILMAN, N. BENEDICT und H. HARTZFELD, *J. Org. Chem. 19* (1954) 419.

Eine vielstufige Gegenstromextraktionsapparatur mit einem Durchsatz von mehreren Litern pro Stunde*

Nach dem früher mitgeteilten Prinzip der nebeneinanderliegenden kommunizierenden Kammern, in denen die nicht mischbaren Lösungsmittel ohne Emulgierung gerührt und gegeneinander bewegt werden[1], wurde eine Apparatur für größere Flüssigkeitsmengen konstruiert und auf ihre Leistung geprüft.

Sie besteht aus einer Trommel von 40 cm Durchmesser und 15 cm Länge, die um ihre horizontale Achse rotiert und durch parallele Trennwände senkrecht zur Achse in 30 Kammern unterteilt ist. Öffnungen von 0,8 cm Durchmesser in den Trennwänden gestatten den Durchtritt der übereinandergeschichteten Lösungsmittel von Kammer zu Kammer. Ihre Zu- und Ableitung erfolgt axial durch die Stirnwände der Trommel.

Mit Essigester und Wasser als Lösungsmittel und Benzamid sowie Nicotinamid als zu extrahierenden Stoffen wurde die Leistung der Apparatur unter verschiedenen Bedingungen geprüft. Bei der Bewegung der beiden Lösungsmittel gegeneinander mit einer Fließgeschwindigkeit des Wassers von 1 Liter pro Stunde und des Essigesters von 0,3 Liter pro Stunde unter stationärer Zugabe des Benzamides in der Wasserphase ergab sich eine Ausextraktion, die einer Zahl von 15 ± 2 theoretischen Kammern entspricht. Dieselbe Leistung zeigte sich auch bei der Verwendung der Apparatur entsprechend einer Chromatographiesäule, wobei ein Gemisch beider Amide eingeführt und die wässerige Phase allein mit 1,5 l/h bewegt wurde.

R. SIGNER und E. KÖHLI
Institut für Organische Chemie der Universität Bern

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

[1] *Chimia 6* (1952) 243 und *10* (1956) 95 sowie *Dechema-Monographien*, Band 27, Frankfurt am Main 1956.

Über die Hochfrequenztitration*

Für Messungen an Lösungen, bei denen die Veränderung der Leitfähigkeit oder der Dielektrizitätskonstante während einer Titration verfolgt wird, hat sich eine Hochfrequenztitrationsapparatur, die nach dem Schwebungsverfahren arbeitet, als günstig erwiesen.

Die Apparatur besteht aus 2 Oszillatoren in Clapp-Gouriet-Schaltung. Parallel zum frequenzbestimmenden Kondensator befindet sich eine Meßzelle, bestehend aus 2 in eine Flüssigkeit tauchenden Elektroden. Die Zelle des einen Schwingkreises enthält eine Referenzlösung. Die Frequenzen dieser 2 Oszillatoren werden gemischt, die Differenzfrequenz mit einem Hewlett-Packard-Frequenzmeter gemessen und auf einen Schreiber gegeben. Die Zugabe des Titranden erfolgt mit einem Ingold-Mikrodosimeter, das mit einem Synchronmotor angetrieben und dessen Vorschub auf dem Schreiber mittels Marken registriert wird. Für die Ausführung von Leitfähigkeitsmessungen wird in Serie zur Meßzelle ein Kondensator geschaltet. Dadurch wirkt sich eine Leitfähigkeitsveränderung als Frequenzänderung aus.

Die flexible Anordnung der Apparatur erlaubt ein leichtes Auswechseln von Schwingkreisen, Seriekondensatoren und Meßzellen. Dadurch kann die Meßempfind-

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

lichkeit den verschiedenen Versuchsbedingungen optimal angepaßt werden. Der Frequenzbereich der Apparatur liegt zwischen 1 und 30 MHz. Die Stabilität der Oszillatoren beträgt 0,3 bis $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ Hz/Hz (mittlere Schwankung um den Mittelwert während einer Stunde). Verschiedene Zellen, von 0,1 bis 1,5 *p*F Leerkapazität erlauben Messungen in thermostatierten Vorlagen von 2 und 25 cm³.

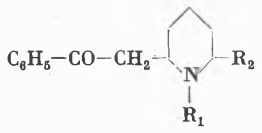
Die Genauigkeit des Umschlagpunktes wurde für Leitfähigkeitstitrationen in Abhängigkeit der verschiedenen Versuchsvariabeln mittels Varianzanalyse geprüft. Dabei ergab sich mit einem 1 cm³ Dosimeter ein mittlerer quadratischer Fehler von 1,3 mm³ aus 64 Versuchen.

Neben den üblichen Leitfähigkeitstitrationen lassen sich mit dieser Apparatur auch Titrationen, bei denen Veränderungen der Dielektrizitätskonstante verfolgt werden, durchführen. Beim Arbeiten in unpolaren Lösungen kann an Stelle einer Neutralisation eine Assoziatbildung, zum Beispiel über Wasserstoffbrücken, treten. Solche Reaktionen sind stark lösungsmittelabhängig. So wird z. B. für die Titration Trichloressigsäure-Triäthylamin in Benzol beim Molverhältnis 2 : 1 und 1 : 1 je ein scharfer Umschlagspunkt erhalten, in Dioxan jedoch nur bei 1 : 1. Solche Titrationen sind dann möglich, wenn die Molpolarisation der auftretenden Assoziate von derjenigen der Summe der Komponenten verschieden ist und die Gleichgewichtskonstanten günstig liegen.

J. Hoigné und T. Gäumann
Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

Über die Mutarotation des Lobelins*

Die spezifische Drehung der Lobelinbase in organischen Lösungsmitteln ist nicht konstant. Diese Mutarotation kann in fast allen organischen Lösungsmitteln beobachtet werden. Sie verläuft jedoch in hydrophilen Lösungsmitteln viel rascher als in hydrophoben und wird durch Hydroxylionen stark beschleunigt. Lobelinsalze sind dagegen stabil.



I. $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_2{-}CHOH{-}C_6H_5$: Lobelin

II. $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_2{-}CO{-}C_6H_5$: Lobelanin

III. $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = CH_2{-}CO{-}C_6H_5$: N-Äthyl-norlobelanin

IV. $R_1 = H$; $R_2 = CH_2{-}CO{-}C_6H_5$: Norlobelanin

Es wurde nun gefunden, daß sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Lobelin (I) und seinem Umlagerungsprodukt einstellt. Durch Überführung in optisch aktives α,α'-Distyrylpiperidin wurde bewiesen, daß dieses Umlagerungsprodukt *trans*-Lobelin ist. Die Mutarotation des Lobelins besteht also in einer Razemisierung an einem Ringkohlenstoffatom, und zwar an dem, das die Phenacylgruppe trägt, da auch hydroxylfreie Verbindungen diese Umlagerung zeigen.

Es wurde weiter gefunden, daß solche *cis-trans*-Umlagerungen in der Reihe der Lobelia-Alkaloide ganz allgemein leicht erfolgen. So stellt sich beim Kochen von Lobelanin (II) in Alkohol oder Essigester ein Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-Lobelanin ein. Bei der Synthese der N-Äthyl-Verbindung III aus Glutardialdehyd, Benzoylessigsäure und Äthylamin entstehen die *cis*- und *trans*-Verbindung nebeneinander. Sie lassen sich leicht gegenseitig ineinander überführen. Bei der Synthese des Norlobelanins (IV) aus Glutardialdehyd, Benzoylessigsäure und Ammoniumchlorid erhält man, wenn in der Kälte gearbeitet wird, *trans*-Norlobelanin, das sich schon beim Umkristallisieren aus heißen Lösungsmitteln in natürliches *cis*-Norlobelanin umlagert.

Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst in den *Helvetica Chimica Acta*.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

A. Ebnöther
Sandoz AG, Basel

Thiokomplexe des Silbers und die Löslichkeit von Silbersulfid*

Ein wichtiges Resultat der neueren Komplexchemie ist die Erkenntnis, daß schwerlösliche Metallniederschläge durch koordinative Bindungen derselben Art zusammengehalten werden, wie sie zwischen dem Zentralatom und den Liganden einfacher Komplexe bestehen. Die Niederschläge bilden sich über eine Reihe niedermolekularer mono- und polynuklearer Teilchen und stehen mit solchen im Gleichgewicht. Die Lösung über dem Niederschlag enthält deshalb nicht nur das einfache Metallkation, dessen Konzentration mit Hilfe des Gesetzes vom Löslichkeitsprodukt berechnet werden kann,

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

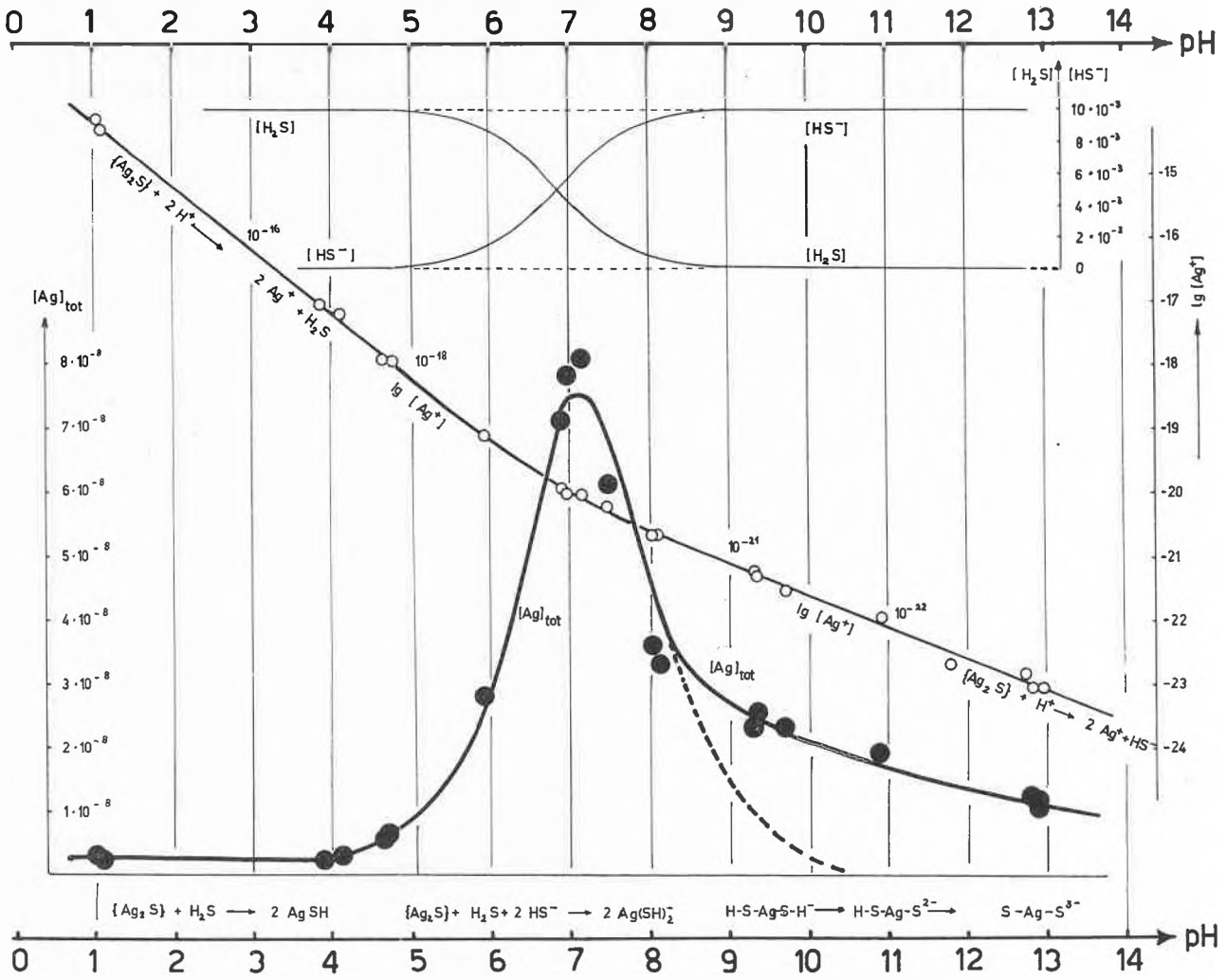


Abb. 1

sondern noch andere Metall enthaltende Teilchen. Über die Löslichkeit eines solchen Niederschlages macht sein Löslichkeitsprodukt deshalb gar keine Aussage.

Die radiochemischen Methoden erlauben es heute, die wirkliche Löslichkeit auch recht schwer löslicher Verbindungen experimentell zu ermitteln. So ist mit Hilfe des Silberisotops Ag^{110m}, welches ein gemischter β- und γ-Strahler ist, die in der Lösung verbleibende Silbermenge über Silberthioglykolat (Thioglykol = $HO—CH_2—CH_2—SH$) und über Silbersulfid von uns nun ermittelt worden. Neben der radiochemisch bestimmten Totalkonzentration des Silbers ist die Konzentration des freien Silberions mit einer Silberelektrode und die Wasserstoffionenkonzentration mit einer Glaselektrode bestimmt worden. Die ionale Stärke wurde dabei mit $NaClO_4$ auf $\mu = 0{,}1$ konstant gehalten.

Die Abb. 1 gibt die beim Silbersulfid erhaltenen Resultate wieder. Das Sulfid war in großem Überschuß gegenüber dem Silber anwesend. Es liegt unterhalb pH = 6,83 (6,83 ist der pK-Wert von H_2S bei $\mu = 0{,}1$) vorwiegend als H_2S und oberhalb vorwiegend als HS^- vor, so wie es die dünnen Linien im obern Teil der Abbildung angeben. Die potentiometrisch ermittelte Konzentration $[Ag^+]$ des freien Silberions ist logarithmisch aufgetragen. Die Meßpunkte liegen genau auf der durch das Löslichkeitsprodukt bestimmten Kurve, die unterhalb pH = 6 die Neigung $\frac{d \log [Ag^+]}{d\,p\mathrm{H}}$ von -1 und oberhalb pH = 8 eine solche von $-\frac{1}{2}$ hat, gemäß folgender Gleichgewichtsreaktionen:

$$\{Ag_2S\} + 2H^+ \rightleftarrows 2\,Ag^+ + H_2S \qquad (1)$$

$$\{Ag_2S\} + H^+ \rightleftarrows 2\,Ag^+ + HS^- \qquad (2)$$

Die Gesamtlöslichkeit des Silbers ist in der Abbildung mit $[Ag]_{tot}$ bezeichnet und direkt gegen pH aufgetragen worden. Sie ist bis pH = 4 pH-unabhängig vom Wert $3 \cdot 10^{-9}$, ist also 10^5 bis 10^9 mal so groß wie $[Ag^+]$. Oberhalb pH 5 steigt $[Ag]_{tot}$ stark an und geht bei pH = 7 über ein Maximum, wo die Löslichkeit den etwa 30-fachen Betrag aufweist wie in saurer Lösung. Dieser Verlauf läßt sich leicht deuten. Unterhalb pH = 4 liegt der ungeladene Komplex Ag—S—H vor, und das Gleichgewicht wird durch Gleichung (3) beschrieben, aus der die pH-Unabhängigkeit ohne weiteres klar wird:

$$\{Ag_2S\} + H_2S \rightleftarrows 2\,AgSH \qquad (3)$$

Mit dem Anwachsen der Konzentration von HS^- beginnt dann auch das Di-hydrogenthio-argentat $[H{-}S{-}Ag{-}S{-}H]^-$ aufzutreten. Um dieses, ausgehend vom Niederschlag, zu bilden, benötigt man sowohl H_2S als auch HS^- gemäß Gleichung (4):

$$\{Ag_2S\} + 2\,HS^- + H_2S \rightleftarrows 2\,[Ag(SH)_2]^- \qquad (4)$$

Dieser Komplex wird im Puffergebiet $H_2S \rightleftarrows HS^-$ in maximaler Konzentration auftreten, da dort sowohl H_2S als auch HS^- in wesentlichen Konzentrationen in der Lösung vorhanden sind.

Durch Überlagerung der Gleichgewichte (1), (2), (3) und (4) kann man die Löslichkeit bis etwa pH = 8 richtig beschreiben (dick ausgezogene Kurve). Bei höhern pH geht die derart berechnete Kurve wieder auf sehr kleine Werte zurück (gestrichelte Kurve), während die experimentellen Löslichkeiten höher sind. Das hängt damit zusammen, daß die entstandenen Komplexe Ag—SH und $Ag(SH)_2^-$ natürlich schließlich Protonen verlieren werden:

$$AgSH \longrightarrow AgS^- + H^+ \qquad (5)$$

$$HS{-}Ag{-}SH^- \longrightarrow HS{-}Ag{-}S^{2-} + H^+ \qquad (6)$$

In der Tat kann man den Verlauf der Löslichkeit des Silbersulfides als Funktion des pH-Wertes mit den Gleichgewichten (1) bis (6) richtig wiedergeben, wie es die ausgezogene Kurve der Abb. 1 zeigt. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen sind in der Tab. 1 zusammengestellt, die auch unsere am Silberthioglykolat erhaltenen Resultate enthält.

Silberthioglykolat hat ein etwa um den Faktor 10^{30} größeres Löslichkeitsprodukt als Silbersulfid. Man beachte aber, daß die Stabilitätskonstanten von AgSH und AgSR sowie von $Ag(SH)_2^-$ und $Ag(SR)_2^-$ fast gleich groß sind. Es handelt sich in beiden Fällen um die freie Enthalpie bei der Bildung der Ag—S-Bindung. AgSH und $Ag(SH)_2^-$ sind nun aber im Gegensatz zu den Thioglykolatkomplexen Protonendonatoren. Wie deren Aziditätskonstanten zeigen, ist AgSH eine schwächere Säure als H_2S. Es ist deshalb zu vermuten, daß AgS^- als stärkere Base auch ein stärkerer Komplexbildner gegenüber Silber sein wird als HS^-. Wenn das der Fall ist, so muß es zu der Bildung polynuklearer Komplexe kommen, also den Vorstufen des tatsächlich vorhandenen Gitterverbandes des festen Ag_2S.

Tab. 1

Silberthioglykolat		
Ligand: $HO{-}CH_2{-}CH_2{-}S^-$		25° μ = 0,1 ($NaClO_4$)
$RS{-}H$	$\rightleftarrows RS^- + H^+$	$pK = 9{\cdot}48$
$\{Ag{-}SR\}$	$\rightleftarrows RS^- + Ag^+$	$K_{sp} = 10^{-19{\cdot}66}$
$Ag^+ + RS^-$	$\rightleftarrows Ag{-}SR$	$K_1 = 10^{13{\cdot}2}$
$RS{-}Ag + RS^-$	$\rightleftarrows RS{-}Ag{-}SR^-$	$K_2 = 10^{4{\cdot}7}$
Silbersulfid		
Ligand: HS^-, S^{2-}		25° μ = 0,1 ($NaClO_4$)
$HS{-}H$	$\rightleftarrows HS^- + H^+$	$pK_1 = 6{\cdot}83$
$S{-}H^-$	$\rightleftarrows S^{2-} + H^+$	$pK_2 \sim 15$
$\{Ag_2S\}$	$\rightleftarrows 2\,Ag^+ + S^{2-}$	$K_{sp} \sim 10^{-50}$
$H^+ + \{Ag_2S\}$	$\rightleftarrows 2\,Ag^+ + HS^-$	$K'_{sp} = 10^{-35{\cdot}2}$
$Ag^+ + HS^-$	$\rightleftarrows Ag{-}SH$	$K_1 = 10^{13{\cdot}6}$
$HS{-}Ag + HS^-$	$\rightleftarrows HS{-}Ag{-}SH^-$	$K_2 = 10^{4{\cdot}1}$
$Ag{-}SH$	$\rightleftarrows Ag{-}S^- + H^+$	$pK \sim 8{\cdot}3$
$HS{-}Ag{-}SH$	$\rightleftarrows HS{-}Ag{-}S^- + H^+$	$pK \sim 9{\cdot}5$
$Ag^+ + S^{2-}$	$\rightleftarrows AgS^-$	$K \sim 10^{20{\cdot}3}$
$AgSH + S^{2-}$	$\rightarrow HS{-}Ag{-}S^- + H^+$	$K \sim 10^{9{\cdot}6}$
$AgS^- + SH^-$	$\rightarrow HS{-}Ag{-}S^{2-}$	$K \sim 10^{2{\cdot}9}$
$AgS^- + AgS^-$	$\rightarrow S{-}Ag{-}S{-}Ag$	$K > 10^3$?

G. Schwarzenbach, O. Gübeli und H. Züst
Anorganisches Laboratorium der ETH Zürich

Über die Bildung der Carotinoide bei Neurospora crassa*

Der Schimmelpilz *Mucor hiemalis* ist zur Biosynthese seiner Carotinoide aus Essigsäure befähigt[1]. Vor kurzem haben K. Folkers *et al.*[2] einen bei verschiedenen Lactobazillen wirksamen acetatsparenden Faktor isoliert und ihn als β-Hydroxy-β-Methyl-δ-Valerolacton identifiziert[3]. Dieses Lacton, das in wässeriger Lösung zur entsprechenden Säure, der sogenannten Mevalonsäure, hydrolysiert wird, erwies sich als wirksame Vorstufe in der Biosynthese des Squalens bzw. des Cholesterins[4]. Wie kürzlich gezeigt wurde, ist die Mevalonsäure auch eine wirksame Vorstufe in der Biosynthese der Caro-

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

[1] E. C. Grob und R. Bütler, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 1975.

[2] L. D. Wright, E. L. Cresson, H. R. Skreggs, G. D. E. MacRae, C. H. Hoffman, D. E. Wolf und K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 5273.

[3] D. E. Wolf, C. H. Hoffman, P. E. Aldrich, H. R. Skreggs, L. D. Wright und K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4499.

[4] P. A. Tavornina, M. H. Gibbs und J. W. Huff, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4498. J. W. Cornforth, H. R. Cornforth und G. Popjak, *Biochem. J. 66* (1957) 10 p. F. Dituri, S. Gurin und J. L. Rabinowitz, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2650. B. H. Anden, H. Rilling und K. Bloch, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2646. O. Isler, R. Rüegg, J. Würsch, K. F. Gey und A. Pletscher, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 2369.

tinoide[5]. Die Bildung des Squalens benötigt 6 Moleküle Mevalonsäure. Erfolgt der Aufbau der Carotinoide nach dem gleichen Kondensationsprinzip wie das Squalen, was noch nicht bewiesen ist, so müßte das C_{40}-Analogon des Squalens, das Lycopersen, entstehen. Lycopersen ist unseres Wissens bis jetzt in der Natur noch nicht aufgefunden worden, wohl aber von P. KARRER und H. KRAMER[6] synthetisiert worden. Farblose Polyene vom Typus der Carotinoide sind schon seit einiger Zeit von ZECHMEISTER und Mitarbeitern in der Natur aufgefunden worden[7] (z.B. Phytoen, Phytofluen usw.). Man glaubte in diesen farblosen Polyenen die direkten Vorstufen der Carotinoide zu erblicken[7]. In der Tat ist es *in vitro* gelungen, farblose Polyene schrittweise zu gefärbten Carotinoiden zu dehydrieren[8]. Zweifellos geht die Bildung der Carotinoide auch in der Natur von ungefärbten Polyenen aus, ob aber für alle Carotinoide ein gemeinsames Polyen angenommen werden darf oder ob verschiedene solche in Frage kommen, ist bis heute noch nicht entschieden. Eine Zeitlang glaubte man, im Phytofluen eine gemeinsame Vorstufe zu erblicken, doch ist dies in letzter Zeit angezweifelt worden. Wir haben uns zum Ziel gesetzt, diese Frage etwas eingehender zu studieren.

Besondere Schwierigkeiten stellen sich einem solchen Unternehmen entgegen, indem diese Polyene meist nur in geringer Konzentration vorliegen und meist recht empfindliche Substanzen sind. Ferner ist ihre Konstitution in vielen Fällen noch nicht abgeklärt.

Als günstiges Versuchsobjekt für solche Untersuchungen erscheint uns die *Neurospora crassa*, da sie, in der Dunkelheit gezüchtet, keine gefärbten Pigmente bildet. Die Pigmentierung setzt aber schon nach kurzer Belichtungszeit ein. Die *Neurospora* bildet ein recht komplexes Gemisch verschiedener Carotinoide [9, 10]. Die Raschheit, mit der die Pigmentierung vor sich geht, läßt auf das Vorhandensein weitgehend vorgebildeter Vorstufen in den Dunkelkulturen schließen.

HAXO[9] und später auch ZAKOLAR[10] beobachteten, daß die Dunkelkulturen reichliche Mengen Phytoen enthalten, dessen Konzentration aber mit der Bildung der Carotinoide rasch abfällt. HAXO zieht daraus den Schluß, Phytoen sei als Vorstufe der Carotinoide zu betrachten. Zur Bildung der Carotinoide ist Licht und auch Sauerstoff unerläßlich[10].

Wie wir zeigen konnten, bleibt die Bildung der Carotinoide in Stickstoffatmosphäre aus (Tab. 1). Wird der Stickstoff aber durch Luft verdrängt, setzt bei weiterer Belichtung die Carotinbildung ein. Damit dürfte wohl bestätigt sein, daß das Entstehen der Carotinoide in der letzten Phase ein Oxydationsvorgang (bzw. eine Dehydrierung) ist.

Tab. 1. Der Einfluß von Licht und Sauerstoff auf die Bildung der Carotinoide bei *Neurospora crassa*

Unbelichtet in Luft	3 h belichtet in Luft	Unbelichtet in N_2	3 h belichtet in N_2	3 h belichtet in N_2, hernach	
				3 h in Luft	6 h in Luft
12,9%	100%	10,4%	23,0%	68,5%	79,2%

Um uns ein Bild über den Reaktionsmechanismus dieser Phase der Biosynthese der Carotinoide zu machen, haben wir versucht, die Reihenfolge, in der die einzelnen Carotinoide entstehen, festzustellen. Zu diesem Zwecke haben wir jeweils 4 Tage alte Dunkelkulturen von *Neurospora crassa* WILD A verschieden lang belichtet (Lichtquelle: Fluoreszenzröhren, Lichtintensität 1500 Lux). Sofort nach der vorgesehenen Belichtungszeit sind die Kulturen, ohne weiterem Lichteinfluß ausgesetzt zu sein, geerntet und die Carotinoide erschöpfend extrahiert worden. Die Ergebnisse, über die hier berichtet wird, umfassen die Belichtungszeiten von 30 Minuten bis zu 24 Stunden (Tab. 2.)

Nach 30 Minuten Belichtung tritt als Hauptcarotin das ζ-Carotin in Erscheinung, daneben findet sich in bedeutend geringerer Menge Neurosporin.

Nach der Belichtung von 1 h findet sich in den Kulturen neben ζ-Carotin und Neurosporin auch Lycopin. Im weitern sind, wenn auch in kleinen Konzentrationen, oxydierte Carotinoide, das Neurosporaxanthin und in einem Versuch auch das Spirilloxanthin beobachtet worden.

3 h Belichtung zeigt ungefähr das gleiche Bild wie nach 1 h, wobei allerdings die Konzentrationen größer geworden sind. Daneben sind noch einige neue Pigmente entstanden, die wir aber noch nicht mit Sicherheit identifizieren konnten.

Nach 6 h Belichtung findet man außer den schon erwähnten Carotinoiden neu δ- und γ-Carotin.

Qualitativ ändern sich die Verhältnisse nach 12- und 24stündiger Belichtung nicht mehr, soweit wir dies bis heute feststellen konnten. Doch ist auffallend, daß das Neurosporaxanthin quantitativ sehr stark zugenommen hat, so daß es als Hauptcarotin der *Neurospora crassa* angesehen werden muß.

Auffallend ist bei diesem Vorgang das frühzeitige Auftreten des Spirilloxanthins (2 Methoxylgruppen) und des Neurosporaxanthins. Das Neurosporaxanthin ist konstitutionell noch nicht aufgeklärt. Möglicherweise entsteht das Spirilloxanthin aus hydroxylierten farblosen Polyenen durch Dehydrogenierung. Ein gewisser Hinweis auf diese Möglichkeit gibt uns die Existenz von hydroxylhaltigen Polyenen, wie das von ZECHMEISTER entdeckte Phytofluenol[11]. Wir haben bei Neurospora-

[5] E. C. GROB, *Chimia 11* (1957) 338.

[6] P. KARRER und H. KRAMER, *Helv. Chim. Acta 27* (1944) 1301.

[7] J. W. PORTER und F. P. ZSCHEILE, *Arch. Biochem. 10* (1946) 547. J. W. PORTER und R. E. LINCOLN, *ibid. 27* (1950) 390. L. ZECHMEISTER und A. POLGAR, *Science 100* (1944) 317. L. ZECHMEISTER und A. SANDOVAL, *Arch. Biochem. 8* (1945) 425.

[8] L. ZECHMEISTER und B. K. KOE, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2923.

[9] F. T. HAXO, *Arch. Biochem. 20* (1949) 400.

[10] M. ZAKOLAR, *Arch. Biochem. Biophys. 70* (1957) 561.

[11] L. ZECHMEISTER und J. H. PINCKARD, *Experientia 4* (1948) 474.

Tab. 2. Das Auftreten der einzelnen Carotinoide der *Neurospora crassa* bei verschiedenen Belichtungszeiten

Belichtet	Carotinoid							
	ζ-Carotin	Neurosporin	Lycopin	δ-Carotin	γ-Carotin	Spirillo-xanthin	Neurospora-xanthin	Farblose Polyene
30 Min.	+	±						+ +
1 h	+	+	+			(+)	+	+
3 h	+	+	+			(+)	+	+
6 h	+	+	+	+	+	+	+ +	+
12 h	+	+	+	+	+	+	+ +	+
24 h	+	+	+	+	+		+ +	+
48 h								

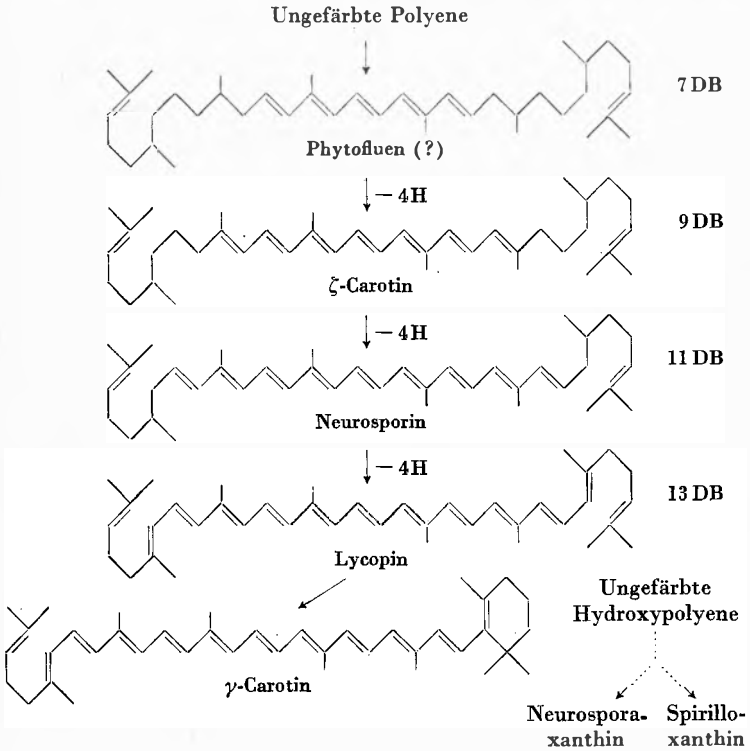


Abb. 1. Ein möglicher Weg zur Bildung der Carotinoide bei *Neurospora crassa*

kulturen, welche nur kurze Zeit belichtet wurden, ein ausgesprochen hypophysisches Pigment gefunden, welches schwach gelb gefärbt ist, den Charakter eines Carotinoids aufweist, dessen genaue Eigenschaften aber noch nicht abgeklärt sind. Möglicherweise handelt es sich bei diesem Pigment um ein Zwischenglied der Kette ungefärbte Polyene ... hydroxylierte Carotinoide.

Ordnen wir die in der Neurospora gefundenen Carotinoide in der Reihenfolge ihrer Entstehung an, kommen wir zu nebenstehendem Bild:

Wir können daraus entnehmen, daß bei der *Neurospora crassa* die Carotinoidbildung wohl aus einer ungefärbten Vorstufe, Phytofluen oder Phytoen durch schrittweise Dehydrogenierung hervorgeht. Die sauerstoffhaltigen Carotinoide entstehen möglicherweise aus hydroxylierten farblosen Polyenen.

Frl. M. Over und V. Niklaus danken wir für die wertvolle Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

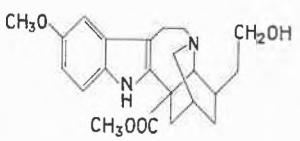
Dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Der Firma F. Hoffmann-La Roche danken wir für die freundliche Überlassung verschiedener Carotinoide.

E. C. Grob
Botanisches Institut der Universität Bern

Über Voacangarin, ein neues Alkaloid aus Voacanga africana*

Aus *Voacanga africana* Stapf (Apocynaceae) konnte ein neues Alkaloid, Voacangarin, isoliert werden[1]. Durch verschiedene Abbaureaktionen wurde für Voacangarin die Strukturformel I bewiesen (Carbomethoxy-hydroxy-ibogain)[1].



I

Eine solche Konstitution (I) steht auch im Einklang mit den biogenetischen Vorstellungen, wie sie für viele andere Alkaloide entwickelt wurden[2]. Für Voacangarin kann folgende, von früheren Vorschlägen[3] in einigen Punkten abweichende Biogenese abgeleitet werden:

Ausgehend von 5-Methoxy-tryptamin und der enolisierten 3,4-Dihydroxy-phenyl-brenztraubensäure oder eines äquivalenten Derivates (aus 3,4-Dihydroxy-phenylalanin, DOPA) kann man durch Kondensation zum hypothetischen Zwischenprodukt II gelangen. Mit diesem vermag Formaldehyd in bekannter Weise[2] so zu

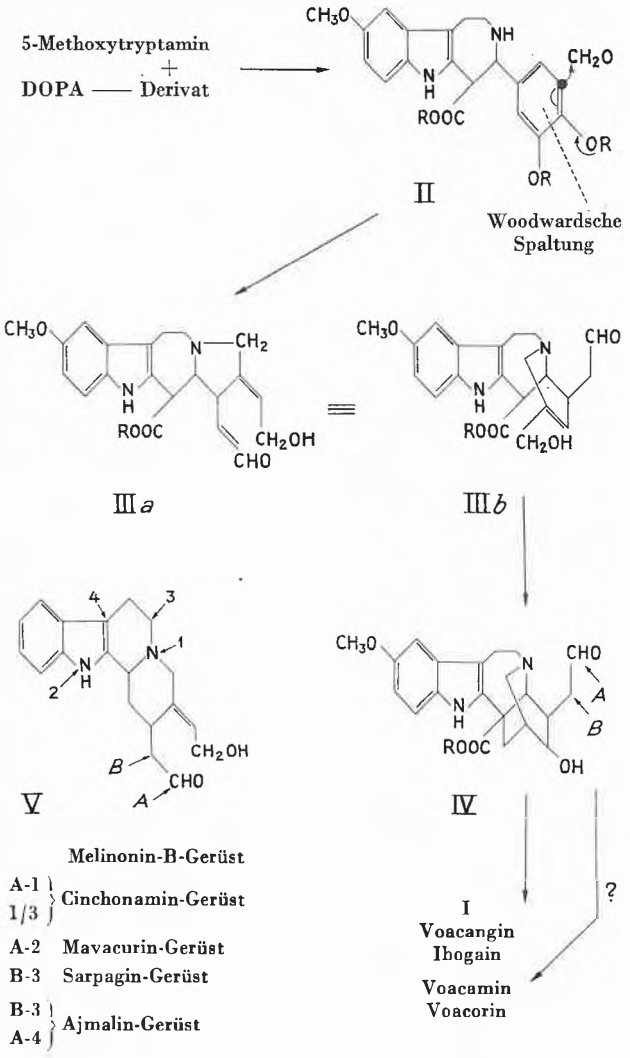
* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

[1] D. Stauffacher und E. Seebeck, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 169.

[2] Vgl. z. B. R. B. Woodward, *Angew. Chem. 68* (1956) 13.

[3] W. I. Taylor, *Experientia 13* (1957) 454, sowie M.-M. Janot und Mitarbeiter, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. 245* (1957) 1141.

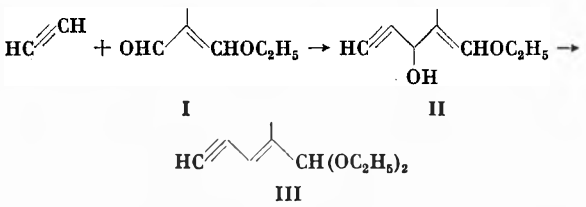
reagieren, daß ein weiterer Ring angegliedert wird, wobei hier allerdings im Unterschied zur abgeleiteten Biogenese anderer Indolalkaloide die *ortho*- statt die *para*-Stellung zu einer phenolischen Gruppe des DOPA-Restes als bevorzugt erscheint. Die mit Woodwardscher Spaltung bezeichnete Öffnung des aromatischen Ringes zwischen den beiden Sauerstoff-Funktionen wird auch in unserer Ableitung so durchgeführt, daß auf der einen Seite ein gesättigter Aldehydrest und auf der andern Seite eine Allylalkoholgruppierung vorliegen[2] (IIIa). Damit ist die Struktur des Voacangarins bereits endgültig vorgebildet (IIIa identisch IIIb). Der letzte Ringschluß zum Voacangaringerüst erfolgt durch Kondensation des Allylalkoholrestes mit dem α-C-Atom des einstigen DOPA-Moleküls (IV). Von dem hypothetischen Zwischenprodukt IV gelangt man durch Reduktion leicht zum Voacangarin (I). Weitere Reduktion der Seitenkette zu Äthyl führt zum Voacangin und Decarbomethoxylierung zum Ibogain.



Bei dieser biogenetischen Ableitung fällt auf, daß die Aldehydseitenkette in den hypothetischen Zwischenprodukten III und IV an keiner Kondensation beteiligt ist. Es erscheint uns wahrscheinlich, daß die höhermolekularen Voacanga-Alkaloide, wie Voacamin und Voacorin[1] (Bruttoformeln mit 40 bis 50 C), aus zwei den hypothetischen Zwischenprodukten III und IV ähnlichen Teilen durch Kondensation an dieser Aldehydseitenkette (Stellungen *A* und *B* in IV) entstanden sein könnten. Bei der biogenetischen Ableitung anderer bekannter Indolalkaloide erfolgen bekanntlich alle Kondensationen, die zur Bildung eines fünften Ringes führen, mit der aus der Woodwardschen Spaltung herrührenden Aldehydseitenkette[2], wie dies im Formelbild V (Woodwardsches Spaltprodukt analog zu IIIa, b) dargestellt ist. Damit ist das Voacangarin in den großen Zusammenhang von Alkaloiden aus Rauwolfia-, Cinchona- und Strychnos-Arten gebracht.

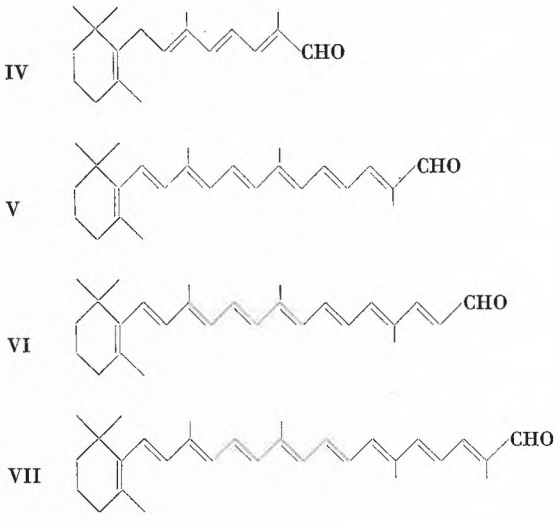
D. Stauffacher
Pharmazeutisch-Chemisches Laboratorium Sandoz, Basel

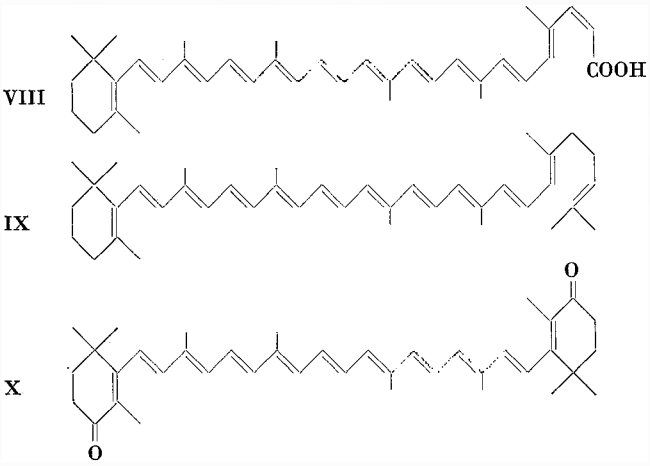
Synthesen in der Carotinoidreihe*



Durch Anlagerung von Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak an den Äthyl-enoläther I des Methylmalondialdehyds erhält man das Kondensationsprodukt II, welches in Alkohol-Orthoameisensäureester bei Gegenwart von Phosphorsäure in 2-Methyl-1,1-diäthoxy-2-penten-4-in («C_6-Acetal» III) übergeht. Dieser C_6-Baustein III ergibt neue Synthesemöglichkeiten im Carotinoidgebiet.

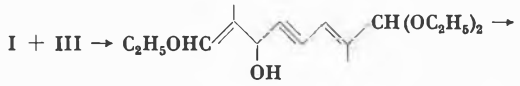
* Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.





Unter Verwendung von III wurde ausgehend von β-C_{19}-Aldehyd IV[1] β-Apo-4-carotinal (V) und daraus durch Vinyläther-Kondensation β-Apo-3-carotinal (VI) und durch anschließende Propenyläther-Kondensation β-Apo-2-carotinal (VII) synthetisiert.

Ausgehend von β-Dehydro-apo-2-carotinal wurden γ-Carotin (IX) und die C_{37}-Säure VIII hergestellt; letztere ist verschieden von Torularhodin, dem sauren Pigment der roten Hefe.

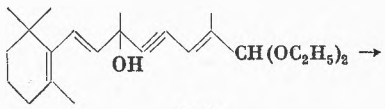


XI

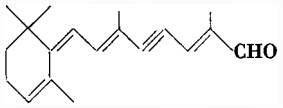
XII

[1] O. Isler *et al.*, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 249.

Die Kondensation von III mit I unter Verwendung von Natrium in flüssigem Ammoniak ergibt die Verbindung XI. Diese liefert in Alkohol-Orthoameisensäureester mit Phosphorsäure das schon bekannte Diacetal XII des C_{10}-in-Dialdehydes, aus dem via Crocetindialdehyd Lycopin synthetisiert wurde[2].



XIII



XIV

Die Kondensation von III mit β-Jonon führt zum Hydroxyacetal XIII, welches durch Behandlung mit Säure in den Bis-dehydro-retro-C_{19}-aldehyd XIV umgewandelt werden kann. Partialhydrierung, Isomerisierung und Kondensation mit Acetylendimagnesiumbromid liefern ein C_{40}-Diol, das durch Umlagerung in Dehydro-isozeaxanthin-diacetat, Verseifung, Oxydation und Partialhydrierung in Canthaxanthin (X) übergeführt wurde[3].

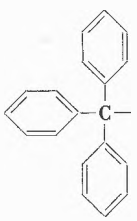
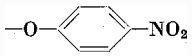
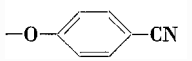
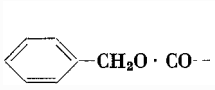
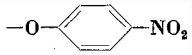
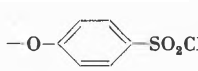
[2] O. Isler *et al.*, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 463.
[3] Vgl. *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 449.

O. Isler, W. Guex, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, G. Saucy und U. Schwieter

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Synthese zyklischer Peptide mit der Methode der «aktivierten Ester»*

Für die Synthese zyklischer Peptide ist die Methode der aktivierten Ester[1] weiter ausgebaut worden und umfaßt nun folgende Kombinationen von N-Schutzgruppen mit aktivierten Estern (die Abspaltung der N-Schutzgruppe erfolgt wie in der letzten Spalte angegeben):

N-Schutzgruppe	Aktivierter Ester	Abspaltung der N-Schutzgruppe
	—OCH_2CN	HCl in CH_3CN (80°)
	—O— 	F_3CCOOH + H_2O (0°)
	—O— 	verdünnte HCl in Eisessig
	—O— 	HBr in CH_3COOH (20°)
	—O— 	H_2, Pd(C) in CH_3OH + HCl

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

[1] R. Schwyzer, B. Iselin, W. Rittel und P. Sieber, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 872.
[2] R. A. Boissonnas und I. Schumann, *Helv. Chim. Acta 35* (1952) 2229.
[3] M. Winitz und J. S. Fruton, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 3041.

Wir versuchten, auf diese Arten Cyclo-Gly-Leu-Gly (L) und Cyclo-Gly-Phe-Gly (DL) herzustellen. Die kristallisierten Produkte sind offensichtlich verschieden von den von Boissonnas[2] und Fruton[3] erhaltenen amorphen, vermeintlichen Cyclo-Tripeptiden. Unsere kristallisierten Verbindungen konnten durch Molekulargewichtsbestimmung (neue Methode: Smp.-Depression von Dimethylsulfoxyd, Smp. 18,6°) und direkten Vergleich mit den entsprechenden synthetischen Cyclo-Hexapeptiden einwandfrei mit diesen identifiziert werden.

Die hier vorliegende Erscheinung der Verdoppelung bei der Zyklisierung wurde auch beim Versuch, die Pentapeptidsequenz des Gramicidins S zu zyklisieren,

beobachtet[4]. Eine ähnliche Konstellation, wie sie für Gramicidin S aus diesen Versuchen und auf Grund der Röntgenanalyse[5] abgeleitet werden konnte, ist Modellmäßig auch für *c*-Hexapeptide und für andere Cyclopeptide mit $2(2n+1)$ Aminosäureresten möglich (n = ganze Zahl). Da Cyclo-Tetraglycyl aus Triglycylglycin-cyanmethylester ohne Verdoppelungserscheinung erhalten werden kann[1], nehmen wir als Arbeitshypothese für weitere Untersuchungen an, daß Verdoppelungserscheinungen bei der Zyklisierung hauptsächlich bei Peptiden mit ungerader Anzahl von Aminosäureresten zu erwarten sind.

[4] R. Schwyzer, *Chimia 12* (1957) 53.
[5] G. M. J. Schmidt, D. C. Hodgkin und B. M. Oughton, *Biochem. J. 65* (1957) 744.

R. Schwyzer, P. Sieber und B. Gorup
Forschungslaboratorien der Ciba Aktiengesellschaft Basel, Pharmazeutische Abteilung
und Chemisches Institut der Universität Zürich

Val⁵-Hypertensin I und II*

Aus Rinderserum isolierte W. S. Peart[1] das Dekapeptid A, das als Val⁵-Hypertensin I bezeichnet werden kann. Im tierischen Organismus wird diese Verbindung zum Oktapeptid B (Val⁵-Hypertensin-II) abgebaut, das der eigentliche Wirkstoff sein dürfte, jedoch bisher noch nicht aus dem Plasma isoliert worden ist.

$$\underset{1}{H\cdot Asp(R)}-\underset{2}{Arg}-\underset{3}{Val}-\underset{4}{Tyr}-\underset{5}{Val}-\underset{6}{His}-\underset{7}{Pro}-\underset{8}{Phe}-\underset{9}{His}-\underset{10}{Leu}\cdot OH$$

A R = OH: Val⁵-Hypertensin I
A′ R = NH_2: Val⁵-Hypertensin I-Asp-β-amid

$$\underset{1}{H\cdot Asp(R)}-\underset{2}{Arg}-\underset{3}{Val}-\underset{4}{Tyr}-\underset{5}{Val}-\underset{6}{His}-\underset{7}{Pro}-\underset{8}{Phe}\cdot OH$$

B R = OH: Val⁵-Hypertensin II
B′ R = NH_2: Val⁵-Hypertensin II-Asp-β-amid

Im Rahmen unserer Arbeiten über synthetische Hypertensine stellten wir die Val⁵-Hypertensine I und II (A und B) sowie deren Asp-β-amide (A′ und B′) her[2]. Die Oktapeptide B und B′ wurden auf folgendem Wege synthetisiert:

Derivate der Dipeptide Val—His und Pro—Phe wurden zum Tetrapeptid-Derivat Z·Val—His—Pro—Phe·OCH_3 kondensiert. Dieses, nach Decarbobenzoxylierung mit Z·Val—Tyr·OH kondensiert, lieferte den Carbobenzyloxy-hexapeptid-ester Z · Val—Tyr—Val—His—Pro—Phe · OCH_3. Ein analoger Schritt mit Z · Asp(NH_2)—Nitro · Arg · OH führte zum dreifach geschützten Oktapeptid Z · Asp(NH_2)—Nitro · Arg—Val—Tyr—Val—His—Pro—Phe · OCH_3. Decarbobenzoxylierung und gleichzeitige Abspaltung der Nitrogruppe erfolgte bei katalytischer Hydrierung unter Aufnahme von 5 H_2. Bei der Verseifung des so erhaltenen Methylesters mit konz. Salzsäure (90 Min. bei 40°) entstand ein Gemisch von Val⁵-Hypertensin II (B) und Val⁵-Hypertensin II-Asp-β-amid (B′), die durch Gegenstromverteilung oder Verteilungschromatographie an der Cellulosekolonne voneinander getrennt werden konnten.

Bei der Synthese der Dekapeptide wurden zuerst die Tetrapeptid-Derivate Z·Val—Tyr—Val—His·OH und H·Pro—Phe—His—Leu·OCH_3 aus den entsprechenden vier Dipeptiden hergestellt. Kondensation dieser beiden Komponenten führte zum Carbobenzyloxy-oktapeptidester Z · Val—Tyr—Val—His—Pro—Phe—His—Leu · OCH_3. Von hier aus erfolgte der Aufbau zu den beiden Dekapeptiden A und A′ und die Trennung derselben ganz analog wie es für die beiden Oktapeptide B und B′ (ausgehend vom Carbobenzyloxy-hexapeptid-ester) beschrieben wurde.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

[1] *Biochem. J. 62* (1956) 520.
[2] Vgl. Chimia *10* (1956) 265; *11* (1957) 335; Angew. Chemie *69* (1957) 179.

R. Schwyzer, B. Riniker, B. Iselin, W. Rittel, H. Kappeler und H. Zuber
Forschungslaboratorien der Ciba Aktiengesellschaft Basel, Pharmazeutische Abteilung

Chronique Chronik Cronaca

Akademische Ehrung. Prof. Dr. Otto Jaag, Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der ETH, wurde in Anerkennung seiner Verdienste auf dem Gebiet des Gewässerschutzes, der limnologischen Forschung und der Siedlungswasserwirtschaft von der Technischen Hochschule Stuttgart zum Ehrendoktor der Technischen Wissenschaften ernannt.

Universität Bern. Dr. Robert Regamey, Privatdozent für Hygiene und Bakteriologie, wurde vom Regierungsrat des Kantons Bern zum Honorarprofessor befördert.

Der Regierungsrat des Kantons Bern hat an der Universität ein Institut für angewandte Mathematik errichtet, zu dessen Direktor Prof. Dr. W. Nef ernannt wurde. Dem Institut wurde ein Kredit zur Anschaffung einer modernen elektronischen Rechenanlage erteilt. Es wird ein Elektronenrechner Gamma mit Magnettrommeln der Compagnie des machines Bull in Paris angeschafft. Das neue Institut wird als Rechenzentrum der Mathematik, der Versicherungslehre, Statistik, Astronomie, Physik, Chemie und Kristallographie zur Verfügung stehen. Aber auch Probleme der Nationalökonomie, Finanzwirtschafts- und Betriebslehre werden hier Bearbeitung finden.

Universität Zürich. Der Zürcher Regierungsrat hat Dr. ERNST BRUN von Kriens LU, in Zürich, zum außerordentlichen Professor für Experimentalphysik an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich gewählt.

Kommission für Atomwissenschaften. Im Rahmen des Nationalfonds wurde eine Kommission für Atomwissenschaften ernannt, die über die Verteilung der vom Bund für die Förderung von Nachwuchs und Forschung auf dem Gebiete der Atomenergie vorgesehenen Gelder beschließen wird. Sie setzt sich zusammen aus dem Präsidenten, Prof. Dr. P. SCHERRER (Zürich), den Vizepräsidenten Direktor Dr. h. c. O. ZIPFEL (Bern) und Prof. Dr. E. CHERBULIEZ (Genf) und 8 weitern Mitgliedern: Prof. Dr. H. AEBI (Bern), Prof. Dr. J. G. BAER (Neuenburg), Prof. Dr. L. CHARDONNENS (Freiburg), Prof. Dr. CH. HAENNY (Lausanne), Dr. P. DE HALLER (Winterthur), Prof. Dr. P. HUBER (Basel), Prof. Dr. J. ROSSEL (Neuenburg) und Prof. Dr. H. STAUB (Zürich).

Schweizerische Landespharmakopöe. Der Bundesrat hat das von der Eidgenössischen Pharmakopöekommission unter dem Titel *Pharmacopea Helvetica,* Editio quinta, Supplementum tertium, 1. Serie, ausgearbeitete Werk als Bestandteil der Schweizerischen Landespharmakopöe erklärt.

Adolf Dätwyler-Gamma 75jährig. Am 9. Februar vollendete ADOLF DÄTWYLER-GAMMA, der erfolgreiche Leiter der DAG, Schweizerische Draht-, Kabel- und Gummiwerke in Altdorf, sein 75. Lebensjahr. Der Jubilar hat im Jahre 1914 die Leitung der Altdorfer Draht- und Gummiwerke übernommen, die damals 45 Personen beschäftigten. Heute zählt die DAG eine Belegschaft von über 1200 Personen und weist ein außerordentlich vielseitiges Fabrikationsprogramm auf. Auf die Initiative von A. DÄTWYLER ist die Gründung der Pneufabrik Firestone in Pratteln zurückzuführen wie auch unter anderem die des Verbandes Schweizerischer Gummi- und Thermoplast-Industrieller, deren Präsident er heute noch ist.

Gewässerschutz. Die erste internationale Fachtagung und Fachausstellung über Wasser- und Abwasserreinigung fand vom 25. Januar bis 2. Februar in Basel statt. In den neun Tagen wurde sie von 15000 Personen aus über 20 Ländern besucht, die Vortragstagung von 600 Fachleuten. Die nächste Ausstellung wird voraussichtlich 1961 in Basel zur Durchführung gelangen.

Wissenschaftlicher Berater der NATO. Der amerikanische Wissenschafter NORMAN F. RAMSEY, Physikprofessor an der Harvard-Universität, ist zum wissenschaftlichen Berater des NATO-Generalsekretärs SPAAK ernannt worden. Der Beschluß zur Schaffung dieses Postens wurde an der Pariser NATO-Konferenz vom Dezember gefaßt. Professor RAMSEY ist Mitglied der Beratungsgruppe des amerikanischen Verteidigungsdepartements für Fragen der Atomenergie.

Fermi-Preis 1957. Der von der amerikanischen Atomenergiekommission 1954 zum erstenmal verliehene Fermi-Preis ist dem Erfinder des Cyclotrons, Dr. ERNEST LAWRENCE, Direktor des Strahlungslaboratoriums der kalifornischen Universität Berkeley, zuerkannt worden. Der Preis beträgt 50000 Dollar und wurde LAWRENCE in Anerkennung seiner zahlreichen Beiträge auf dem Gebiet der Nuklearphysik und der Atomenergie verliehen.

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

Symposium über makromolekulare Stoffe

Der Schweizerische Chemiker-Verband veranstaltet am Freitag und Samstag, den 10. und 11. Oktober, im Chemiegebäude der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ein Symposium über makromolekulare Stoffe. Die Tagung wird in drei Teile gegliedert:

1. Chemie und Technologie der Kunststoffe
   Leitung: Prof. Dr. H. HOPFF, ETH Zürich
2. Physikalische Chemie der makromolekularen Stoffe
   Leitung: Prof. Dr. W. KUHN, Physikalisches Institut der Universität Basel
3. Makromolekulare Naturstoffe
   Leitung: Prof. Dr. R. SIGNER, Institut für organische Chemie der Universität Bern

Anmeldung: Interessenten sind gebeten, ihre Teilnahme sowie die Anmeldung von Kurzvorträgen (maximale Dauer 20 Minuten) bis zum 30. April 1958 mit beiliegender Karte der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8, bekanntzugeben.

Veröffentlichung der Vorträge: Kurze Zusammenfassungen der Vorträge (maximal 25 Schreibmaschinenzeilen) sind bis zum 31. Juli 1958 an die Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8, einzusenden. Sie werden im Tagungsprogramm, das Mitte September erscheinen wird, veröffentlicht. Die Zusammenfassungen werden im weitern nach der Tagung in der *Chimia* abgedruckt.

Die Manuskripte mit dem ungekürzten Text der Vorträge und allen Figuren sind spätestens bis zum 11. Oktober an die Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8, einzusenden. Sie werden in der Zeitschrift *Kunststoffe – Plastics* veröffentlicht.

Die *Unterkunftsmöglichkeiten* werden den Teilnehmern später bekanntgegeben.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 27. Februar: Prof. Dr. C. MARTIUS (Biochemisches Laboratorium der ETH), Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus der Vitamine K und E.

Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT). Der SVMT führt gemeinsam mit der Schweizerischen Gesellschaft für das Studium der Motorbrennstoffe (SGSM) am Freitag, den 21. März 1958, im Auditorium III des Hauptgebäudes der ETH Zürich ihren 243. Diskussionstag durch unter dem Thema: «Schmierung und Schmiermittel.» 10.20 Uhr: Über die korrosions- und verschleißmindernde Wirkung von Zinkdithiophosphaten in modernen Motorenölen, von READ LARSEN, B.Sc., Mech. Eng. (American Cyanid Company New York), in deutscher Sprache vorgetragen von Ing. W. NEIDHART (O. E. Boll, Zürich 8). – 14.30 Uhr: Praktische Erfahrungen in der Schmierung von Dieselmotoren, von Dipl.-Ing. E. JANN (Shell Switzerland, Zürich). – Etwa 15.45 Uhr: Stand und Entwicklung in der Molybdänsulfid-Schmiertechnik, von Ing. O. L. STUDER (Credimex AG, Zürich und Sarnen).

VII^{um} Colloquium Spectroscopicum Internationale. Unter dem Patronat der IUPAC findet vom 8. bis 12. September 1958 in Lüttich das 7. Internationale Colloquium Spectroscopicum statt, das von der Association des Ingénieurs sortis de l'Ecole de Liège organisiert wird. Adresse: A.I.Lg., 22, rue Forgeur, Liège, Belgique.

2nd International Symposium on Freezing and Drying. In London findet am 1. und 2. April 1958 das 2. Internationale Symposium on Freezing and Drying statt. Adresse: Institute of Biology, 41 Queens Gate, London S.W. 7.

17. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Vom 24. bis 26. Juni 1958 findet in London anläßlich der Chemie-und-Petroleum-Ingenieur-Ausstellung ein gemeinsames Symposium über «Die Organisation der Chemie-Ingenieur-Projekte» in der Olympia-Halle, London, statt. Adresse: The General Secretary of the Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S.W. 1.

Interscience Publishers Inc. Der bekannte Verlag wissenschaftlicher Werke kündigt das Erscheinen des Katalogs 1958 über wissenschaftliche und technische Bücher und Zeitschriften an, in dem über 700 Verlagswerke registriert sind. Adresse: 250 Fifth Avenue, New York 1, N.Y.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

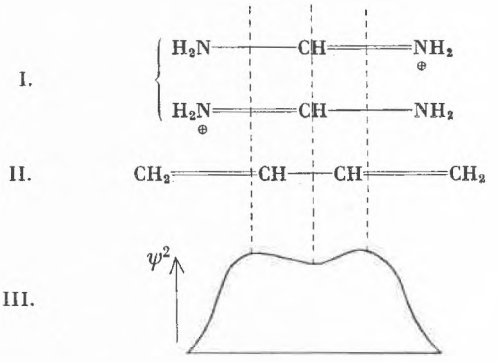
Sitzung vom 14. November 1957

H. KUHN (Universität Marburg an der Lahn), *Eindimensionales und zweidimensionales Elektronengasmodell organischer Farbstoffe*

Ein Vergleich der Lichtabsorptionsmaxima von Polyenkohlenwasserstoffen und von Polymethinen zeigt, daß erstere bei kürzeren Wellen absorbieren als letztere. Bei Polyenkohlenwasserstoffen wird außerdem mit steigender Zahl der Kettenglieder die bei Hinzufügung einer Doppelbindung erfolgende Verschiebung des Absorptionsmaximums immer geringer. Polymethine dagegen zeigen eine ziemlich konstante Verschiebung, die pro Doppelbindung etwa 100 mμ ausmacht. Diese Befunde lassen sich mit Hilfe des Elektronengasmodells qualitativ und quantitativ deuten.

Die Lage des Absorptionsmaximums einer Substanz stellt bekanntlich ein Maß für die Energie dar, welche das Molekül aufnehmen muß, um vom Grundzustand in den angeregten Zustand zu gelangen. Aus der Energiedifferenz dieser beiden Zustände läßt sich die Lage des Absorptionsmaximums voraussagen. Um den erwähnten Unterschied im optischen Verhalten der Polymethine und Polyene zu verstehen, müssen also die Energien im Grundzustand und Anregungszustand dieser Moleküle betrachtet werden. Dazu dient das Amidiniumion (I) als Beispiel eines Polymethins und das Butadien (II) als Beispiel eines Polyens. In beiden Verbindungen bilden die π-Elektronen stehende Wellen mit der Amplitude ψ. Für die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der π-Elektronen ist ψ^2 maßgebend. Durch Addition der zwei bei beiden Substanzen gleichen ψ^2-Funktionen erhält man für den Grundzustand der Moleküle die Funktion (III), welche die Gesamt-π-Elektronendichte in den zwei Verbindungen (I) und (II) entlang der Molekülkette darstellt.

Denkt man sich die ψ^2-Funktion (III) über den Verbindungen (I) und (II) aufgezeichnet, so erkennt man leicht, daß die Einsenkung der Kurve (III) beim Amidiniumion auf das mittlere Atom, beim Butadien dagegen auf die mittlere Bindung fällt. Das bedeutet, daß im Amidiniumion beide C–N-Bindungen gleichwertig sind, daß im Butadien aber die mittlere Bindung gegenüber den zwei andern durch eine geringere Elektronendichte ausgezeichnet ist. Die potentielle Energie eines π-Elektrons, das man sich entlang der Atomkette des Butadiens verschoben denkt, hat in der Molekülmitte ein Maximum. Der Grund liegt darin, daß das π-Elektron an diesem Ort weiter von den positiv geladenen Kohlenstoffkernen entfernt ist, als



wenn es sich in der Mitte einer Doppelbindung befindet, da der C–C-Doppelbindungsabstand kleiner ist als der C–C-Einfachbindungsabstand. Diese Beschreibung gilt, wie erwähnt, für den unangeregten Zustand des Moleküls. Im angeregten Zustand wird auch die Einfachbindung Ort einer Elektronenanhäufung. Weil diese Anhäufung an eine Stelle mit hohem Potential zu liegen kommt, ist die Anregungsenergie zur Erreichung dieses Zustandes besonders groß. Bei Polyenen ist die Anregungsenergie größer als bei Polymethinen, wo ein entsprechender Effekt nicht auftritt. Das äußert sich in der kürzerwelligen Absorption der Polyene im Vergleich zu den Polymethinen.

Wird in eine Kohlenstoffkette ein Stickstoffatom eingeführt, so macht sich die Störung des Elektronengases in einer Ver-

schiebung des Absorptionsmaximums bemerkbar. Sie kann nach kürzeren oder längeren Wellen hin erfolgen, je nach den Verbindungen, die verglichen werden. Das Absorptionsmaximum von BINDSCHEDLERS Grün liegt beispielsweise bei längeren Wellen als das von MICHLERS Hydrolblau. Acridinorange absorbiert aber bei kürzeren Wellen als MICHLERS Hydrolblau. Ersetzt man im Acridinorange den ringschließenden Stickstoff durch den elektronegativeren Sauerstoff, so verschiebt sich das Maximum nach längeren Wellen.

Solche zum Teil überraschende Farbverschiebungen können auf Grund des Elektronengasmodells in allen Einzelheiten gedeutet werden. Es ist leicht möglich, die Intensität einer Absorptionsbande, d.h. die von der Absorptionsbande mit der Frequenzachse eingeschlossene Fläche, auf Grund des Elektronengasmodells zu berechnen.

Ein noch genaueres Erfassen der wirklichen Verhältnisse ist mit Hilfe des zweidimensionalen Elektronengasmodells möglich. Zwar befindet sich jedes π-Elektron eigentlich in einem dreidimensionalen Potentialfeld, doch kann im Falle flacher Moleküle die dritte Dimension vernachlässigt werden. Man kann die π-Elektronen als Elektronen behandeln, die sich in der Ebene des Molekülgerüsts des flachen Farbstoffmoleküls ausbreiten können und sich in einer den einzelnen Zweigen des Molekülgerüsts entlang sich erstreckenden Potentialmulde befinden, deren genaue Form durch Elektronegativität und Ladung der einzelnen Atome der Farbstoffkette bestimmt ist. Für die Ermittlung der Zustände eines solchen Elektrons wurde eine «zweidimensionale» Rechenmaschine entwickelt. Mit Hilfe dieser Rechenmaschine können auch andere Probleme bearbeitet werden. Z.B. können Phosphoreszenzerscheinungen an Farbstoffen quantitativ gedeutet werden.

Roswitha Wirz

Sitzung vom 16. Januar 1958

R. MORF (Sandoz AG, Basel, Sekretär der internationalen Union für reine und angewandte Chemie), *Pläne für die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Chemie*

Daß sich der Gedankenaustausch mit andern Forschern auf die eigene Arbeit günstig auswirkt, erkannten schon Gelehrte des 18. Jahrhunderts, wie BODMER und A. v. HALLER. Sie pflegten aus diesem Grunde, andern führenden Wissenschaftern Besuche abzustatten. In der Mitte des vergangenen Jahrhunderts wurden in verschiedenen Ländern nationale Gesellschaften und Akademien gegründet, deren Aufgabe es ist, einen regeren Gedankenaustausch unter den Gelehrten zu ermöglichen. Bald wurde aber auch auf internationaler Ebene ein gut organisierter Kontakt notwendig. Ein Vorbild in dieser Beziehung war der von der belgischen Zuckerindustrie durchgeführte Kongreß, welcher der Ausarbeitung von Analysenmethoden gewidmet war und an dem viele ausländische Fachleute teilnahmen.

Die im Jahre 1919 gegründete internationale Union für reine und angewandte Chemie bezweckt eine noch bessere Koordinierung der internationalen Kontaktnahmebestrebungen. Sie organisiert die internationale Zusammenarbeit, koordiniert die Mittel zur Forschung und fördert die Entwicklung der Chemie durch Abhaltung von Kongressen, Symposien und Kolloquien. Der Aufbau der Union und ihre Arbeitsweise folgen streng demokratischen Grundregeln. Von Fachleuten ausgearbeitete Vorschläge werden als Empfehlungen und nicht als Gebote an die Mitglieder weitergeleitet. Sollen auf einem Gebiet allgemeingültige Richtlinien aufgestellt werden, so hat jedes Mitglied das Recht, innert zwei Jahren Einsprache gegen den Vorschlag zu erheben. Diese lange Einsprachefrist hat allerdings den Nachteil, daß die Union sich oft als ein schwerfällig arbeitender Apparat darstellt.

Die Mitglieder der Union sind nationale Vereinigungen; den «Kopf» der Union bilden der Conseil, das Bureau und das Exekutivkomitee. Der Conseil, das Parlament der Union, tritt alle zwei Jahre zusammen. In ihm sind die Mitgliedstaaten, je nach der Kategorie, der sie angehören, mit zwei bis sechs Delegierten vertreten. Die Möglichkeit der schriftlichen Stimmabgabe gestattet auch den Delegierten ferner Länder, sich an den Abstimmungen zu beteiligen. Dem siebenköpfigen Exekutivkomitee als ausführender Behörde fallen administrative und organisatorische Aufgaben sowie die Überwachung der Geldausgaben zu. Die Inhaber irgendwelcher Posten innerhalb der Union verrichten ihre Tätigkeit ehrenamtlich. Die offiziellen Sprachen der Union sind Französisch und Englisch.

Die Union umfaßt sechs Sektionen:

1. Sektion für physikalische Chemie
2. Sektion für anorganische Chemie
3. Sektion für organische Chemie
4. Sektion für Biochemie
5. Sektion für analytische Chemie
6. Sektion für angewandte Chemie

Jede dieser Sektionen hat sich mit einer großen Zahl verschiedener Aufgaben zu befassen, mit deren Studium Spezialkommissionen betraut werden. Beispiele dafür sollen kurz angeführt werden. Der Sektion für anorganische Chemie obliegt es, die Atomgewichte zu vereinheitlichen und bei der Festlegung der Symbole für neuentdeckte Elemente unbrauchbare Vorschläge auszuscheiden. Ähnliche Probleme stellen sich der Sektion für organische Chemie bei der Einordnung und Namengebung neuer Verbindungsklassen.

Eine von der Sektion für Biochemie eingeführte Neuerung, die sich gut bewährt hat, ist die Abhaltung kleiner Symposien im Anschluß an Kongresse. Die Planung der letzteren stellt besonders schwierige Aufgaben. Zahl und Umfang der Kongresse sollte vermindert, ihr wissenschaftliches Niveau aber gleichzeitig gehoben werden.

Neben der Weiterbearbeitung der schon in Angriff genommenen Probleme sollen in Zukunft weitere gelöst werden:

Der Literaturdienst bedarf einer strafferen Ordnung, wenn die Übersichtlichkeit nicht verlorengehen soll. Auf dem Gebiet der Spektroskopie soll ein internationaler Schlüssel die gesammelten Meßresultate allgemein zugänglich machen. Die Sektion für angewandte Chemie könnte sich um die Vereinheitlichung der Nomenklatur und Anwendung der Schädlingsbekämpfungsmittel bemühen. Auch das Patentwesen bedarf wesentlicher Vereinfachung, soll es nicht den Fortschritt in der Forschung mehr und mehr behindern.

Roswitha Wirz

Verein für ein Technisches Museum in Winterthur

Auf Einladung des «Vereines für ein Technisches Museum in Winterthur» fand am 16. Januar 1958 im Zürcher Pressefoyer eine Pressekonferenz statt, zu der sich die Vertreter der Tagespresse Zürichs und der umgebenden Kantone, der schweizerischen Fachpresse und des Rundspruches eingefunden hatten. Der Präsident des Vereines, dipl. Ing. H. C. EGLOFF von der Gebrüder Sulzer AG, orientierte über die auf dem Wege zur Verwirklichung dieses großen Projektes schweizerischer Prägung bisher geleistete Arbeit und über die gesteckten Ziele.

1947 von initiativen Mitgliedern des Techniker-Vereines Winterthur sowie der örtlichen Sektionen des STV und des SIA gegründet, beschränkte sich anfänglich die Organisation wegen anderweitiger, noch hängiger kultureller Projekte in Winterthur auf das Sammeln wertvoller Stücke, von denen bereits viele vor Vernichtung und Verkauf ins Ausland gerettet wurden. Sie erachtet indessen heute den Zeitpunkt für gekommen, an die Öffentlichkeit zu treten, so durch Herausgabe einer Folge von Bulletins, durch Schaufensteraktionen und durch öffentliche Veranstaltungen, deren erste am 27. Januar in Winterthur die Aufführung des Filmes über das Deutsche Museum in München brachte. Die Mitgliederwerbung soll allmählich, ent-

sprechend dem Wesen der geplanten Institution, auf die gesamte Schweiz ausgedehnt werden (Anmeldungen bei dipl. Ing. H. C. EGLOFF, c/o Gebrüder Sulzer AG, Winterthur).

Winterthur eignet sich als Schwerpunkt der schweizerischen Maschinenindustrie ganz besonders für die Aufnahme des Museums; zudem ist hier günstiges Baugelände vorhanden und die Unterstützung durch Behörden und politische Parteien ist gesichert. Gegenüber dem voraussichtlich 1959 in Luzern seine Tore öffnenden «Verkehrshaus» (Post und Eisenbahn) wurde eine Abgrenzung der Ausstellungsobjekte vereinbart. Wegleitend für eine lebendige Darstellung wird die bewährte, schon vor mehr als fünfzig Jahren von Dr. OSCAR VON MILLER für das Deutsche Museum in München entwickelte Ausstellungstechnik sein. Neben der permanenten Schau sind auch periodische Ausstellungen über bestimmte technische Prozesse geplant.

Angesichts der vielen im Auslande schon bestehenden ähnlichen Institutionen ist es verwunderlich, daß in der museumreichen Schweiz eine zusammenfassende Darstellung bis heute fehlt. Dabei wäre eine solche für die Weckung der Interessen bei der Jugend und damit für die Förderung des technischen Nachwuchses höchst vorteilhaft und würde zudem, wie Herr EGLOFF abschliessend betonte, die Aufgabe der Technik als Dienerin der Menschen wieder deutlicher werden lassen und damit mithelfen, uns die ethischen Grundlagen unseres technisierten Lebens wieder zurückzubringen.

P. Ochsenbein

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Ion Exchangers in Organic and Biochemistry. Von C. CALMON und T. R. E. KRESSMAN. XIII + 761 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1957. Gebunden $ 15.–. – Die beiden Herausgeber, beide von der Ionenaustauscher herstellenden Industrie herkommend, haben hier zusammen mit einer größeren Zahl meist amerikanischer und englischer Autoren ein Werk geschaffen, für das sicher ein großes Bedürfnis vorhanden ist. Natürliche und ganz besonders synthetische Ionenaustauscher werden heute in der organischen und der Biochemie in vielfältigster Weise für präparative und analytische Zwecke eingesetzt. Aber Ionenaustausch spielt auch bei vielen natürlichen biologischen Systemen und Vorgängen eine entscheidende Rolle. So ist, um nur ein einziges Beispiel zu nennen, der Knochen ein kompakt disperser Festkörper, an dem sich ständig Ionenaustausch abspielt. Das Buch schließt auch solche gewachsenen Austauschersysteme in Beispielen in seinen Bereich ein. Ein erster, relativ knapper und leicht verständlicher theoretischer Teil behandelt die Austauscher als poröse Festkörper mit ihrer Quell- und Durchdringbarkeit, die kinetischen und die Gleichgewichtsverhältnisse beim Ionenaustausch und die besonderen Verhältnisse, die sich beim Arbeiten mit Säulen ergeben. Im zweiten Teil werden die heute käuflichen Ionenaustauscher und ihre Eigenschaften, ferner die verschiedenen Anwendungsmethoden und die dabei erforderlichen Apparate beschrieben. Der dritte Teil behandelt in 28 in sich geschlossenen Kapiteln spezielle Anwendungen der Ionenaustauscher sowie einige biologische Austauschsysteme. Einen großen Raum nehmen natürlich die austausch-chromatographischen Trennverfahren bei verschiedenen Stoffklassen, wie den Aminosäuren, Peptiden und Proteinen, den Nukleinsäuren, den Alkaloiden u. a., ein. Neben rein biologischen Kapiteln (Knochen, Austauschereigenschaften von Zellen und Geweben, Säureausscheidung des Magens usw.) findet man eine ganze Reihe von Beiträgen, die die Einsatzmöglichkeiten von Ionenaustauschern in verschiedenen Industriezweigen behandeln (Zucker, Getränke, Milch und Milchprodukte usw.). Ein umfangreiches Kapitel behandelt schließlich die Verwendung von Ionenaustauschern als Katalysatoren in der organischen Chemie, ein besonders interessantes und noch ausbaufähiges Gebiet. – Bei jedem Kapitel erleichtert eine umfangreiche Zitatenliste den Zugang zur Originalliteratur, die aber meistens nur bis und mit 1955 berücksichtigt ist. Wenn das Buch oder einzelne Abschnitte auch Lücken haben mögen, so vermittelt es doch einen ganz ausgezeichneten Überblick über die vielen Möglichkeiten, die die Ionenaustauscher heute dem organischen und dem Biochemiker bieten. Es kann jeder Fachbibliothek zur Anschaffung empfohlen werden. *H. Nitschmann*

Abstracts of the Literature on Semiconducting and Luminescent Materials and Their Applications, Vol. III, Ausgabe 1955. Battelle Memorial Institute, herausgegeben von E. PASKELL. VIII + 322 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 10.00. – Zum drittenmal erscheint dieses Jahr die hochwillkommene Sammlung von Referaten über Publikationen, welche die physikalischen Eigenschaften halbleitender und lumineszierender Substanzen und deren technische Anwendungen zum Gegenstand haben. Nicht weniger als 1258 Veröffentlichungen und etwa ebensoviele Namen von Verfassern sind aus dem Jahre 1955 erfaßt und in übersichtlicher Weise nach Substanzen geordnet worden. Noch immer steht Germanium bezüglich der Zahl der Untersuchungen an der Spitze, dann folgen Silicium und die in ihrer Bedeutung ständig zunehmenden halbleitenden Verbindungen, vor allem InSb. Die vorliegende Sammlung hat den Umfang eines stattlichen Buches angenommen. Gegenüber den früheren Ausgaben ist der Druck besser, die Anordnung übersichtlicher und das Sach- und Autorenregister noch brauchbarer gestaltet worden. Physikern und Ingenieuren in Forschungs- und Entwicklungslaboratorien werden diese Referatensammlungen für die Zukunft unentbehrliche Dienste leisten, und es ist zu hoffen, daß sie auch in den kommenden Jahren regelmäßig erscheinen werden. *G. Busch*

The Leukemias: Etiology, Pathophysiology and Treatment. Herausgegeben von J. W. REBUCK, R. MONTO und F. BETHELL. XIV + 711 Seiten. Academic Press, New York 1957. Gebunden $ 13.00. – Es handelt sich um die Abhandlungen des Symposions, das vom 8. bis 10. März 1956 auf Initiative von Direktor Dr. R. C. BUERKI am Henry-Ford-Hospital durchgeführt wurde. Es beteiligten sich 57 Leukämieforscher der Neuen und Alten Welt, deren 39 Vorträge in acht Gruppen eingeteilt sind. Es liegt in der Natur eines solchen Symposions, daß nur diejenigen Teilgebiete eingehend behandelt werden, auf denen sich die Anwesenden auskennen, und daß manche anderen Probleme wie auch eine allgemeine Übersicht über das ganze Problem fehlen. Immerhin wird diese in Zunahme begriffene unheilbare Krankheitsgruppe von den verschiedensten Aspekten aus analysiert: elektronenmikroskopisch, immunologisch, biochemisch, metabolisch, mikrobiologisch, endokrinologisch, genetisch und toxikologisch. Auch die Erforschung der Leukämien mit Hilfe von Isotopen wird von berufenen Spezialisten dargestellt. Bezeichnend für den heutigen Stand der Leukämieforschung ist die in aller Stille als Selbstverständlichkeit erfolgte Gleichsetzung mit der Tumorforschung, spricht doch alles dafür, daß die Leukämien die Tumoren der entsprechenden Blutzellarten sind. Wären sie es nicht, so würden die Blutzellen die einzige Ausnahme unter allen Körperzellarten darstellen, was sehr unwahrscheinlich ist. Allerdings wird man manche chronisch sich entwickelnden und viele Jahre dauernden Leukämien biologisch eher als benigne Tumoren, wie z. B. Papillome, auffassen müssen, die aber letzten Endes maligen verlaufen, weil es eben Blutzellen sind, die befallen sind und die von Natur aus überallhin in den Körper gelangen wie die Zellen fixer Gewebe, wenn sie maligen entartet sind. Bei benignen Tumoren fixer Elemente ist das nicht der Fall. Dieses wird man in Zukunft noch mehr zu berücksichtigen haben. Die Gleichsetzung der Leukämieforschung mit der Tumorforschung geht im vorliegenden Sammelband schon daraus hervor, daß seitenweise Ausführungen sich mit den Malignomen anderer Zellarten als der Blutzellen befassen. – Den Chemiker wird Teil VII besonders interessieren, in welchem acht Referate und eine Diskussion am runden Tisch die verschiedenartigen Chemotherapeutika behandeln, welche heute experimentell oder klinisch im Vordergrund der Leukämie- (und Tumor-)behandlung stehen. Insbesondere werden die Nukleinsäuren als Ziel der Chemotherapie, ihr Wirkungsmechanismus und die eintretende Resistenz besprochen. Diese Ausführungen sind heute noch nicht überholt, ist doch seit einiger Zeit eine gewisse Stagnation auf dem Gebiete der Chemotherapie eingetreten, indem die Situation nach den Anfangserfolgen in den ersten Nachkriegsjahren kaum weiter fortgeschritten ist: wir verfügen über einige Chemotherapeutika, die mehr oder weniger spezifisch für die einzelnen Leukämiearten sind, die zunächst ausgezeichnet wirken können, dann aber zu einer Resistenz führen. Durch Präparatwechsel oder Kombination kann der guter Erfolg hinausgezogen werden, schließlich versagen aber auch diese, und Patienten mit akuten Leukämien gehen nicht mehr in wenigen Wochen oder Monaten, sondern unter Umständen erst in drei bis vier Jahren zu-

grunde. – Als moderne Grundlage zur Kenntnis des heutigen Standes der Leukämie- und Tumorforschung ist der vorliegende Sammelband allen Interessenten wärmstens zu empfehlen. *E. Undritz*

L'hydroxycarbonylation. Internationales Kolloquium vom 31. Mai bis 5. Juni 1954 in Paris. 101 Seiten. Centre national de la recherche scientifique, Paris 1955. fFr. 1000.–. – Ce fascicule contient les 26 communications et relatives discussions tenues à Paris lors d'une rencontre internationale présidée par le Professeur GAULT qui avait pour but le sujet exprimé dans le titre. Par hydroxycarbonylation les auteurs entendent toute réaction qui introduit dans une chaîne carbonylée un ou plusieurs groupements hydroxylés, plus spécialement en position β par rapport au groupement carbonyle (réaction type: l'aldolisation). Les travaux présentés peuvent se subdiviser en deux groupes: a) travaux de synthèse organique (synthèse de β-phénylsérines, de β-*p*-nitrophénylsérines, synthèses naphtacéniques, influences des effets structuraux sur les réactions β-hydroxycarbonyliques etc.) et b) travaux de caractère physicochimique (cinétique, spectrographie, catalyse). Cette monographie met en relief la valeur des rencontres à sujet délimité – exemple qui devrait trouver à notre avis beaucoup d'imitateurs – et la valeur d'un tel rapport monographique qui est sûrement utile en toute bibliothèque de chimie organique et physique. *E. Giovannini*

Physiologische Chemie. Ein Lehr- und Handbuch für Ärzte, Biologen und Chemiker, Band 2: *Der Stoffwechsel*, 2. Teil, Bandteil b. Herausgegeben von B. FLASCHENTRÄGER † und E. LEHNARTZ. V + 1428 Seiten (dazu 12 Seiten Berichtigungen). Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Gebunden DM 218.–. – Nichts könnte den großen Aufschwung, den die physiologische Chemie in den vergangenen Jahrzehnten erlebt hat, besser dokumentieren als gerade der «Flaschenträger-Lehnartz», der nach der Herausgabe eines weiteren stattlichen Bandes – bescheiden mit Bandteil 2b bezeichnet – nun fast vollständig vorliegt. Aus dem einstigen HAMMARSTENschen Lehrbuch ist damit ein Handbuch geworden, welches sich als modernstes und umfassendstes Werk des Fachgebietes jetzt schon allseitiger Wertschätzung und Beliebtheit erfreut. Der vorliegende Bandteil präsentiert sich in der gewohnt vorzüglichen Ausstattung und läßt wie seine Vorgänger eine sorgfältige Bearbeitung erkennen. Er ist in seinem Aufbau eher heterogen und umfaßt Beiträge aus drei verschiedenen Kapiteln: Zunächst wird die bereits im vorangehenden Bandteil erfolgreich begonnene «topographische» Betrachtungsweise zum Abschluß gebracht, wobei diejenigen Organe zu einem eigenen Kapitel zusammengefaßt worden sind, bei denen die Ausscheidungsfunktion im Vordergrund steht. Dies hat den Autoren die Möglichkeit gegeben, die jeweilige Organfunktion und die Beschaffenheit der Ausscheidungsprodukte mit all ihren Wechselwirkungen einer gemeinsamen Betrachtung zu unterziehen; eine Aufgabe, welche, E. WERLE und H. SCHIEVELBEIN (Niere und Harn), F. SCHAAF (Haut und ihre Ausscheidungen) sowie W. LINTZEL (Milchdrüse und Milch) in recht ansprechender Weise gelöst haben. Besonders hervorgehoben sei der Abschnitt über die Biochemie der Haut; ein Organsystem, welches in seiner Leistung zumeist unterschätzt und von der biologischen Forschung – nicht zuletzt infolge methodischer Schwierigkeiten – zu Unrecht vernachlässigt worden ist. Gerade in den letzten Jahren sind indessen auf dem Gebiete der Schweißdrüsenphysiologie bemerkenswerte Arbeiten ausgeführt worden (z.B. von I. L. SCHWARTZ), welche leider nicht mehr Berücksichtigung gefunden haben. – Das umfangreichste Kapitel dieses Bandes ist den chemischen Regulationen gewidmet. Während die Abschnitte über die innere Sekretion von K. JUNKMANN bearbeitet worden sind, stellen diejenigen über die Vitamine das Gemeinschaftswerk einer Autorengruppe aus Heidelberg dar (H. RUDY, H. J. BIELIG, K. SCHREIER und H. WOLF). Dem Charakter eines Nachschlagewerkes Rechnung tragend, ist in diesem Kapitel das Verfahren der tabellarischen Darstellung in besonders reichlichem Ausmaß zur Anwendung gebracht worden. Dasselbe trifft auch für die Formelbilder zu; so ist die (vorläufige) Struktur des Cyanocobalamins bereits darin zu finden, nicht dagegen die endgültige Insulinformel. Obwohl von verschiedenen Autoren verfaßt, weist dieses Kapitel eine gewisse Einheitlichkeit der Darstellungsweise auf und wirkt daher abgerundet und in sich geschlossen; etwas, das bei entsprechenden Monographien des angelsächsischen Schrifttums nicht durchwegs der Fall ist. – Der dritte Abschnitt ist der Darstellung der Abwehrreaktionen gewidmet. Da das über Entgiftung vorgesehene Kapitel in den Bandteil 2c umdisponiert worden ist, enthält dieser Band einzig den Beitrag von O. WESTPHAL über Immunochemie. Noch vor kurzem ein Grenzgebiet wie viele andere, hat sich die Immunochemie dank der großen Fortschritte, welche auf diesem Gebiet zu verzeichnen sind, zu einer der modernsten und aktuellsten Spezialdisziplinen der physiologischen Chemie entwickelt. Dieser Abschnitt gibt nun erstmals einen ausgezeichneten Überblick über den neuesten Stand (Ende 1956) der chemischen Immunitätsforschung, nicht zuletzt dank der klaren, prägnanten Darstellungsweise. Am Schluß des Bandes findet sich wie üblich ein umfangreiches Sach- und Autorenregister. Die Verfasser und Herausgeber dürfen des Dankes eines großen Kreises von Fachkollegen, welche mit Ungeduld auf die Fertigstellung dieses Standardwerkes warten, gewiß sein. *H. Aebi*

Die radioaktiven Elemente. Von S. J. BRESLER. 348 Seiten. Verlag VEB Technik, Berlin 1957. Gebunden DM 27.–. – Bei dieser deutschen Übersetzung des 1952 erschienenen russischen Originals handelt es sich, von uns aus gesehen, um ein in mancher Hinsicht eigenartiges Buch. Zunächst berührt es etwas peinlich, wenn die «Große Oktoberrevolution» gewissermaßen als ein Wendepunkt in der (russischen) Radioaktivitätsforschung erscheint, da damals ja alles Wesentliche des «klassischen» Wissens hierüber bereits Allgemeingut war. Weiter dient es dem Verständnis des jungen Wissenschaftlers, für den das Buch doch wohl in erster Linie geschrieben wurde, bestimmt nicht, wenn die seit Jahrzehnten in der fast ganzen Weltliteratur verwendeten Symbole für mathematische Darstellungen abgeändert werden, sogar teilweise die übliche Symbolik mit vertauschten Bedeutungen verwendet wird. – Jeder Buchautor hat natürlich das Recht, die ihm nahestehenden oder wichtig scheinenden Autoren zu zitieren und andere beiseite zu lassen; hier erscheint aber dieses Recht verzerrt, wenn bei der Besprechung der fraktionierten Kristallisation zur Reindarstellung der Radiumsalze oder der Isolierung des Poloniums der Name MARIA CURIE vollständig fehlt oder wenn bei der Altersbestimmung mit der Kohlenstoffmethode Originalfiguren abgedruckt werden, aber ihr Entdecker und Autor unerwähnt bleibt. – Abgesehen von zwei einführenden Kapiteln behandelt das Buch besonders die chemischen Methoden bei der Arbeit an und mit radioaktiven Stoffen, wobei die natürlichen Radioisotope stark im Vordergrund stehen. So werden insbesondere Anreicherungen, Trennungen und Adsorptionserscheinungen eingehend dargestellt, wobei allerdings einigen theoretischen Erörterungen nicht ohne Vorbehalte beigepflichtet werden kann. Den Schluß bilden vier kürzere Kapitel über die künstlich radioaktiven Stoffe, deren hauptsächlichste Herstellungsverfahren und wichtigsten Anwendungen (besonders als Indikatoren) in physikalischer Chemie, Biologie, Medizin und Geologie. *W. Minder*

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. IX: *Proceedings of the International Congress on Catalysis Held in Philadelphia, 1956.* Herausgegeben von D. D. ELEY, W. G. FRANKENBURG und V. I. KOMAREWSKY, Band IX von A. FARKAS. XVIII + 847 Seiten. Academic Press, New York 1957. Gebunden $ 16.–. – Der neue Band unterscheidet sich insofern von seinen Vorgängern, als er ausschließlich den Referaten vom Katalysekongreß in Philadelphia 1956 gewidmet ist. 83 Arbeiten sind in vier Hauptgruppen eingeordnet, die jeweilen noch durch die Diskussionsvoten ergänzt sind. Mehrere Beiträge deutscher und französischer Autoren sind in deren Muttersprache wiedergegeben. Die einleitenden Referate von H. TAYLOR und K. RIDEAL handeln von den allgemeinen Aspekten der Katalyse und von der heterogenen Katalyse im besonderen. Der reichhaltige erste Hauptteil über Chemie und Physik der festen Katalysatoren enthält die Abschnitte über Hydrierungen, physikalische Eigenschaften der Katalysatoren und den Elektronenmechanismus der Katalyse. Weniger Raum beansprucht der Teil über die homogene Katalyse und die mit ihr verwandten Erscheinungen. Ein weiterer Hauptteil ist den Oberflächenerscheinungen und ihren Beziehungen zur Katalyse, also der Adsorption und Chemisorption gewidmet. Da die Organisatoren des Kongresses hauptsächlich der Erdölindustrie angehören, war das Symposium über technische Katalyse vorwiegend den katalytischen Reaktionen der Kohlenwasserstoffe vorbehalten, so der Isomerisierung und verschiedenen Hochdrucksynthesen. Ausführungen über physikalische Untersuchungsmethoden und verschiedene weitere Referate über die mit der Katalyse zusammenhängenden Probleme schließen den reichhaltigen Band, der jedem auf diesem Gebiet tätigen Chemiker wertvolle Anregungen vermitteln dürfte. *A. Bieler*

Thermodynamik, 3. Band, 2. Hälfte: *Graphische Darstellungen und Literatur.* Von H. ZEISE. VII + 299 Seiten. Verlag Hirzel, Leipzig 1957. Gebunden DM 22.20. – Vor über zwei Jahren erschien der erste Teil des dritten Bandes *Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und Spektroskopie* von H. ZEISE, welcher Band nach dem Tode von Professor ZEISE von Dr. F. MATTHES herausgegeben worden war. Zum damaligen Zeitpunkt wurde es als eine weitgehende Entwertung des Werkes empfunden, daß sämtliche Hinweise auf die Originalliteratur, für welche ein zweiter Band vorgesehen worden war, fehlten und daß, wie aus dem Vorwort ersichtlich, ihre Veröffentlichung in fernere Zukunft gerückt, wenn nicht

gar verunmöglicht schien. Es ist Herrn H.-J. KNOPF zu verdanken, daß er durch die verdienstvolle Herausgabe dieses wesentlichen zweiten Bandes, der auf 299 Seiten eine eingehende Literaturübersicht, gepaart mit einer kritischen Diskussion des jeweiligen Zitates, enthält, das Gesamtwerk zu einem der wohl nützlichsten Sammelwerke gemacht hat, das bis anhin auf dem Gebiete der Thermodynamik existiert. In seiner handlichen, kompakten Form und dem relativ zum Gehalt niedrigen Preis sollte sich kein Chemiker den Besitz der beiden Bände versagen. Es steht zu hoffen, daß jene, die auf der Literatursammlung Professor ZEISES weiter aufbauen können, keine Mühe scheuen werden, das Werk in Form von Nachträgen oder erweiterten Bänden weiterzuführen. – Abschließend sei an die Adresse des Verlags die Kritik gerichtet, daß er das Werk seines Autors in dem Sinne unterschätzt hat, als die etwas mindere Qualität des Papiers und des Einbandes, wenigstens bei dem uns zur Verfügung stehenden Exemplar des ersten Teils, dem starken, wohlverdienten Zuspruch, den das Buch findet, nur mangelhaft standgehalten hat.

E. Heilbronner

Chemische und biologische Laboratorien. Planung, Bau und Einrichtung. Von W. SCHRAMM. 250 Seiten + B 17 + A 64. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Gebunden DM 50.–. – Wie soll ein Laboratorium gebaut sein, wie wird es eingerichtet, um allen Bedürfnissen gerecht zu werden? Jeder Chemiker oder Biologe wird seine speziellen Gesichtspunkte in den Vordergrund stellen. Architekt WERNER SCHRAMM hat mit viel Erfolg den Versuch unternommen, diese verschiedenen Gesichtspunkte und die heute gültigen Grundlagen und Maßstäbe in einem Gesamtwerk zusammenzufassen. Nach einer allgemeinen Einführung, die die verschiedenen Laboratorien nach Fachrichtung und Aufgabenstellung ordnet, die Planungsgrundsätze und Bau mit der konstruktiven Ausbildung erläutert, werden die technischen Versorgungsanlagen und Installationen im Detail behandelt. Dabei werden vom Autor mit großem Geschick Grundsätzliches zur Installation von Heizung, Klima- und Lüftungsanlagen, Wasser-, Gas- und Dampfversorgung, Vakuum- und Druckluftleitungen und Apparaten, elektrische Einrichtungen und Abwasseranlagen, zusammengefaßt. Weitere Kapitel behandeln den Schall- und Erschütterungsschutz, Korrosions- und Säureschutz sowie den Brandschutz. Dem Labormobiliar mit den zugehörigen Einrichtungen und Installationen sowie den Laboratoriumsgeräten und Apparaten sind ausführliche Teile des Buches gewidmet. W. SCHRAMM bespricht hier im einzelnen die verschiedenen Teile der Arbeitstische, die richtige Konstruktion von Wägekonsolen, Titriertischen und Titriereinrichtungen sowie den Bau und die strömungstechnisch richtige Belüftung von Abzugschränken. Damit man sich bei der Einrichtung eines Labors mit dem Platzbedarf, den Anschlußwerten und dem Energiebedarf vertraut machen kann, sind Waagen, Heizgeräte, Kühl-, Trocken- und Brutschränke, Muffel- und Tiegelöfen, Autoklaven, Zentrifugen, Mühlen und optische Geräte in ihrer wichtigsten Ausführungsform mit Nutzraum, Wasser- und Energiebedarf im Detail aufgeführt. Die Grundlagen für die Bemessung von Laborräumen sind mit Maßskizzen dargestellt; damit soll gezeigt werden, welche Platzanordnung in den einzelnen Fällen die günstigste ist. Im weiteren werden eine ganze Reihe von verschiedenen Laborräumen, wie analytische Labors, Wägezimmer, Stinkraum, Destillations- und Elektrolysenraum sowie moderne Isotopenlaboratorien in Bildern gezeigt und auf die ideale Anordnung von Geräten hingewiesen. Das Buch schließt mit einem Schrifttumsnachweis, einem Stichwortverzeichnis und einem ausführlichen Bezugsquellennachweis. – Der Autor will in seinem reich bebilderten Werk – 904 Abbildungen und Skizzen zeigen Ausschnitte aus neueren und neuesten Instituten in Deutschland und der Schweiz – Grundsätze, Gültiges und Mögliches zum Bau und zur Einrichtung von Laboratorien aufzeigen und zur Diskussion stellen. Es ist zu wünschen, daß alle am Laborbau interessierten Kreise sich zusammenfinden und diesem ausgezeichneten Werk mit zusätzlichen Neu- und Einzelheiten eine Erweiterung geben, die es unbedingt verdient. Allen Chemikern, Technikern und Architekten, die sich mit dem Neu- oder Umbau eines Labors befassen, sei *Chemische und biologische Laboratorien* aufs beste empfohlen.

H. Eschmann

Physical Chemistry. Von E. A. MOELWYN-HUGHES. VII + 1295 Seiten. Pergamon Press, London/New York/Paris 1957. Gebunden £ 3/10/0. – Dieses aus den Vorlesungen des Verfassers in Cambridge hervorgegangene Lehrbuch ist eine wesentlich erweiterte Fassung der 1940 zum erstenmal erschienenen *Introduction to Physical Chemistry*. Es vermittelt einen sehr guten und vollständigen Überblick der modernen physikalischen Chemie. Inhaltlich steht es auf hoher Stufe. Die an die mathematischen Kenntnisse des Lesers gestellten Anforderungen bleiben aber durchaus im Rahmen der üblichen Ausbildung eines Ingenieur-Chemikers. Einige Ableitungen und Erklärungen sind vielleicht etwas knapp gehalten. Dem Studierenden dürfte aber das Verständnis durch den recht umfangreichen mathematischen Anhang sehr erleichtert werden. Die molekular-kinetische Theorie und die Quantentheorie werden eingehend besprochen. Bei der Behandlung der Gleichgewichte wird die klassische Methode etwas in den Hintergrund gestellt und vor allem der Weg der Zustandssumme beschritten. Der Abschnitt über klassische Thermodynamik folgt im wesentlichen der in den angelsächsischen Lehrbüchern üblichen Art der Darstellung. Bei einer Neuauflage sollte hier die Diskussion der Gleichung $dE = TdS - PdV$ (S. 258) umgearbeitet werden, da die Schlußfolgerung bezüglich des Gültigkeitsbereichs dieser Beziehung nicht korrekt ist. Neben der Theorie wird großer Wert auf die Darstellung der experimentellen Grundlagen gelegt. Davon zeugen auch die vielen ausführlichen Zahlentabellen. Die Sprache des Buches ist lebendig und klar. Didaktisch wertvoll sind auch die an jedes Kapitel angeschlossenen Aufgaben. Das Lehrbuch kann dem Studierenden und allen denjenigen, die sich für die moderne Entwicklung der physikalischen Chemie interessieren, bestens empfohlen werden.

N. Ibl

Chimie photographique. Von P. GLAFKIDÈS. 2. Auflage. 807 Seiten. Verlag Paul Montel, Paris 1957. Gebunden fFr. 3400.–. – Die wissenschaftliche und technische Literatur auf dem Gebiet der Photographie ist sehr umfangreich. Trotz dieser Sachlage herrscht offensichtlich noch immer ein Mangel an Fachbüchern, in denen neuere Forschungs- und Fortschrittsergebnisse systematisch verarbeitet sind. Um so mehr ist das Erscheinen der zweiten Auflage des vorliegenden Buches zu begrüßen, das in seiner jetzigen Form als das einzige seiner Art bezeichnet werden kann und das den letzten Erkenntnissen und technischen Fortschritten der Photographie gerecht wird. Der Titel *Chimie photographique* läßt nicht ahnen, wie weit der Verfasser den Rahmen des Werkes spannt. GLAFKIDÈS' Buch zeichnet sich durch die systematische Gliederung seines Inhaltes aus. Das Material, das der Autor gesammelt hat, übertrifft die optimistischsten Erwartungen. Von der Herstellung der lichtempfindlichen Schichten bis zur Fertigverarbeitung derselben erweist sich der Autor der Darstellung der grundlegenden chemischen Vorgänge gewachsen. Die textliche Fassung wird durch zahlreiche neue und neueste Literaturhinweise wertvoll ergänzt. Die Kapitel über die Fabrikation photographischer Materialien und die sie berührenden Randgebiete verdienen besonderes Lob. Sie lassen leicht erkennen, daß der Autor zur Problematik der photographischen Technologie engste Beziehungen hat. Jeder Chemiker und Fachmann, der sich intensiv mit der Photographie befaßt oder zu befassen wünscht, *muß* dieses ausgezeichnete Werk studieren. Wir bedauern nur, daß die Qualität von Druck und Ausstattung nicht mit dem Inhalt Schritt hält.

H. Ammann-Brass

Statistical Methods in Research and Production. Herausgegeben von OWEN L. DAVIES. XII + 396 Seiten. Oliver & Boyd, London/Edinburgh 1957. Gebunden 45 s. – Das nun in dritter, umgearbeiteter Auflage vorliegende Werk behandelt in erster Linie die zu einer Einführung in das Gebiet üblicherweise gehörenden Themen: Häufigkeitsverteilung, Durchschnitt, Streuung, Vertrauensgrenzen, Signifikanzprüfung, Streuungszerlegung, lineare, multiple und gekrümmte Regression. Der besondere Wert des Buches liegt darin, daß es aus der Zusammenarbeit von in der chemischen Industrie (Imperial Chemical Industries) praktisch tätigen Statistikern, Chemikern und Ingenieuren hervorgegangen ist. Alle Abschnitte werden durch viele der Betriebs- und Laborpraxis entnommene und im einzelnen durchgerechnete Beispiele erläutert. Wiederholt wird auf Fehlerquellen hingewiesen und vor Scheinresultaten gewarnt, die sich bei unkritischer Anwendung statistischer Methoden ergeben können. Interessant ist, daß das Hauptgewicht nicht – wie meist üblich – auf Signifikanzprüfungen liegt, sondern auf den Begriffen der Schätzung und Vertrauensgrenzen. Über den Rahmen der meisten elementaren Lehrbücher hinausgehend und ganz auf industrielle Probleme zugeschnitten, sind die Abschnitte über das wirtschaftliche Durchführen von Versuchsreihen, über die Kontrollstreifenmethode und über Stichprobenentnahme. Das Buch ist für den Praktiker geschrieben. Die Erklärungen statistischer Begriffe sind kurz und klar und ohne viel Mathematik formuliert. Mathematische Ableitungen finden sich vorwiegend in Anhängen zu den einzelnen Kapiteln in separater Darstellung. Geschickt ausgewählte Literaturangaben ermöglichen dem interessierten Leser, einzelnen Themen weiter nachzugehen. Ausstattung und Druck sind vorzüglich.

R. Borth

Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Von W. BRÜGEL. 2. Auflage. XII + 404 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1957. Geheftet DM 49.–. – Das schnelle Notwendigwerden einer Neuauflage dieses Werkes (erste Auflage 1954[1]) beweist, daß es eine

[1] Vgl. *Chimia 8* (1954) 290.

empfindliche Lücke im Schrifttum auf dem behandelten Gebiet erfolgreich zu schließen vermochte. Die vorliegende zweite Auflage enthält zahlreiche Erweiterungen und Ergänzungen, wobei die neuesten Entwicklungen in technischer und methodischer Hinsicht erstaunlich weitgehend erfaßt wurden (bis Anfang 1957). Trotzdem konnte der Umfang in angemessenem Rahmen gehalten werden, indem verschiedene Streichungen erfolgten (z.B. Angaben über spezielle kleine Moleküle). Das Konzept einer Einführung wird damit noch konsequenter befolgt, wobei das sehr rasch anwachsende empirische Datenmaterial vollständig den Dokumentationssystemen und inzwischen erschienenen Spezialwerken überlassen wird. Der Band dürfte daher nach wie vor allen jenen Chemikern eine wertvolle Hilfe sein, die sich der Ultrarotspektroskopie als Hilfsmittel bedienen. Besonders nützlich dürfte er sich auch dann erweisen, wenn es sich darum handelt, die Ultrarotspektroskopie in einem Arbeitsgebiet neu einzuführen. Da praktisch alle modernen Aspekte berührt werden, bietet das Werk überdies wertvolle Hinweise für den Praktiker unter den UR-Spezialisten. – Das Buch gliedert sich nach wie vor in die folgenden vier Hauptabschnitte (Berücksichtigung der Erweiterungen): I. «Grundzüge der Theorie der ultraroten Spektren im Gaszustand», 90 Seiten (unverändert). II. «Apparative Ausrüstung und präparative Technik der Ultrarotspektroskopie.» Eine Erweiterung auf 135 Seiten ergab sich durch Berücksichtigung von neuen Zubehörteilen, Präparationsmethoden und der neuesten kommerziellen Prismengeräte und nichtdispersiven Geräte, wobei vielleicht eine etwas kritischere Gegenüberstellung der einzelnen Typen vermißt wird. III. «Methoden der praktischen Ultrarotspektroskopie» (80 Seiten). In der neuen Auflage wird erhöhtes Gewicht auf die Diskussion der Probleme der Intensitätsmessung und der Dokumentation gelegt. Das Kapitel IV, «Ergebnisse und Anwendungen», gibt in 62 Seiten eine neu überarbeitete Übersicht über die Vielfalt der Möglichkeiten. Das anschließende Literaturverzeichnis stellt mit seinen über 800 Zitaten einen geeigneten Ausgangspunkt dar für ein eingehendes Literaturstudium. *Th. Bürer*

The Spectroscopy of Flames. Von A.G. Gaydon. IX + 279 Seiten. Chapman & Hall, London 1957. Gebunden 50 s. – Dieses reizvolle, von einem hervorragenden Spezialisten geschriebene Buch beansprucht in unserer Zeit der starken Entwicklung der Raketentechnik besonderes Interesse. Es richtet sich hauptsächlich an Chemiker, Chemical Engineers und Ingenieure für Verbrennungsprozesse. Die ersten Kapitel geben zunächst eine knappe Übersicht über die experimentellen Methoden und die Theorie der Spektren. Für einen Leser, der später über Flammenspektren arbeiten will, sind diese Darstellungen zu kurz gehalten; das sehr vollständige Literaturverzeichnis (mehr als 450 Zitate) mag daher auch dem Zweck dienen, sich direkt anhand der Originalarbeiten zu informieren. In den Kapiteln 5 bis 7 werden die gegenwärtigen Kenntnisse der bekanntesten Flammen (Diffusionsflammen, Flammen brennbarer Gasgemische) besprochen. Bei den organischen Stoffen kommen im wesentlichen die klassischen Vertreter (Acetylen usw.) zur Besprechung, während die Flammen moderner Treibstoffe (Borwasserstoffe, Hydrazine usw.) kaum erwähnt werden. Die folgenden Kapitel über die Messung der spektroskopischen Temperaturen, die Infrastrahlung und die Struktur von Flammen enthalten auf knappem Raum eine wertvolle Darstellung der Zustände und Reaktionsmechanismen in Flammen, basierend auf spektroskopischen Beobachtungen. Der Schluß des Buches behandelt Anwendung auf technische Anwendungen (Verbrennungsmotor usw.) sowie auf die analytische Chemie (Flammenspektrophotometrie). Gaydons Buch ist sehr leichtfaßlich geschrieben und erlaubt – indem die mathematische Behandlung fast vollständig vermieden wird – eine rasche Einführung in die Physik und Chemie der Flammen. *Hs. H. Günthard*

Biochemistry of the Amino Acids. Von A. Meister. XIV + 485 Seiten. Academic Press, New York 1957. Gebunden $ 10.00. – Der Schwerpunkt dieses vielerorts mit Ungeduld erwarteten Werkes liegt dem Titel entsprechend mehr auf der biologischen bzw. biochemischen als auf der chemischen und physikalischen Seite des Aminosäureproblems. Während sich unser Wissen vor etwa zwanzig Jahren auf einige Kenntnisse über die 22 das Eiweiß aufbauenden Aminosäuren beschränkte, zählt man heute bereits über 80 natürlich vorkommende Aminosäuren. Die wichtigeren werden in einem ersten Kapitel abgehandelt; im gleichen Kapitel findet sich auch ein Abschnitt über natürliche Peptide und verwandte Substanzen. Es folgt ein Kapitel über die Rolle der Aminosäuren in der Ernährung (Mikroorganismen, Säugetiere, Mensch) unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Aminosäure-Antagonisten, ein drittes Kapitel mit allgemeinen biochemischen und physiologischen Betrachtungen (Aminosäuretransport, Stoffwechsel der Aminogruppe, Stoffwechsel der Kohlenstoffkette, Racemisierung, die Funktion des Vitamins B_6, Synthese der Peptidbindung), ein viertes Kapitel über den intermediären Stoffwechsel individueller Aminosäuren und ein letztes Kapitel über Abweichungen vom normalen Stoffwechsel unter pathologischen Bedingungen. Der flüssig geschriebene, sauber gedruckte Text ist ergänzt durch 25 Tabellen (z.B. Aminosäurezusammensetzung einiger Proteine; Konzentration freier Aminosäuren in menschlichem Blut und Urin, in Leber, Hirn, Muskeln und Nieren von Katzen, in Kartoffeln; spezifische Drehung; Beziehungen zwischen optischer Konfiguration und Geschmack; Aminosäurebedarf verschiedener Organismen; Transaminierungsreaktionen; Reaktionen unter Beteiligung von Vitamin B_6 usw.) und 16 Schemata über das Schicksal der wichtigsten Aminosäuren im Stoffwechsel. Außer den Aminosäuren kommen auch die α-Ketosäuren zur Sprache. Ein spezieller Abschnitt gilt stereochemischen Betrachtungen und der präparativen Herstellung der enantiomorphen Formen. Die Lektüre des Buches, das auch einen sehr guten allgemeinen Eindruck macht, ist jedermann zu empfehlen, der sich irgendwie mit der Biochemie der Aminosäuren beschäftigt. *M. Brenner*

Energy Transformations in Living Matter. Von H.A. Krebs und H.L. Kornberg. III + 87 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Geheftet DM 4.80. – Es handelt sich um ein Übersichtsreferat, das sich an einen Leser richtet, der mit den stofflichen Grundlagen der modernen Biochemie bereits einigermaßen vertraut ist. Innerhalb dieses Rahmens liegt der Akzent auf den allgemeinen Prinzipien, die sich in bezug auf Energieproduktion und -nutzung aus der Vielfalt der experimentellen Beobachtungen abheben. Dadurch wird ein Eindringen in diese überaus wichtige und interessante Materie wesentlich erleichtert. Das Referat gliedert sich in elf Kapitel. Ausgehend von einem Hinweis auf die Schlüsselposition des Adenosintriphosphates werden zunächst die drei Hauptphasen im Abbau der Nahrungsstoffe herausgearbeitet und anschließend die energieliefernden Schritte im intermediären Stoffwechsel skizziert. Der Bildung der energiereichen Phosphate und der Steuerung energieliefernder Prozesse sind spezielle Kapitel gewidmet. Es folgen Abschnitte über die verschiedenen Formen der anaeroben Gärung bei Mikroorganismen und die verschiedenen Möglichkeiten der Glucoseoxydation. Der übrige Teil des Büchleins beschäftigt sich mit der Nutzung der Energie bei chemischen Synthesen, wobei die Unabhängigkeit der ATP-Energie vom Redoxpotential im besonderen hervorgehoben wird, und mit der Evolution der Mechanismen für Umwandlung und Transport von Energie. In einem Anhang folgt eine durch K. Burton verfaßte tabellarische Zusammenstellung über energetische Daten (freie Energie, Redoxpotentiale) bei biochemisch wichtigen Substanzen und Reaktionen; sie wird durch ein Literaturregister ergänzt. Der Aufsatz verrät auf jeder Seite die hohe Warte, von der aus er geschrieben worden ist. Es wird evident, daß bei aller Vielfalt der Erscheinungen die Maschinerie für das dynamische Geschehen in lebenden Zeilen immer wieder gemeinsame, charakteristische Züge aufweist. Wer nach einem tieferen Eindringen in die moderne Biochemie strebt und nach Zusammenhängen sucht, wird sich mit Genuß der Lektüre dieses kleinen Werkes widmen. *M. Brenner*

Œuvres de A.-L. Lavoisier, Tome VII: Correspondance recueillie et annotée par R. Fric. Préface de Louis de Broglie. Fascicule II: 1770–1775. Pages 251 à 536. Editions Albin Michel, Paris 1957. – Le second fascicule de la correspondance de Lavoisier contient les lettres n° 132 à 293, couvrant la période du 22 janvier 1770 jusqu'à fin 1775. Pour l'année 1770, vingt lettres de Lavoisier au directeur de la compagnie des Indes, Jacques Paulze dont il épouse la fille le 16 décembre 1771. – Un document essentiel marque l'année 1772: le pli cacheté déposé à l'Académie royale des Sciences le 1er novembre et ouvert le 5 mai 1773. Lavoisier y fait part de ses expériences relatives au Soufre et au Phosphore. En brûlant, ces corps loin de perdre du poids, en acquièrent au contraire. L'augmentation de poids de la chaux métallique tient à la même cause Lavoisier considère cette découverte comme la plus importante faite depuis Stahl (1660–1734), auteur de la théorie du phlogistique, première conception unitaire de la chimie En 1772, Guyton de Morveau considère toujours le phlogistique comme un corps grave déterminant des changements de pesanteur dans les corps auxquels il est uni; leur *augmentation* de poids tient à la perte du *phlogistique.* C'est à cette conception que Lavoisier s'oppose par des expériences décisives exactement interprétées. Ce pli de 1772 marque un tournant dans la pensée de Lavoisier et le conduira à sa théorie des oxydations. Il est reproduit en phototypie. On sait qu'à l'époque des polémiques sans scrupules Wohlard tenta de démontrer qu'il s'agissait d'un faux, ce qui fut reconnu inexact. Le 8 janvier 1774 Lavoisier présente à l'Académie un exemplaire imprimé de *Opuscules physiques.* Il en adresse un exemplaire à la société royale de Londres (lettre n°

208) en évoquant les nom du grand ROBERT BOYLE (1626–1691) et de S. HALES (1677–1761), adversaire du phlogistique, pionnier de la physiologie végétale, auteur de la *Statique végétale* (1727) que BUFFON traduisait en français en 1779. La Société d'Edimbourg recoit également les Opuscules accompagnés d'une lettre (nº 209) ou LAVOISIER témoigne de son admiration pour BLACK qui avait découvert l'air fixe (CO_2). Partisan de la théorie du phlogistique, il finit par adopter la doctrine de LAVOISIER. – Le volume est adressé aux Académies de Stockholm, de Dijon, de Göttingen, de Rouen, de Bordeaux, de Florence, de St-Petersbourg, à la Société économique de Berne et à d'autres encore. – Les nouvelles théories de LAVOISIER se répandent et vont partout susciter de vives discussions. – Le 5 décembre 1775 LAVOISIER présente à l'Académie la seconde partie de l'ouvrage de PRIESTLEY (lettre nº 289). Le fascicule est enrichi de nombreuses notes biographiques concernant les correspondants de LAVOISIER ainsi que les savants qu'il cite. Le lecteur s'y retrouve sans difficulté et sans consulter d'autres ouvrages. *W. H. Schopfer*

Die Dissertationen der Eidgenössischen Technischen Hochschule 1947 bis 1956. Nr. 3 der Schriftenreihe der Bibliothek. 91 Seiten. Herausgegeben von der ETH, Zürich 1956. – Das vorliegende Verzeichnis bildet die Fortsetzung der systematischen Bibliographie, deren erstes Heft die Dissertationen von 1909 bis 1946 umfaßt, und enthält auch die schon früher in einem Nachtrag zum ersten Heft zusammengestellten Dissertationen der Jahre 1947 bis 1950. Als laufende Fortsetzungen des Verzeichnisses können die in jedem Semesterprogramm erscheinenden Listen der Promotionen an der ETH betrachtet werden. – Die Bedeutung der von Dr. J.-P. SYDLER redigierten Bibliographie liegt darin, daß sie nicht ein bloßes alphabetisches oder chronologisches Verzeichnis darstellt, sondern die Dissertationen sachlich in ein nach Haupt- und Untergruppen geordnetes System einreiht. Es wird damit einem dringenden Bedürfnis entsprochen, indem nur auf diesem Wege eine Übersicht über die sich der Zahl von 3000 nähernden Promotionsarbeiten gewonnen werden kann. Den Hauptanteil nimmt die Gruppe der Naturwissenschaften ein und darunter wieder die Chemie, auf welche allein mehr als die Hälfte sämtlicher Dissertationen entfällt. Die Unterteilung der Chemie entspricht in großen Zügen den Instituten der chemischen Abteilung, indem sie die physikalische, analytische, anorganische, die wieder nach Körperklassen unterteilte organische Chemie und die chemische Technologie umfaßt. Weitere Dissertationen chemischer Natur sind in den Gruppen über Pharmazie und Materialkunde enthalten. Die Angaben über die einzelnen Dissertationen enthalten auch die Namen der Referenten und der Druckerei. Ein alphabetisches Autorenverzeichnis ergänzt das nützliche Nachschlagewerk.
A. Bieler

Achema-Jahrbuch 1956/58 und Europäischer Katalog des Chemischen Apparatewesens. Herausgegeben im Auftrag der Dechema von H. BRETSCHNEIDER. 1068 Seiten. Dechema, Frankfurt am Main 1957. – Entsprechend dem Umfang der Ausstellungen für Chemisches Apparatewesen (Achema) in Frankfurt am Main nehmen auch die zu diesen Anläßen herausgegebenen Jahrbücher an Volumen beträchtlich zu. Nebst einer Orientierung über die bevorstehende Achema-Tagung 1958 und die Treffen der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen und für Korrosion enthält der allgemeine Teil wieder eine Beschreibung zahlreicher europäischer Forschungsinstitute. Die Schweiz ist diesmal mit dem Institut für Kalorische Apparate und Kältetechnik (Professor GRASSMANN) und dem Technisch-Chemischen Laboratorium organischer Richtung (Professor HOPFF) der ETH sowie dem Physikalisch-Chemischen Institut (Professor KUHN) der Universität Basel vertreten. Den Hauptteil des Jahrbuchs nehmen die Berichte über Leistungen der chemischen Apparate- und Maschinenindustrien ein, von denen der Abschnitt über Kerntechnik bereits einen beträchtlichen Umfang angenommen hat. Ausführliche Firmen-, Wortmarken-, Autoren- und Sachverzeichnisse entsprechen dem Zweck des Jahrbuches als nützliches Nachschlagewerk der technischen Chemie. *A. Bieler*

Methoden zur Bestimmung pflanzlicher Wuchsstoffe. Von H. LINSER und O. KIERKMAYER. VII + 181 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1957. Gebunden Fr. 33.80. – Die Literatur über die pflanzlichen Wuchsstoffe hat in den letzten Jahren derart zugenommen, daß es auch dem Fachmann schwerfällt, den Überblick zu behalten. Die zentrale Bedeutung der pflanzlichen Wuchsstofflehre für die Pflanzenphysiologie im allgemeinen aber schafft das Bedürfnis nach zusammenfassenden, kritischen Darstellungen. Im vorliegenden Werk haben in verdankenswerter Weise H. LINSER und O. KIERKMAYER die Methoden zur Bestimmung der pflanzlichen Wuchsstoffe sorgfältig zusammengetragen. Die Gliederung des Stoffes (Methoden zur Gewinnung von Wuchsstoffen aus der Pflanze, Methoden zur Trennung von Wuchs- und Hemmstoffen, chemische Methoden zur Bestimmung von Wuchsstoffen, physiologische Testmethoden zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Wuchsstoffen, ferner Methode zur Molekulargewichtsbestimmung und schließlich einen kurzen Ausblick über die Verwendung von radioaktiven Isotopen in der Wuchsstofforschung) ist glücklich getroffen; der Text ist klar, so daß auch der Nichtspezialist sich rasch und zuverläßig orientieren kann. – Im Kapitel über die Wuchsstofftrennung sind vor allem auch die modernen Trennverfahren, wie Papierchromatographie, Papierelektrophorese, Elektrodialyse und die multiple Verteilungsmethode berücksichtigt. Von praktischem Wert ist, daß bei den Bestimmungsmethoden (insbesondere bei den physiologischen Testen) jeweils eine kurze Kritik der Methode angefügt wird, was erlaubt, die Auswahl der geeigneten Methode für ein bestimmtes Problem zu erleichtern. Begrüßenswert ist ferner, daß der Text durch zahlreiche gutgewählte Abbildungen ergänzt wird. – Das vorliegende Werk hat vom Springer-Verlag in Wien eine sehr sorgfältige und ansprechende Ausführung erhalten. – Dieses Buch wird nicht nur dem Spezialisten und Praktiker große Dienste leisten, sondern jedem, der sich für pflanzliche Wuchsstoffe interessiert, vieles bieten können, wohl nicht zuletzt dank der ausgewählten reichhaltigen Bibliographie.
E. C. Grob

Chemisorption. Von W. E. GARNER. XII + 277 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1957. Gebunden 50 s. – Die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen ist von größtem theoretischem wie praktischem Interesse, vor allem im Hinblick auf ihre Bedeutung für die heterogene Katalyse. Es ist aber auch eines der schwierigsten Gebiete der Chemie. Dank der Anwendung neuer experimenteller Methoden und theoretischer Gesichtspunkte sind in letzter Zeit vor allem durch angelsächsische Forscher wesentliche Fortschritte und vertiefte Einblicke in das Wesen der chemischen Adsorption oder Chemisorption erzielt worden. Es hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen, die Forscher, die an einem in raschem Fortschritt befindlichen Spezialgebiet arbeiten, zu Symposien zusammenzurufen, um in gemeinsamen Diskussionen einen Überblick über das Gewonnene zu erhalten, widersprechende Befunde und Anschauungen zu klären und neue Gesichtspunkte für weitere Forschungen zu gewinnen. – Im vorliegenden Buch sind die Vorträge und Diskussionsbemerkungen eines solchen am University College of North Strattfordshire im Juli 1956 abgehaltenen Symposiums zusammengestellt. Aus der klaren Gliederung des Stoffes und der Beschränkung auf Wesentliches gewinnt auch der dem Gebiet etwas ferner Stehende sehr leicht einen Überblick über die aktuellsten Fragen und den heutigen Stand der Forschung auf dem Gebiet der Chemisorption. Die einzelnen Kapitel sind Theorie der Chemisorption, Chemisorption an Isolatoren, Chemisorption an Metallen, Chemisorption an Halbleitern, Chemisorption an Kohlenstoff. – Die weitaus größte Zahl der Vorträge stammen von britischen Forschern, was seinen Grund nicht so sehr darin hat, daß es den Organisatoren als erwünscht erschien, der jungen britischen Generation in der Industrie und an den Universitäten Gelegenheit zur Teilnahme am Symposium zu geben, als darin, daß dieses Gebiet in England an besonders vielen Orten gepflegt wird. Das Buch ist deshalb auch für deutschsprachige und besonders schweizerische Chemiker sehr wertvoll, vermag es doch in ausgezeichneter Weise das Interesse an diesem reizvollen und wichtigen, bei uns aber noch wenig bearbeiteten Gebiet, zu wecken.
W. Feitknecht

Chemiker-Anekdoten. Gesammelt und herausgegeben im Auftrag der Gesellschaft Deutscher Chemiker, von J. HAUSEN. 71 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Geheftet DM 4.80. – Das schön ausgestattete, mit hübschen humoristischen Zeichnungen versehene Bändchen erzählt heitere und auch nachdenkliche Begebenheiten über mehr als 60 berühmte und auch weniger berühmte Chemiker meist deutscher Nationalität, von GAY-LUSSAC und A. VON HUMBOLDT bis H. STAUDINGER und K. ZIEGLER. Das Menschliche, oft auch Allzumenschliche, das hier erzählt wird, bringt uns viele der Forscher, die das Gebäude der Chemie aufgebaut haben, näher und läßt uns Einblick gewinnen, unter welch seltsamen Bedingungen diese Chemiker früher oft arbeiten mußten. So regt das Büchlein in höchst anziehender Weise an, sich mit Fragen der Geschichte der Chemie zu befassen.
W. Feitknecht

Drug Resistance of Microorganisms. Von R. J. SCHNITZER und E. GRUNBERG. XIV + 395 Seiten. Academic Press, New York 1957. Gebunden $ 10.00. – Die vorliegende Monographie gibt eine ausgezeichnete Übersicht und kritische Bewertung der zurzeit kaum mehr übersehbaren Beobachtungen und Untersuchungen über die Chemoresistenz von Protozoen, Spirochäten und Bakterien. Die zur Analyse dieses Phänomens gangbaren Techniken werden in prägnanter Form angeführt und die möglichen theoretischen Vorstellungen über den Mechanismus der Chemoresistenz in kluger und überzeugender Weise

gegeneinander abgewogen. Die literarische Dokumentation ist ungewöhnlich reichhaltig und das Sachregister lobenswert übersichtlich. – Bei diesen Vorzügen bedarf das Buch von SCHNITZER und GRUNBERG keiner besonderen Empfehlung mehr und wird sich als eine sowohl für den Mikrobiologen als auch Biochemiker nützliche und anregende Neuerscheinung von selbst durchsetzen. *C. Hallauer*

Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. 7. Auflage. Von A. BEYTHIEN/W. DIEMAIR. XXI + 723 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden/Leipzig. Gebunden DM 40.50. – Seit Jahren fehlt dem Lebensmittelchemiker ein Buch, das zusammenfassend die neueren und neuesten Methoden der Lebensmittelanalytik vermittelt. Mit Spannung erwartete man deshalb die von W. DIEMAIR bearbeitete Neuauflage des «Beythien». Die früheren Auflagen wurden einer Reform unterzogen. Dem Analytiker scheint es, als ob diese Überarbeitung nur unvollständig wäre, sind doch eine Reihe der angegebenen Methoden heute bereits überholt oder verbessert worden. Das Buch mußte jedoch bei allen Ergänzungen oder Streichungen seine Echtheit als «Beythien» behalten. Da zudem seine Drucklegung bereits vor vier Jahren erfolgte, ist manche dem Praktiker bekannte Neuerung nicht oder nur am Rande erwähnt worden. Mit dem Vorbehalt, daß das Buch keinen Anspruch auf letzte Neuheiten der Lebensmittelanalytik erhebt, ist der «Beythien» als Analysensammlung zu empfehlen. *H. Eschmann*

Instrumental Analysis. Von P. DELAHAY. XI + 384 Seiten. The MacMillan Company, New York 1957. Gebunden $ 7.90. – Das vorliegende Werk des durch seine Arbeiten über elektrochemische Analysemethoden und Elektrodenkinetik sowie durch sein ausgezeichnetes Buch *New Instrumental Methods in Electrochemistry* wohlbekannten Autors stellt eine allgemeine Einführung in die physikalisch-chemischen Analysemethoden dar. Es ist vornehmlich für Studierende bestimmt und dementsprechend in leichtverständlicher Weise geschrieben. Nach einem einleitenden Kapitel über Elektrodenpotentiale werden alle wichtigeren elektrochemischen Analysemethoden behandelt (Potentiometrie, Polarographie und Voltametrie, Amperometrie, Elektrogravimetrie, Coulometrie, Konduktometrie und Hochfrequenztitrationen). Es folgen Abschnitte über die radiochemischen Methoden sowie über die verschiedenen Anwendungen der Spektroskopie und der Röntgenographie. Von den 326 Seiten dieses Teils des Buches ist etwa die Hälfte den elektrochemischen Verfahren gewidmet, was der Bedeutung der übrigen Methoden vielleicht nicht ganz gerecht wird. Den Abschluß bildet ein didaktisch geschickt aufgebautes Kapitel über Laboratoriumsversuche, das manchen wertvollen Wink für die Durchführung von Experimenten zur Illustration des besprochenen Stoffes enthält. – Im allgemeinen wird auf eine eingehendere Besprechung des Aufbaus der komplizierten neuzeitlichen Geräte der physikalisch-chemischen Analysemethoden verzichtet und vor allem Wert gelegt auf eine klare Darstellung der Grundlagen der einzelnen Methoden und deren hauptsächlichen Anwendungen. Die wichtigsten grundlegenden Beziehungen (namentlich im elektrochemischen Teil) werden kurz abgeleitet, wobei ein glücklicher Mittelweg zwischen hinreichender Strenge und leichter Verständlichkeit gefunden wurde. Zahlreiche Aufgaben und die recht vollständige Bibliographie, die an jedes Kapitel angeschlossen sind, weisen den Weg zu einer vertieften Ausbildung. Didaktisch wertvoll sind auch die in die Form von Übungen gekleideten Anregungen zu einem selbständigen Studium der einschlägigen Literatur. Das Buch kann nicht nur Studierenden, sondern auch einem weiteren Leserkreis als Einführung in die physikalisch-chemischen Analysemethoden, die in der modernen Chemie einen immer wichtigeren Platz einnehmen, wärmstens empfohlen werden.
N. Ibl

Thermodynamics for Chemical Engineers, 2. Auflage. Von H. C. WEBER und H. P. MEISSNER. VIII + 507 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 8.50. – Das nun in zweiter, erweiterter Auflage erschienene Lehrbuch versucht die Thermodynamik sowohl vom Standpunkt des Ingenieurs wie von jenem des physikalischen Chemikers aus zu behandeln. Diese breitere Grundlage erscheint notwendig, um den Problemen des Chemie-Ingenieurs bei der Übertragung von Verfahren vom Laboratorium in den Betrieb gerecht zu werden. Es erhebt sich dabei die Frage, ob in einem solchen Werk mehr der eigentliche thermodynamische oder der beschreibende Teil vorherrschen soll, was hier eher zugunsten des letzteren erfolgt ist. Soweit mathematische Ableitungen angewandt werden müssen, stellen diese an den Leser nicht allzu hohe Anforderungen. – Ausgehend von den Hauptsätzen der Thermodynamik, werden die Gesetze der idealen Gase, die Druck-Volumen-Temperatur-Beziehungen, die Entropie, Fugazität und Aktivität sowie die Gleichgewichte behandelt. Praktische Anwendungen der Thermodynamik sind in den Kapiteln über die Flüssigkeitsströmung, Kreislaufverfahren, Dampfmaschinen und Turbinen, Kältetechnik usw. zu finden. Diesen schließen sich noch Kapitel über Phasengleichgewichte und elektrochemische Effekte an. Die einzelnen Abschnitte enthalten Zahlenbeispiele und Probleme, wie sie von den Verfassern im Unterricht am Massachusetts Institute of Technology mit Erfolg behandelt worden sind.
A. Bieler

L'Industrie chimique en Europe. Herausgegeben von der OECE. 211 Seiten. OECE, Paris 1957. Geheftet fFr. 900.–. – Die Produktion der chemischen Industrie in den der OECE angeschlossenen Ländern zeigte auch 1956 und im ersten Halbjahr 1957 eine stärkere Erhöhung als jene der gesamten Industrie. Eine gewisse Verlangsamung des Aufschwunges im Jahre 1956 war nur vorübergehend, wie die Zahlen für das erste Semester 1957 zeigen. Genauere Angaben über die Entwicklung enthält der vorliegende Bericht über den genannten Zeitraum. Er berücksichtigt zudem die verschiedenen Faktoren, welche die wichtigsten Produkte sowie die Produktion in den einzelnen Ländern beeinflussen und zu der fortwährend günstigen Entwicklung der chemischen Industrie beigetragen haben. *A. Bieler*

Neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Theorie und Praxis der Hochpolymeren. Sonderheft des *Mitteilungsblattes der Chemischen Gesellschaft in der DDR,* Hauptjahrestagung 1956. Verlag der Chemischen Gesellschaft in der DDR, Berlin 1957. Geheftet DM 9.–. – In dem vorliegenden Sonderheft über *Neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Theorie und Praxis der Hochpolymeren* werden die Vorträge auf der Hauptjahresversammlung der Chemischen Gesellschaft in der DDR in Leipzig vom 16. bis 19. Oktober 1956 auszugsweise referiert. Es handelt sich dabei um Arbeiten aus verschiedenen Gebieten. Außer diesen Vorträgen zum Hauptthema sind in dem Heft auch 25 Vorträge, die auf den Veranstaltungen der Fachverbände Lebensmittelchemie, Kristallforschung und Verfahrenstechnik gehalten wurden, mit aufgenommen. Ferner werden auch die Diskussionsbemerkungen erwähnt. – Die Festvorträge von A. SIMON und J. NELLES behandeln «Ramanspektroskopische und Ultrarot-Untersuchungen zum Tautomerie-Problem bei der schwefligen Säure» und «Die Grundlagen zur technischen Erzeugung von Hochpolymeren in der DDR». Unter den Plenarvorträgen sind die von TH. WIELAND über die Synthese von Polypeptiden, von F. B. STRAUB über Fermentsynthese, von H. BREDERECK über schwefelhaltige Polymerisationskatalysatoren, von U. HOFMANN über Silikate und von O. SCHMITZ-DUMONT über hochpolymere Koordinationsverbindungen bemerkenswert. Weitere interessante Beiträge bringen die Vorträge von G. v. SCHULZ über die Kinetik der Polymerisation, von R. MÜLLER über Silikone, von B. A. DOLGOPLOSK über Redox-Systeme, von W. W. KORSCHAK über Polyester, von W. KERN über Makromoleküle mit reaktiven Gruppen und von H. KREBS über hochmolekulare Elementstrukturen. – Für die vielen andern Referate ist eine Unterteilung in anorganische Chemie, organische Chemie, physikalische Chemie, Biochemie, technische Chemie, Lebensmittelchemie, Kristallforschung und Verfahrenstechnik vorgenommen worden. Ihre detaillierte Anführung würde hier zu weit führen. – Zusammenfassend ist dieses Sonderheft eine gute Übersicht über die auf der Hauptjahresversammlung 1956 gehaltenen Vorträge, die allen, die nicht persönlich daran teilnehmen konnten, eine genaue Orientierung ermöglicht. *H. Hopff*

Gewerbliche Chemie für Berufe des Metallgewerbes, 2. Auflage. Von PAUL RINDLISBACHER. 96 Seiten. Verlag Paul Haupt, Bern 1950. Geheftet Fr. 3.80. – Das Lehr- und Handbüchlein des bekannten Gewerbelehrers liegt in der zweiten Auflage praktisch unverändert vor. Lediglich ein Register wurde angefügt und die Bildtafeln mit Text ergänzt. Das Büchlein behandelt in anregender Weise jene Stoffgebiete, die das Metallgewerbe besonders interessieren. Die notwendigen Grundbegriffe sind klar hervorgehoben und anschaulich erläutert. Die eingestreuten Versuchsbeschreibungen sind durch gute Skizzen ergänzt. Dieses Lehrbüchlein dient dem Gewerbeschüler recht gut, weshalb es durch die Lehrmittelkommission des Schweizerischen Verbandes für Gewerbeunterricht empfohlen wird. Auch der Berufsmann wird sich mit Vorteil dieses Handbüchlein anschaffen.
A. Schürch

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Die Kunststoff-Industrie der Schweiz. 2. Auflage. Herausgegeben vom Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH, Zürich 1958. XII + 148 Seiten. Gebunden Fr. 15.–.

Die Rohstoffe zur Glaserzeugung. 2. Auflage. Von R. SCHMIDT, überarbeitet und ergänzt von H. VOSS. VIII + 428 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1958. Gebunden DM 36.–.

Biochemical Preparations, Band 5. Herausgegeben von DAVID SHEMIN. X + 115 Seiten. John Wiley, New York 1958. Gebunden $ 4.75.

Qulitative Testing and Inorganic Chemistry. Von J. NORDMANN. XIV + 288 Seiten. John Wiley, New York 1958. Gebunden $ 6.25.

The Chemistry and Biology of Yeasts. Herausgegeben von A. H. COOK. XII + 763 Seiten. Academic Press, New York 1958. Gebunden $ 22.00.

Résumés de Chimie, Sciences expérimentales. Von M. DENIS-PAPIN. 219 Seiten (Taschenformat). Editions Albin Michel, Paris 1958. Geheftet fFr. 900.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1958, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppe	Januar 1958	Januar 1957
	Exportwerte in 1000 Fr.	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	52 872	49 580
b) Chemikalien*	14 391	15 877
c) Farbwaren	18 542	24 763
d) Fette, Öle usw.**	2 462	2 659
Total	88 267	92 879

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, zeigt für den Monat Januar 1958, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgendes Bild:

Kategorien	Januar 1958	Januar 1957
	Exportwerte in 1000 Fr.	
a) Maschinen	119 280	109 778
Fahrzeuge	7 530	5 675
b) Uhren	68 655	74 617
Instrumente und Apparate	36 917	35 363
c) Chemische Erzeugnisse	88 267	92 879
d) Textilien	76 736	78 835
e) Erzeugnisse diverser Industrien	91 012	90 928
Total	488 397	488 075

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat Januar 1958, verglichen mit Januar 1957, auf:

Warengruppe	Januar 1958	Januar 1957
	Importwerte in 1000 Fr.	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	11 446	12 772
b) Chemikalien*	25 707	32 649
c) Farbwaren	4 341	6 223
d) Fette, Öle usw.**	6 438	11 295
Total	47 932	62 939

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Großbritannien: Am 27. Januar 1958 wurde mit Großbritannien für das laufende Jahr ein neues Handelsabkommen abgeschlossen. Im bilateralen Sektor konnte für das britische Einfuhrkontingent Nr. 13 – Chemikalien und Farbstoffzwischenprodukte – ein höherer Betrag vereinbart werden. Die übrigen Chemiekontingente sind für das Jahr 1958 in der bisherigen Höhe beibehalten worden. Für schweizerische Exporte, die unter die britische Globalkontingentierung fallen, steht nötigenfalls eine Härtereserve zur Verfügung.

Bundesrepublik Deutschland: Im Januar fanden in Bern deutsch-schweizerische Wirtschaftsverhandlungen statt. Da im Chemiesektor die deutsche Einfuhr praktisch vollkommen liberalisiert ist, sind für unsere Industrie keine Neuerungen zu melden.

Türkei: Am 6. Januar 1958 wurde zwischen der Schweiz und der Türkei ein Zusatzabkommen abgeschlossen, das den Waren- und Zahlungsverkehr zum Gegenstand hat.

Der Verkehr mit diesem Lande war seit mehreren Jahren dadurch gekennzeichnet, daß der größte Teil der schweizerischen Exporterlöse bei Fälligkeit nicht überwiesen wurde. So sah sich die Türkei im Herbst 1952 nach einer kurzen Periode der Einfuhrliberalisierung gezwungen, letztere wieder aufzuheben, da die Erlöse der türkischen Exporte nicht mehr zur Bezahlung der stark gestiegenen Importe gegenüber den EZU-Ländern ausreichten. Um zu vermeiden, daß die türkischen Transferrückstände gegenüber der Schweiz ein gewisses Ausmaß überschreiten, wurde im Mai 1954 ein Revolvingkontingentssystem eingeführt. Durch sogenannte Rückständeaktionen – es waren deren drei – konnten zudem die in den letzten Jahren von Zeit zu Zeit jeweils aufgelaufenen Transferrückstände heimgeschafft werden. Der größte Teil der in diesen Jahren an die Exporteure zur Auszahlung gelangten Forderungen sind im Sektor Chemie nur auf dem Wege der vorerwähnten Rückständeaktionen erfolgt, wobei für diese Aktionen unter anderem Forderungen mit einem Fälligkeitsrückstand von ein bis zwei Jahren zur Abwicklung gelangten.

Durch das neue Abkommen vom 6. Januar 1958 soll nun eine bessere Grundlage für die Abwicklung der laufenden schweizerischen Exporte geschaffen werden. Neben den bisher der EZU-Abrechnung unterliegenden Konten wurde ein Spezialkonto, mit zwei Unterkonten I und II, geschaffen. Das Unterkonto I ist für die Regelung der laufenden neuen Exportgeschäfte bestimmt, während für die Abtragung der bis zum 7. Januar 1958 aufgelaufenen Rückstände das Unterkonto II vorgesehen ist. Beide Unterkonten werden gleichzeitig durch Abspaltung von verschieden hohen Prozentsätzen der Einzahlungen für Importe gewisser türkischer Waren gespiesen. Trotz der neuen türkisch-schweizerischen Vereinbarungen darf mangels einer genügenden Alimentierung des Spezialkontos nicht erwartet werden, daß die schweizerischen Ausfuhren in nächster Zeit zunehmen werden. Die Exporteure tun zudem gut, sich vor der Durchführung von Exporten bei der zuständigen Kontingentsverwaltungsstelle über die Möglichkeit des Erhaltes von Zahlungskontingenten zu erkundigen.

Bulgarien: Am 10. Februar 1958 wurde mit Bulgarien ein Protokoll unterzeichnet, gemäß welchem die Geltungsdauer der Kontingentslisten um ein Jahr, d. h. bis zum 31. Dezember 1958, verlängert wurde.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Metallurgie

1. Herstellung von Metallen

Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main:

323984 (53). Rösten sulfidischer Erze in einem aufsteigenden sauerstoffhaltigen Gasstrom, dessen Geschwindigkeit höher ist als die zum bloßen Aufwirbeln der gröbsten Teile des eingesetzten Feststoffes höchstzulässige, wobei auch die Einspeisegeschwindigkeit des Feststoffes höher gehalten wird als der für die pneumatische Förderung zulässige Höchstwert.

Air Reduction Company, Inc., New York:

323985 (P 51). Herstellung von Gußeisen mit erhöhter Zugfestigkeit durch Einblasen von Calciumcarbid mittels eines Trägergases in eine mindestens 85% Eisen, 1,7 bis 4,5% Kohlenstoff und 0,2 bis 4% Silicium enthaltende Schmelze kurz vor deren Vergießen.

323986 (P 51). Herstellung von Gußeisen mit kugeligem Graphit durch Behandeln einer mindestens 85% Eisen, 1,7 bis 4,5% Kohlenstoff und 0,2 bis 4% Silicium enthaltenden Schmelze mit Calciumcarbid und einem die Bildung von kugeligem Graphit begünstigenden Mittel, letzteres aber in einer Menge, die für sich allein zur Bildung einer genügenden Menge kugeligen Graphits nicht ausreichen würde.

Union Carbide Corporation, New York:

323988 (P 53). Herstellung von Gußeisen mit kugeligem Graphit durch Einblasen eines pulverförmigen, die Bildung von kugeligem Graphit bewirkenden Mittels (Magnesium oder Cer) und eines die Graphitbildung begünstigenden Mittels (insbesondere Silicium) mit Hilfe eines inerten Gases.

Compagnie Française des Carbures de Calcium, Paris:

325180 (P 54). Herstellung hochschmelzender Metalle in Pulverform durch Reaktion zwischen Calciumcarbid und nichtflüchtigen Verbindungen dieser Metalle in Gegenwart eines Flußmittels bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des herzustellenden Metalles.

2. Oberflächenbehandlung und Schutzüberzüge

S.A. du Four Electrique Delémont, Delémont:

322729 (54). Zementation mit in einem geschlossenen Gefäß zirkulierendem, Kohlenmonoxyd enthaltendem Gas, wobei das CO aus der entstehenden Kohlensäure mittels Kohle regeneriert wird.

Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh:

323002 (P 52). Herstellung eines porenfreien Schutzüberzuges auf einem Körper, der aus mindestens 50 Gew.% mindestens eines Metalles der 4. bis 6. Gruppe des periodischen Systems von einem Atomgewicht von nicht mehr als 96 besteht, durch Auftragen eines Überzuges aus Nickel- oder Kobalt-phosphid und Schmelzen desselben in einer nicht oxydierenden Atmosphäre.

High Duty Alloys Limited, Slough:

325090 (P 52). Oxydüberzug auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch anodische Oxydation mittels Gleichstromes im schwefelsauren Bad, wobei die elektrische Leistungsaufnahme des Bades durch fortschreitende Erhöhung der Badspannung auf $\pm 10\%$ konstant gehalten wird.

Vereinigte Aluminium-Werke AG, Bonn:

325091 (P 52). Hochglänzende Oberflächen auf Aluminium und dessen Legierungen in Lösungen, die Nitrat-, Wasserstoff-, Fluor- und Ammoniumionen sowie einen Inhibitor (Gummi arabicum, Dextrin) enthalten.

Société Continentale Parker, Clichy:

325471 (P 54). Emailüberzug auf Aluminium durch Behandeln mit einer wäßrigen Chromsäurelösung, die Fluorionen enthält, worauf nach Bildung eines Überzuges getrocknet und eine Emailfritte eingebrannt wird.

Dr. Fritz Singer, Starnberg:

326183 (P 53). Fest haftende Filme auf Eisen und Stahl, insbesondere als Vorbehandlung zur spanlosen Kaltverformung, durch Behandeln mit Lösungen von Ammoniumsalzen reduzierender Sauerstoffsäuren des Schwefels (Ammonium-sulfit, -thiosulfat und -polythionate). *W. Tschudi*

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

(R) *Cibàntingrau FS* gibt auf Baumwolle, Leinen, Kunstseide und Zellwolle grünstichige Graufärbungen und Drucke von vorzüglichen Gesamtechtheiten, in satten Tönen allwetterecht. Die Färbungen sind für Gummierungszwecke geeignet. Der Farbstoff gehört zur Affinitätsgruppe III, läßt sich aber auch mit solchen der Affinitätsgruppe II kombinieren.

(R) *Cibacetbrillantrosa FG*, ein Originalprodukt der CIBA, liefert in Färbung und Druck auf Acetat- und Triacetatkunstseide, Polyamid-, Polyacrylnitril- und Polyesterfasern sehr reine Rosa- und Rottöne von guter Lichtechtheit und sehr guten Naßechtheiten. Die Färbungen sind gut plissier- und sublimierecht. Bemerkenswert ist die hohe Lichtechtheit auf Acetatkunstseide, Polyacrylnitril- und Polyesterfasern. Der Farbstoff egalisiert gut und reserviert Baumwolle und Viscosekunstseide.

(R) *Cibacetmarineblau RL* und *Cibacetschwarz TW* sind Dispersions-Farbstoffe, die sich speziell zum Färben von Polyesterfasern und deren Mischungen mit Wolle oder Cellulosefasern in echten Marineblau- bzw. Schwarznuancen nach einfachem Verfahren eignen. Sie weisen neben guten Zieheigenschaften eine genügende Woll- bzw. Baumwollreserve für den Uniartikel auf, ebenso genügt ihre Hitzebeständigkeit unter gut geleiteten Arbeitsbedingungen für den Plisséartikel. Licht-, Wasch- und Chlorechtheiten sind gut bis vorzüglich. Hauptsächliche Verwendung für Kleider- und Dekorationsstoffe aller Art.

(R) *Oremasin-Farbstoffe*, Originalprodukte der CIBA, sind Pigmentpräparate, welche sich nach dem Emulsionsprinzip Öl-in-Wasser mit Hilfe der Oremasinbinder P oder PL auf den verschiedensten Fasern, einschließlich synthetischen Fasern, applizieren und echt fixieren lassen. Sie ergeben reine und lebhafte Farbtöne von guter Egalität, auch in großen Flächen. Die Drucke zeichnen sich durch weichen Griff aus und sind gut bis hervorragend lichtecht und ausgezeichnet waschecht sowie gut trocken- und naßreibecht. Die T-Marken sind trockenreinigungsbeständig. Oremasinbinder PL verhält sich in bezug auf Alterung besser als die Marke P und ermöglicht die Herstellung von wetterechten Drucken.

Oremasinfarbstoffe bieten viele drucktechnische Vorteile: ein Nachwaschen oder Nachseifen der Drucke ist nicht notwendig. Die Druckfarben lassen sich leicht von den Druckwalzen oder aus den Filmschablonen auswaschen. Oremasinfarbstoffe sind mit Farbstoffen anderer Klassen kombinierbar.

(R) *Cibacetdunkelblau RB*, ein Originalprodukt der CIBA, färbt auf Polyesterfaserstoffe ein Dunkelblau von hohen Fabrikations- und Gebrauchsechtheiten, insbesondere hoher Lichtechtheit. Der Farbstoff zieht gut auf und reserviert Cellulosefaserstoffe gut, Wolle ausreichend. Er ist als Selbstfarbstoff und als Kombinationskomponente gleich gut geeignet.

Zum Färben von Polyamidfaserstoffen sowie Acetat- und Triacetatkunstseide ist der Farbstoff ebenfalls geeignet. Hervorzuheben sind die hohen Fabrikationsechtheiten auf Triacetatkunstseide, namentlich in bezug auf das Plissieren, sowie die gleich gute Lichtechtheit von Färbungen auf Glanz- und Matt-Acetatkunstseide.

Cibacetdunkelblau RB läßt sich für den Direktdruck auf allen aufgeführten Faserstoffen verwenden.

(R) = Registrierte Marke

CHIMIA

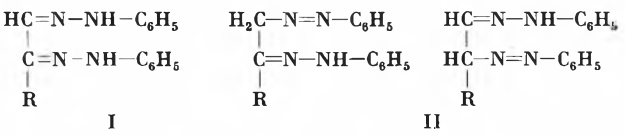
Volumen 12 Fasc. 4 1958 Pag. 103–130

Über die Struktur der Osazone

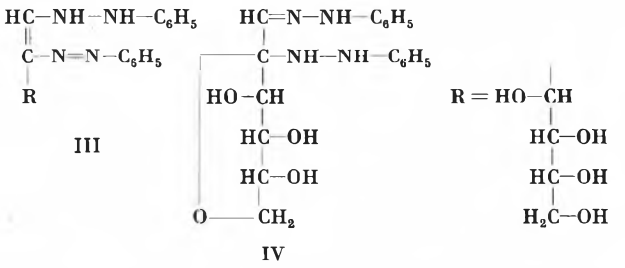
Von G. Henseke und Hans-Joachim Binte

Aus dem Institut für Organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald

Die Struktur der Zuckerosazone ist seit deren Entdeckung durch E. Fischer vor mehr als siebzig Jahren in verschiedener Weise interpretiert worden. Während man diese Verbindungen zunächst im Sinne der von Fischer vorgeschlagenen Konstitution als Bis-hydrazone (I) formulierte[1], zogen später einige Autoren tautomere Azohydrazone (II) und Azohydrazine (III) in Erwägung[2].



I II

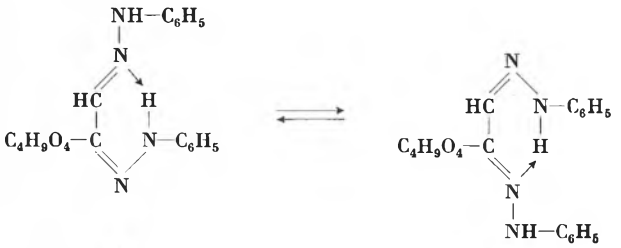


III IV

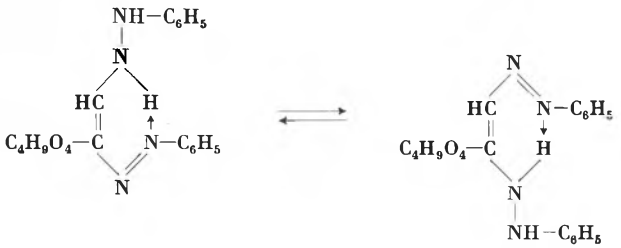
Erst in jüngerer Zeit wurde der Nachweis erbracht, daß solche Azohydrazon-Strukturen auszuschließen sind[3].

Neben diesen azyklischen Formen wurden zyklische Strukturen (IV) diskutiert und unter anderem durch die Erscheinung der Mutarotation begründet[4].

Weder zyklische noch azyklische Strukturen vermochten indessen zu erklären, warum sich die sekundäre Hydroxylgruppe am C-Atom 3 der Zuckerkette bei weiterer Einwirkung von Phenylhydrazin auf Osazone resistent verhält. Den ersten Versuch, die Passivität der C_3-Gruppierung zu deuten, unternahmen E. C. C. Baly und Mitarbeiter[5]. Sie erblickten in dem abgeschlossenen konjugierten System der beiden C=N-Doppelbindungen die eigentliche Ursache für die Reaktionsträgheit der benachbarten sekundären Hydroxylgruppe. Erst wesentlich später formulierten L. F. Fieser und M. Fieser[6] die Osazone als azyklische Chelattautomere (V und Va), die sich nach L. Mester[8] durch sogenannte Resonanzformen (VI und VIa) stabilisieren können.



V Va



VI VIa

Obwohl Percival[7] mangels experimenteller Beweise solche Chelatstrukturen ablehnte, wurden sie in jüngster Zeit durch die Formazanreaktion an Osazonen erneut sehr wahrscheinlich gemacht[8].

Eine Aufklärung der Osazonstruktur mit Hilfe physikalischer Methoden gelang bisher ebensowenig. Nach L. L. Engel[15] erlauben die UV-Spektren der Zuckerosazone keine Rückschlüsse auf die Konstitution, da sie aus unerklärlichen Gründen von den Spektren der Osazone einfacher α-Dicarbonylverbindungen abweichen. Dennoch liegt der Schlüssel zum Verständnis der Osazonstruktur in diesem andersartigen Verhalten der Zuckerosazone. Es soll im folgenden ein Versuch gemacht werden, anhand bereits bekannter Tatsachen und aus den Ergebnissen eigener Untersuchungen[9] ein Bild von der

[1] E. Fischer, *Ber. dtsch. chem. Ges. 17* (1884) 579, *20* (1887) 821.

[2] E. Zerner und R. Waltuch, *Mh. Chem. 35* (1914) 1025.

[3] P. Grammaticatis, *C. R. Acad. Sci. 223* (1946) 1139.

[4] W. N. Haworth, *Die Konstitution der Kohlenhydrate*, Dresden und Leipzig 1932, S. 7. E. Elizabeth Percival und E. G. V. Percival, *J. Chem. Soc. 137* (1935) 1398, *138* (1936) 1770, *139* (1937) 1320. M. L. Wolfrom, M. Konigsberg und S. Soltzberg, *J. Amer. Chem. Soc. 58* (1936) 490.

[5] E. C. C. Baly, W. B. Tuck, E. G. Marsden und M. Gasdar, *J. Chem. Soc.* (London) *91* (1907) 1572.

[6] L. F. Fieser und Mary Fieser, *Organic Chemistry*. New York 1956, S. 353.

[7] E. G. V. Percival, *Adv. Carbohydrates Chem. 3* (1948) 23.

[8] L. Mester, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 4301.

[9] Falls nicht besonders vermerkt, sind alle Meßergebnisse der Dissertation von H.-J. Binte, Greifswald 1957, entnommen.

Tab. I

Phenylosazone[10]	I		II		III	
	λ max. (mμ)	ε max.	λ' max. (mμ)	ε' max.	λ'' max. (mμ)	ε'' max.
Glycerose	256	19280	308–310	9970	395–397	20430
Erythrose	256	19620	309	10300	397	20420
Arabinose	256	19100	309–311	10450	393–397	20270
Xylose	256	19610	308–312	10440	397	20360
Rhamnose	256	19470	309–312	10480	396–397	20240
Galaktose	256	20230	309–311	10840	395–397	20700
Glucose	256	19950	308–312	10560	395–398	20310
Sorbose	256	19000	310	9890	393–395	20000
Maltose	256–257	21450	309–314	10640	399	20430
Lactose	256–257	20670	309–313	11170	396–399	20330
Melibiose	256	18510	310–312	10660	393–395	20100

Tab. II

Bis-phenylhydrazone	I		II		III	
	λ max. (mμ)	ε max.	λ' max. (mμ)	ε' max.	λ'' max. (mμ)	ε'' max.
Glyoxal[10]	–	–	302–304	10110	378	46410
Methylglyoxal[10]	–	–	302–304	11950	364	46250
Diacetyl[10]	–	–	305	14190	352	46400
Benzil	241	36200	298	20600	343	36400
Phenylglyoxal	247–248	14700	290	20800	344	12550
Methylglyoxal-bis-(*p*-tolyl)-hydrazon	250–253	10750	310	13400	371	41200

Tab. III

Substanz**	Hauptmaxima (mμ)	ε max.*	
1. Ph–CH=CH–CH=CH–Ph	328	40800	A
2. Ph–CH=N–N=CH–Ph	304	36000	A
3. Ph–CH=CH–CH=CH–CH=CH–Ph	349	67400	A
4. Ph–CH=CH–CH=N–N=CH–Ph	339	52000	A
5. Ph–CH=N–N=CH–CH=N–N=CH–Ph	320	42000	A
6. Ph–CH=CH–CH=CH–CH=N–Ph	343	43600	A
7. Ph–CH=CH–CH=CH–CH=CH–CH=CH–Ph	375	90000	A
8. Ph–CH=CH–CH=N–N=CH–CH=CH–Ph	352	65000	A
9. Ph–CH=CH–CH=CH–CH=CH–CH=CH–CH=CH–Ph	403	94000	B
10. $(o,p,)(NO_2)_2C_6H_3$–NH–N=CH–$[CH=CH]_3$–R (R = Alkyl)	395–410	40000–50000	A
11. Ph–CH=CH–CH=CH–CH=N–N=CH–CH=CH–Ph	378	76400	A
12. Ph–CH=CH–CH=CH–CH=CH–CH=CH–CH=CH–CH=CH–Ph	420	114000	B
13. Ph–CH=CH–CH=CH–CH=N–N=CH–CH=CH–CH=CH–Ph	385	48000	A
14. Ph–NH–N=CH–CH=N–N=CH–CH=N–NH–Ph	426	58000	A
15. Ph–NH–N=CH–$C(CH_3)$=N–N=$C(CH_3)$–CH=N–NH–Ph	392	54500	A
16. $[(p)CH_3$–C_6H_4–NH–N=CH–$C(CH_3)$=N–$]_2$	406	42200	A
17. Ph–$N(CH_3)$–N=CH–CH=N–N=CH–CH=N–$N(CH_3)$–Ph	414	49300	A
18. Ph–NH–N=$C(CH_3)$–$C(CH_3)$=N–N=$C(CH_3)$–$C(CH_3)$=N–NH–Ph	371	38000	A
19. Ph–$N(CH_3)$–N=CH–$C(CH_3)$=N–N=$C(CH_3)$–CH=N–$N(CH_3)$–Ph	383	45600	A

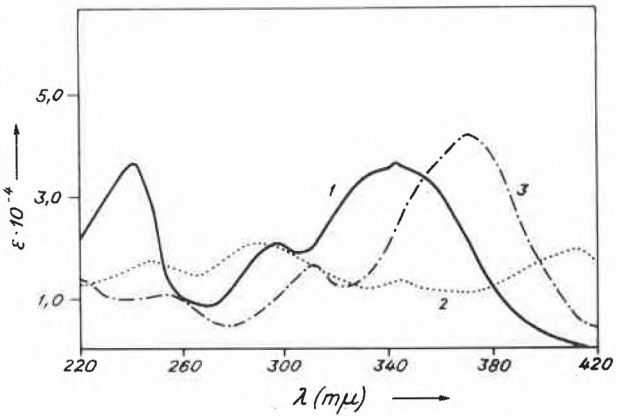
* A = Alkohol, B = Benzol

** Die zahlreichen Literaturhinweise zu Tabelle III sind in der Dissertation von H.-J.Binte enthalten. Vgl. Fußnote 12.

Struktur der Osazone zu entwickeln, in das sich zahlreiche Beobachtungen widerspruchslos einfügen.

Von zahlreichen Zuckerphenylosazonen (Tabelle I) und Bis-hydrazonen einfacher α-Dicarbonylverbindungen (Tabelle II) ist die Lichtabsorption im UV-Gebiet bekannt[10]. Vergleicht man aber das Absorptionsvermögen solcher Osazone mit den optischen Eigenschaften

[10] V.C.Barry, J.E.McCormick und P.W.D.Mitchell, *J. Chem. Soc.* (London) *1955*, 222. J.C.P.Schwarz und M. Finnegan, ebenda *1956*, 3979.



Kurvenbild zu Tab. II

Benzil-bis-phenylhydrazon (1), Phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon (2), Methylglyoxal-bis-(*p*-tolyl)-hydrazon (3)

der Diphenylpolyene, Polyenazine und Bishydrazonazine (Tabelle III), so erweist sich, daß die Osazone ungewöhnlich langwellig absorbieren.

Zur Erklärung dieser Tatsache reicht der Hinweis auf das konjugierte System der beiden C=N-Doppelbindungen in den Osazonen nicht aus, zumal der Ersatz von C=C-Chromophoren durch C=N-Gruppen normalerweise eine Verschiebung der Absorption zu kürzeren Wellen bewirkt[11]. Vielmehr zwingt das spektrale Verhalten der Osazone zu dem Schluß, daß die konjugierten C=N-Bindungen in mesomerer Wechselwirkung mit den Phenylkernen stehen, wobei die NH-Gruppen der Hydrazinreste in ihrem Absorptionsvermögen je eine C=C-Doppelbindung ersetzen[12].

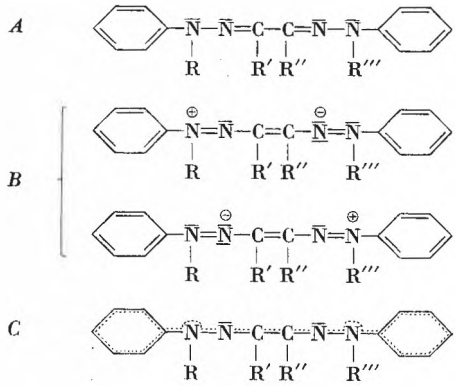
[11] H.C.Barany, E.A.Braude und M.Pianka, *J. Chem. Soc.* (London) *1949*, 1898; vgl. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band 3/2, S. 668.

[12] G.Henseke und H.-J.Binte, *Liebigs Ann. Chem. 611* (1958) Heft 4–6; vgl. auch Dissertation H.-J.Binte, Greifswald 1957.

Das einfachste Osazon überhaupt, das Glyoxal-bis-phenylhydrazon, mit einem Absorptionsmaximum bei 378 mμ, entspricht in seinen spektralen Eigenschaften dem Phenylpolyen

Ph–CH=CH–CH=CH–CH=CH–CH=CH–Ph

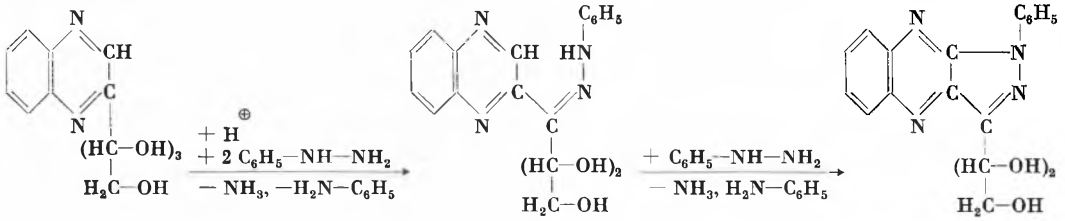
mit einem Maximum bei 375 mμ. Wir formulieren deshalb die Osazone als mesomere Verbindungen im Sinne der Formelreihe VII.



VII

In Anlehnung an die Vorstellungen von Baly und Mitarbeitern[5] erblicken wir in diesem konjugierten System, das sich durch Mesomerie stabilisiert, die eigentliche Ursache für die Reaktionsträgheit der Osazone gegenüber der Einwirkung von Phenylhydrazin. Es sei jedoch an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß nach dem Einbau der C-Atome 1 und 2 der Zuckerkette in das Chinoxalinsystem die benachbarte Hydroxylgruppe am C-Atom 3 mit Leichtigkeit im Sinne der Osazonbildung weiterreagiert[13].

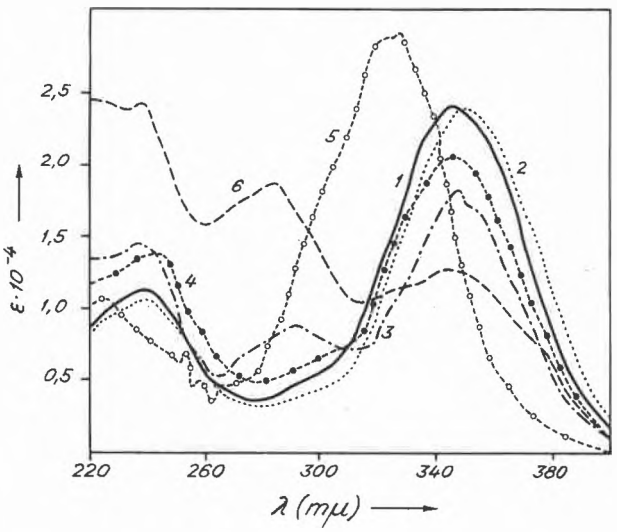
[13] H.Ohle und M.Hielscher, *Chem. Ber. 74* (1941) 13. H.Ohle und G.A.Melkonian, ebenda *74* (1941) 279, 398.



VIII

Tab. IV

Mischosazone	I		II		III	
	λ max. (mμ)	ε max.	λ′ max. (mμ)	ε′ max.	λ″ max. (mμ)	ε″ max.
D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazon . . .	240	11280	–	–	345	24300
D-Fructoson-1-äthylphenylhydrazon-2-hydrazon	239	10520	–	–	351	23900
D-Fructoson-1-diphenylhydrazon-2-hydrazon	237	14590	292	8880	348	18150
D-Fructoson-1-benzylphenylhydrazon-2-hydrazon . . .	241	13500	–	–	347	20600
Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazon . .	224	10610	265	4430	327	29300
Benzil-1-diphenylhydrazon-2-hydrazon	235	24100	279–281	18400	342	16100

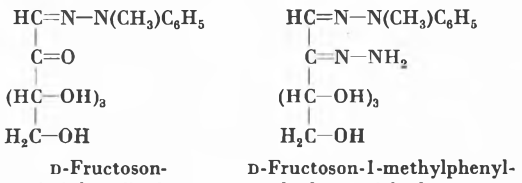


Kurvenbild zu Tab. IV

D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazon (1), D-Fructoson-1-äthylphenylhydrazon-2-hydrazon (2), D-Fructoson-1-diphenylhydrazon-2-hydrazon (3), D-Fructoson-1-benzylphenylhydrazon-2-hydrazon (4), Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazon (5), Benzil-diphenylhydrazon-hydrazon (6)

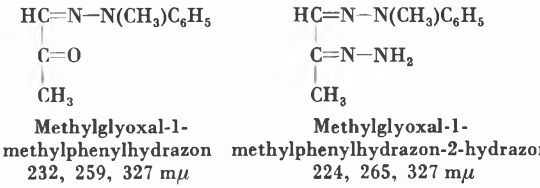
Diese aus den optischen Eigenschaften abgeleiteten Vorstellungen lassen sich durch experimentelle Befunde stützen. Tauscht man z. B. den Phenylhydrazinrest am C-Atom 2 gegen eine $=N-NH_2$-Gruppe aus, so geht der Osazoncharakter weitgehend verloren (Tabelle IV).

Diese gemischten aromatisch-aliphatischen Osazone entsprechen in ihrem Absorptionsvermögen den Osonhydrazonen und sind wie diese nahezu farblos (IX).



D-Fructoson-methylphenylhydrazon
235, 340 mμ

D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazon
240, 345 mμ



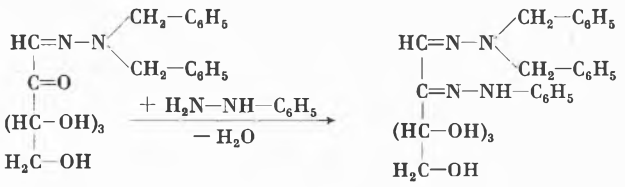
Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon
232, 259, 327 mμ

Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazon
224, 265, 327 mμ

IX

Einen ganz ähnlichen Effekt erreicht man, wenn man die Konjugation in dem Osazonsystem zwischen einer NH-Gruppe und dem Phenylkern durch den Einbau einer Methylengruppe unterbricht. Man erhält solche Mischosazone durch Kondensation des D-Fructosondibenzylhydrazons mit Phenylhydrazin (X)[14].

Auch dieses Mischosazon absorbiert wesentlich kurzwelliger, da die Konjugation nur bis zum doppelt gebundenen N-Atom des Dibenzylhydrazinrestes reicht. Bishydrazone von α-Dicarbonylverbindungen mit Dibenzylhydrazin sind bisher nicht bekannt.



D-Fructoson-dibenzylhydrazon
230, 305 mμ

D-Fructoson-1-dibenzyl-hydrazon-2-phenylhydrazon
251, 292, 369 mμ

X

Bereits L. L. ENGEL[15] gelangte auf Grund seiner spektroskopischen Studien zu der Feststellung, daß die als Osazone bezeichneten Verbindungen in zwei Klassen zu unterteilen sind. Der einen Gruppe gehören nur die Phenylosazone der Zucker und ihre Derivate an, während alle übrigen Osazone einfacher α-Ketoaldehyde und α-Diketone eine durch ihr spektrales Verhalten grundsätzlich von den Zuckerosazonen zu trennende zweite große Gruppe bilden. Die von diesen beiden Verbindungstypen abweichende Absorption des α-N-alkylierten Methylphenylfructosazons vermochte ENGEL nicht zu erklären. Wir haben deshalb eine Reihe N-substituierter Osazone und sogenannte Mischosazone[16] untersucht, die am C-Atom 1 der Zuckerkette einen asymmetrisch disubstituierten, am C-Atom 2 einen primären Arylhydrazinrest tragen.

Die UV-Messungen ergaben, daß sich alle N-substituierten Osazone in ihrem Absorptionsvermögen grundsätzlich von den gewöhnlichen Zucker-phenylosazonen unterscheiden. Während letztere durch drei Maxima bei 256, 308 bis 314 und 395 bis 399 mμ charakterisiert sind (Tabelle I), liegen die Maxima bei N-substituierten Osazonen bei 237 bis 254 und 335 bis 344 mμ (Tabelle V).

Eine Veränderung der alkoholischen Gruppen an den C-Atomen 3 bis 6 der Zuckerkette durch Acetylierung, Methylierung, Anhydrisierung, oder durch die Bildung von Aldehydkondensationsprodukten hat keinen merklichen Einfluß auf die Lage der Maxima (Tabelle VI).

Die N-substituierten Osazone der Zucker ähneln in ihrem Absorptionsvermögen den entsprechenden Osazonen von einfachen α-Dicarbonylverbindungen (Tabelle VII) weit mehr als den Zuckerosazonen, die primäre Hydrazinreste tragen.

Ersetzt man dagegen in den N-substituierten Osazonen den asymmetrisch disubstituierten Hydrazinrest am C-Atom 2 durch Phenylhydrazin, so erhält man Mischosazone[16], deren Absorptionskurven denen der einfachen

[14] H. W. PELZ, Diplomarbeit, Greifswald 1957.

[15] L. L. ENGEL, *J. Amer. Chem. Soc. 57* (1935) 2413.

[16] E. VOTOCEK und R. VONDRACEK, *Ber. dtsch. chem. Ges. 37* (1904) 3848. E. VOTOCEK und F. VALENTIN, *Coll. Trav. Chim. Tchécoslov. 3* (1932) 432. H. BEYER, G. HENSEKE und W. LIEBENOW, *Chem. Ber. 86* (1953) 10. G. HENSEKE und W. LIEBENOW, ebenda *87* (1954) 477. G. HENSEKE und H.-J. BINTE, ebenda *88* (1955) 1167. G. HENSEKE und M. BAUTZE, ebenda *88* (1955) 62. G. HENSEKE und G. BADICKE, ebenda *89* (1956) 2910.

Tab. V

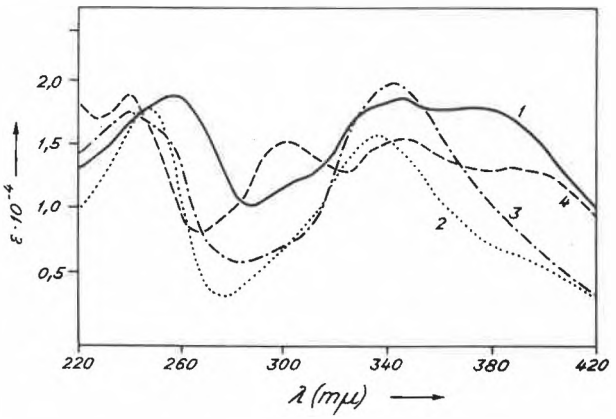
N-substituierte Phenylosazone	I		II		III	
	λ max. (mμ)	ε max.	λ' max. (mμ)	ε' max.	λ'' max. (mμ)	ε'' max.
Glycerose-methylphenylosazon	254	18960	–	–	342	18710
Fructose-methylphenylosazon[8,15]	245	17900	–	–	335	16100
Fructose-äthylphenylosazon	238	17550	–	–	340	20100
Fructose-propylphenylosazon	238	15000	–	–	342	19990
Fructose-butylphenylosazon	238	14120	–	–	342	18930
Fructose-diphenylosazon	238	19000	299–301	15700	344	15800

Tab. VI

Derivate	I	II	III
	λ max. (mμ)	λ' max. (mμ)	λ'' max. (mμ)
a) von Phenylosazonen			
3-Methylglycerose[10]	256–257	308–310	396
Tetraacetylglucose[15]	256	312	392
3,4,6-Trimethylglucose[15]	256	315	396
Mono-aceton-galaktose[15]	256	313	390
Anhydro-lactose[15]	256	310	398
b) von N-substituierten Phenylosazonen			
Tetraacetyl-fructose-methylphenylosazon[15]	244	–	337
Tetraacetyl-fructose-äthylphenylosazon	245–246	–	343–344

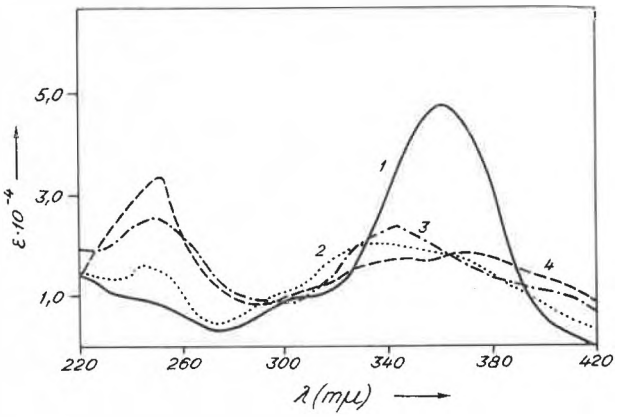
Tab. VII

N-substituierte Osazone von α-Diketoverbindungen	I		II		III	
	λ max. (mμ)	ε max.	λ' max. (mμ)	ε' max.	λ'' max. (mμ)	ε'' max.
Methylglyoxal-methylphenylosazon	246	15950	–	–	336–338	20100
Phenylglyoxal-methylphenylosazon	247–250	25060	–	–	342–343	22850
Glyoxal-methylphenylosazon	–	–	–	–	360	46900
Benzil-methylphenylosazon	250	33000	298	8900	345	16500
					(370	16800)



Kurvenbild zu Tab. V

Glycerose-methylphenylosazon (1), D-Fructose-methylphenylosazon (2), D-Fructose-äthylphenylosazon (3), D-Fructose-diphenylosazon(4)

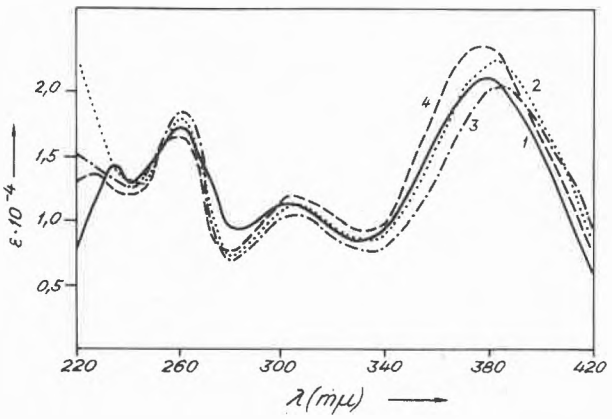


Kurvenbild zu Tab. VII

Glyoxal-methylphenylosazon (1), Methylglyoxal-methylphenylosazon (2), Phenylglyoxal-methylphenylosazon (3), Benzil-methylphenylosazon (4)

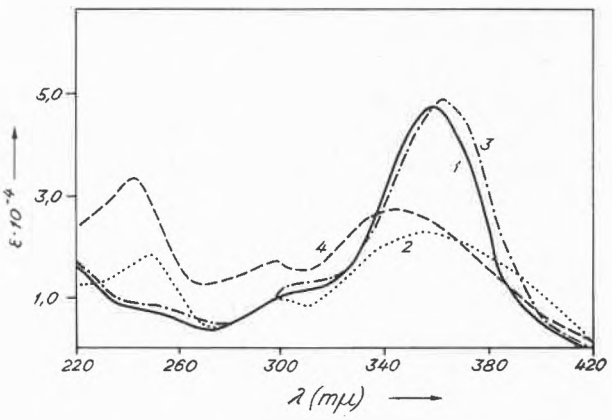
Tab. VIII

Mischosazone	I		II		III	
	λ max. (mμ)	ε max.	λ' max. (mμ)	ε' max.	λ'' max. (mμ)	ε'' max.
a) der Zucker						
Fructose-1-methylphenyl-2-phenylosazon[8,15]	260	17600	300–303	11280	381	20800
Fructose-1-äthylphenyl-2-phenylosazon	260	17850	304–306	11110	384	22230
Fructose-1-propylphenyl-2-phenylosazon	261	17900	304–306	10750	385	22390
Sorbose-1-methylphenyl-2-phenylosazon	259–260	16600	302	11750	379–380	23600
Arabinose-1-methylphenyl-2-phenylosazon	259–260	16500	302	12050	381–383	20200
Fructose-1-benzylphenyl-2-phenylosazon	259	18400	303	10340	384	20400
b) der α-Diketoverbindungen						
Methylglyoxal-1-methylphenyl-hydrazon-2-phenyl-hydrazon	–	–	–	–	358–359	46600
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-methylphenyl-hydrazon	248	17750	300	9200	356	22400
Methylglyoxal-1-methylphenyl-hydrazon-2-(*p*-tolyl)-hydrazon	–	–	–	–	362	48400
Benzil-1-diphenylhydrazon-2-phenylhydrazon	241	32600	299	17030	345–346	26500



Kurvenbild zu Tab. VIIIa

D-Fructose-1-methylphenyl-2-phenylosazon (1)
D-Fructose-1-äthyl-phenyl-2-phenylosazon (2)
D-Fructose-1-benzylphenyl-2-phenylosazon (3)
L-Sorbose-1-methylphenyl-2-phenylosazon (4)



Kurvenbild zu Tab. VIIIb

Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-phenylhydrazon (1)
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-methylphenylhydrazon (2)
Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-(*p*-tolyl)-hydrazon (3)
Benzildiphenylhydrazon-phenylhydrazon (4)

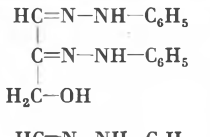
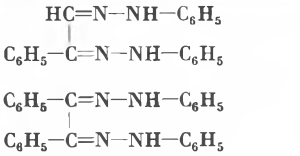
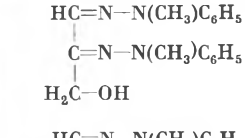
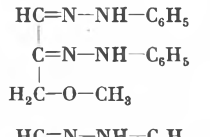
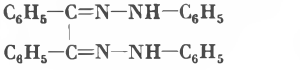
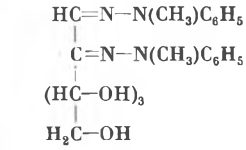
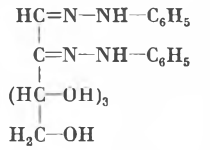
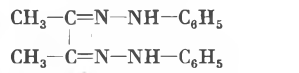
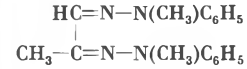
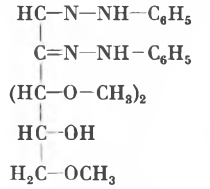
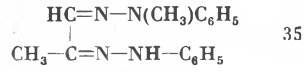
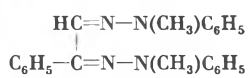
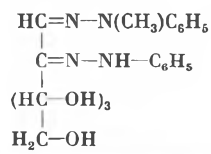
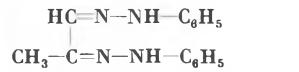
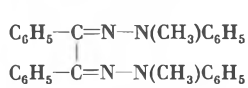
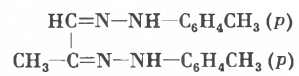
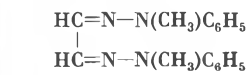
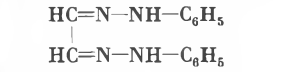
Phenylosazone sehr ähnlich sind (Tabelle VIIIa). Allerdings ist für diesen Osazontyp eine geringe hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima charakteristisch, deren Banden bei 259 bis 261, 302 bis 306 und 380 bis 385 mμ liegen.

Mit den spektroskopischen Eigenschaften der Phenylosazone einfacher α-Dicarbonylverbindungen (Tabelle II) ist keine Übereinstimmung festzustellen. Um jedoch Zufälligkeiten auszuschließen, wurden vergleichsweise die Absorptionsmaxima einiger gemischter Osazone dieser Verbindungen gemessen (Tabelle VIIIb). Erwartungsgemäß zeigten diese Verbindungen keine Übereinstimmung mit den gemischten Zuckerosazonen, sondern eine enge Verwandtschaft mit den Phenylosazonen der α-Ketoaldehyde und α-Diketone (Tabelle II).

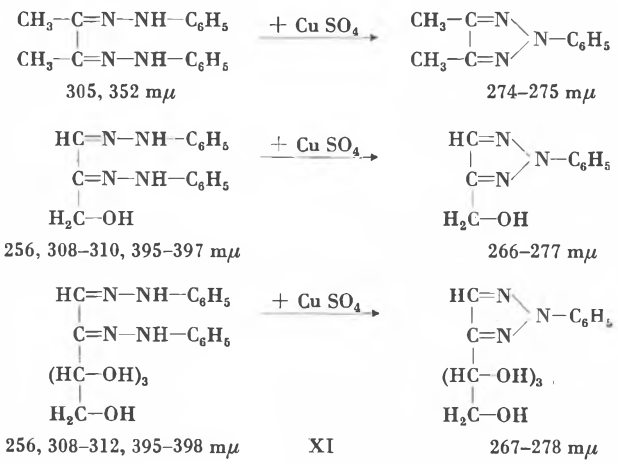
Vergleicht man das UV-Absorptionsvermögen der in den vorstehenden Tabellen beschriebenen Verbindungen, so ist man geneigt, alle Osazone zwei Grundtypen zuzuordnen (Tabelle IX), die offensichtlich eine verschiedene Struktur aufweisen. Die Unterschiede in diesen beiden Gruppen sind gradueller Natur.

Die Zusammenstellung der Osazone in Tabelle IX zeigt, daß eine Interpretation dieser Verbindungen als konjugierte und mesomeriefähige Systeme im Sinne der Formelreihe VII nicht ausreicht, um die Eigenschaften zu erklären. Ebensowenig vermag eine Formulierung der Osazone nach FIESER und FIESER als Chelattautomere (V und Va) den Unterschied in der Absorption zwischen Zucker-phenylosazonen und etwa dem Bis-phenylhydrazon des Glyoxals zu deuten, weil bei letzterer Verbindung in gleicher Weise alle Voraussetzungen zur Ausbildung von N-Chelatstrukturen gegeben sind. Den Unterschied in der Absorption zwischen Verbindungen vom Typ I und den Osazonen des Typs II *A* aber schlecht-

Tab. IX

Typ I Arylosazone der Zucker Mischosazone der Zucker und Derivate		*Typ II* *A* Arylosazone und Mischosazone einfacher α-Dicarbonylverbindungen		*B* N-substituierte Arylosazone der Zucker und α-Dicarbonylverbindungen	
	395–397 mμ		344 mμ		342 mμ
	396 mμ		343 mμ		335 mμ
	395–398 mμ		352 mμ		336–338 mμ
	396 mμ		358–359 mμ		342–343 mμ
	380–385 mμ		364 mμ		345 mμ
			371 mμ		360 mμ
			378 mμ		

hin mit der Gegenwart der Hydroxyseitenkette in den Zuckerosazonen zu erklären, ist nicht überzeugend, weil sich ein solcher Einfluß auch bei den N-substituierten Zuckerosazonen der Verbindungen vom Typ II*B* geltend machen sollte. Es ist außerdem von BARRY und Mitarbeitern gezeigt worden, daß Osotriazole aus Diacetyl-bis-phenylhydrazon, Glycerose-phenylosazon und D-Fructosephenylosazon gleiche Absorption aufweisen (XI).



XI

Bei diesen quasiaromatischen Osotriazolen tritt die Hydroxyseitenkette im spektralen Verhalten überhaupt nicht in Erscheinung.

Da die Osazone vom Typ II, die entweder keine Hydroxygruppen oder wie die N-substituierten Osazone keine Iminogruppe enthalten, gegenüber allen Verbindungen des Typs I grundsätzlich andere Absorptionseigenschaften aufweisen, kommt man zwangsläufig zu dem Ergebnis, daß eine direkte Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff am C-Atom 3 und dem Iminowasserstoff des am C_2 haftenden Arylhydrazinrestes besteht.

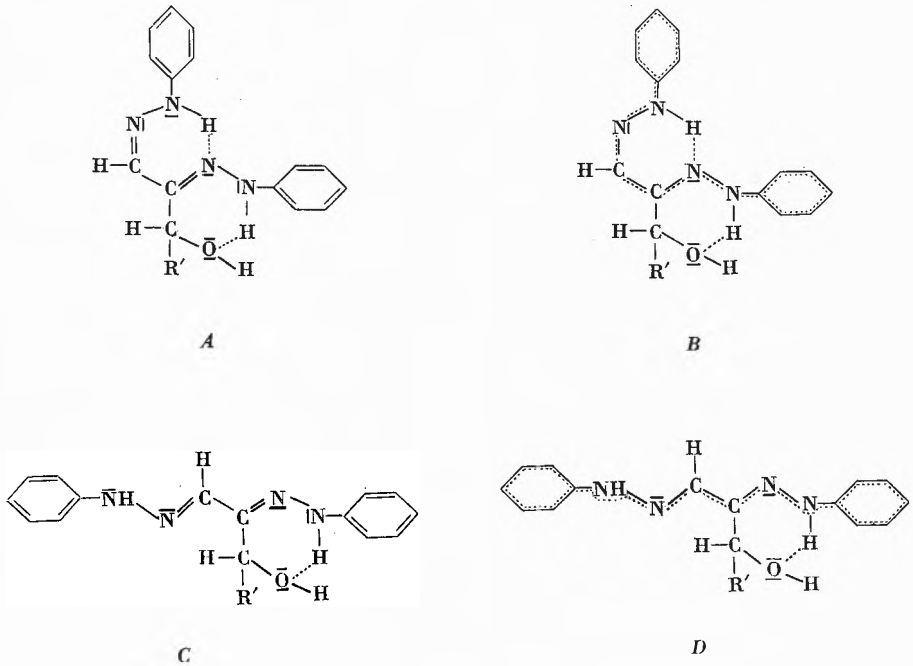
Wir ziehen deshalb neben den FIESERschen N-Chelaten bei den Zuckerarylosazonen auch eine O ···· H–N-Chelatbildung unter Einbeziehung der C-Atome 2 und 3 in Erwägung.

Durch die Ausbildung von N- bzw. O-Wasserstoffbrücken wird das Osazonsystem in einer Ebene festgelegt und damit die Voraussetzung für ausgeprägte Mesomeriemöglichkeiten geschaffen. Bekanntlich ist die Festigkeit von Wasserstoffbrückenbindungen nicht in allen Fällen die gleiche. Die größte Stabilität weisen sie zwischen Atomen mit einer maximalen Elektronenaffinität auf. Das drückt sich z. B. in der Bindungsenergie aus, die für ein N–H ···· N-Bindung etwa 1,3 kcal/Mol,

für eine N—H ···· O-Bindung dagegen etwa 2 kcal/Mol beträgt[17]. Es handelt sich also durchweg um geringe Energiebeträge, so daß ein Chelatsystem mit der Stabilität quasiaromatischer Ringe nicht verglichen werden kann[18].

Unter diesen neuen Aspekten lassen sich Chelatstrukturen sowohl von der Bishydrazonform der Zucker (XII*A*) als auch von den mesomeren konjugierten Systemen (XII*B*) ableiten, wobei der letzteren auf Grund der ausgeprägten Mesomeriemöglichkeiten die größte Wahrscheinlichkeit zukommt.

Da aber die Mischosazone der Zucker gleiche Absorption wie die einfachen Phenylosazone aufweisen, obwohl sie sich wegen der substituierten Iminogruppe des am C-Atom 1 der Zuckerkette haftenden Hydrazinrestes nicht mit dieser an einer Chelatbildung beteiligen können, sind die Strukturen *C* und *D* wahrscheinlich bevorzugt.



XII

Bei allen Diskussionen über die Struktur der Osazone kann man von der Annahme ausgehen, daß sich die Phenylhydrazingruppen mit den voluminösen Arylkernen normalerweise möglichst weit voneinander orientieren. Dieser Vorstellung werden mesomere Strukturen mit zwei konjugierten Doppelbindungen (VII*B* und *C*) am besten gerecht. Überprüft man die Verhältnisse an Briegleb-Kalotten, so zeigt sich, daß unter diesen formalen Bedingungen —N—H ···· N-Brücken gar nicht möglich sind, wohl aber —N—H ···· O-Chelate. Dabei ist zu erwägen, ob nicht Chelatstrukturen zwischen der Iminogruppe des einen Hydrazinrestes und dem Sauerstoff am C-Atom 3 bestimmte mesomere Strukturen in Richtung auf einen Grenzzustand stabilisieren können.

Wesentlich komplizierter werden die Verhältnisse, wenn man die Bis-hydrazonstruktur der Osazone am Kalottenmodell studiert. Eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem doppelt gebundenen N-Atom des am C-Atom 1 haftenden Hydrazinrestes und der Iminogruppe der Hydrazingruppe am C-Atom 2 führt zwangsläufig zu einer starken Winkelung des konjugierten Bishydrazonsystems und damit zur Annäherung der Arylkerne. Ein ganz ähnliches Bild ergibt sich, wenn man das Modell in der Weise verändert, daß die N—H ···· N-Brückenbindung über die Iminogruppe des C_1 gebundenen Hydrazinrestes am doppelt gebundenen N-Atom am C_2 erfolgt. Legt man aber das gestreckte Bishydrazonmodell einer Betrachtung zugrunde, so zeigt sich, daß unter diesen Bedingungen bei maximalem Abstand der beiden Phenylkerne ohne Schwierigkeiten ein Chelatring zwischen dem Hydrazinrest am C_2 und dem Sauerstoff am C_3 konstruiert werden kann.

Zweifellos ist das chemische Reaktionsvermögen der Osazone abhängig von ihrer Struktur. Nach den Erfahrungen von L. Mester[19] bilden Phenylosazone der Zucker nur im alkalischen Medium Formazane, also unter Bedingungen, bei denen Chelatringe geöffnet werden. Diesem Verhalten werden sowohl die Chelatstrukturen von Fieser als auch die von uns diskutierten Formeln *A* und *B* (XII) gerecht. Wir weisen in diesem Zusammenhang aber darauf hin, daß aus dem D-Fructoson-1-phenylhydrazon-2-thiosemicarbazon mit Diazo-

[17] L. N. Ferguson, *Elektron Structures of Organic Molecules*, New York 1952, S. 57. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, London 1952, S. 333.

[18] Vgl. auch J. C. Bailar, *Chemistry of the Coordination Compounds*, New York 1956, S. 245ff.

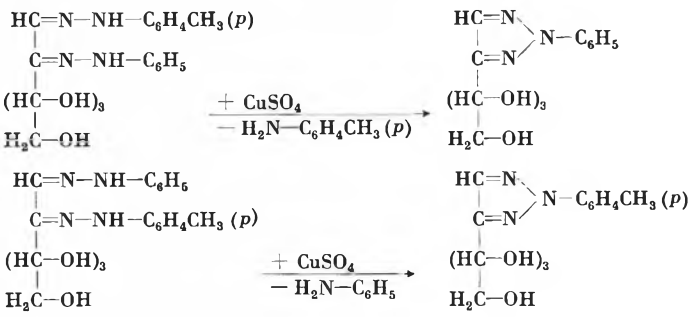
[19] *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 4301.

niumchlorid bereits in Pyridin ohne Alkalizusatz das Formazan erhalten werden kann[25]. Nach F. WEYGAND und Mitarbeitern[20] tauschen Arylosazone der Glucose, Xylose, 5,6-Dimethylglucose und der Glycerinaldehyd den am C_1 der Zuckerkette haftenden Hydrazinrest bevorzugt aus. Da bei dem 5,6-Dimethylfructosazon nur ein 1,4-Lactolring, bei dem Glycerose-osazon jedoch mit Sicherheit überhaupt keine lactolischen Ringformen auftreten können, deuten wir diese Transosazonierung ohne Widerspruch zu einer offenkettigen Struktur der Osazone durch die unterschiedliche Bindefestigkeit der beiden Wasserstoffbrücken (XII *A* und *B*). Bei N-substituierten Osazonen können sich keine Wasserstoffbrücken ausbilden; deshalb findet bei diesen Verbindungen eine Transosazonierung stets am C-Atom 2 statt.

Auf eine verschiedene Reaktionsbereitschaft der Iminogruppe beider Hydrazinreste in den Zuckerarylosazonen weisen auch die Untersuchungen von S. AKYIA und S. TEJIMA[21] hin. Die Autoren stellten bei Methylierungsversuchen am Fructose-phenylosazon fest, daß nur das Iminowasserstoffatom der Hydrazingruppe am C-Atom 1 substituierbar ist. Sie isolierten das sogenannte Mischosazon *A* und nicht Fructose-methylphenylosazon.

Demgegenüber will L. ENGEL[15] allerdings bei der Methylierung mit Dimethylsulfat in Alkali Umsetzungsprodukte erhalten haben, die ein dem Fructose-methylphenylosazon identisches Absorptionsspektrum aufwiesen. Es sei jedoch daran erinnert, daß die Einwirkung starker Alkalien bei Zuckerosazonen zur Bildung von Glyoxalderivaten mit gleichem Spektrum führt.

Es bestehen kaum Zweifel, daß der Ablauf der Osotriazolreaktion[22] über eine Cu-Komplexverbindung erfolgt. Dafür spricht die Farbvertiefung zu Beginn der Reaktion, obowohl definierte Komplexe mit Ausnahme der Glyco-thiazon-Komplexe[23] von den Osazonen der Zucker bisher nicht beschrieben wurden. Mit Hilfe von radioaktiv markiertem Fructose-*p*-bromphenylosazon konnte WEYGAND[24] zeigen, daß die Abspaltung des *p*-Brom-anilins aus dem am C_1 haftenden Arylhydrazinrest erfolgt, während bei Bisarylhydrazonen des Methylglyoxals die Abspaltung der Base statistisch erfolgte. Diese Befunde werden eindeutig gesichert durch die Osotriazolbildung aus gemischten Osazonen. Unterwirft man D-Fructose-1-(*p*-tolyl)-2-phenylosazon bzw. D-Fructose-1-phenyl-2-(*p*-tolyl)-osazon der Einwirkung von $CuSO_4$, so erhält man entweder das Fructose-phenylosotriazol oder das Fructose-*p*-tolyl-osotriazol (XIII)[25]



XIII

Da bei Osazonen, die nur N-Chelatringe auszubilden vermögen, die Abspaltung des Arylamins statistisch erfolgt, erweist es sich erneut, daß die Zuckerkette entscheidenden Einfluß auf das reaktive Verhalten der Hydrazinreste im Osazon ausübt. Wir bringen das Verhalten der Osazone bei der Osotriazolbildung in Zusammenhang mit den verschieden gebundenen Hydrazinresten, wobei allerdings lactolische Ringformen auszuschließen sind.

In diesem Zusammenhang sei das Verhalten der in ihrer Konstitution lange umstrittenen Anhydroosazone erwähnt[26]. Sie liegen mit Sicherheit als offenkettige Verbindungen vor[26], zumal die Bedingungen der Formazanbildung und die Absorptionsspektren auf analoge Strukturen wie bei den Phenylosazonen hinweisen[27]. Die Bildung der 3,6-Anhydro-osazone aus der Tetraacetylverbindung durch alkalische Verseifung[28] ist nach HARDEGGER und Mitarbeitern[26] mit einer teilweisen Waldenschen Umkehrung am C-Atom 3 verbunden, so daß neben dem zu erwartenden 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon das diastereomere 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon gebildet wird. Völlig analog verhält sich das gemischte D-Fructose-1-methylphenyl-2-phenylosazon[29]. Ersetzt man jedoch beide Phenylhydrazinreste im Zucker durch asymmetrisch disubstituierte Hydrazinreste, so erfahren die Tetraacetylverbindungen dieser N-substituierten Osazone bei der alkalischen Verseifung weder Konfigurationswechsel, noch bilden sich Anhydroringe[30]. Man erhält die Osazone quantitativ und unverändert zurück. Wir erblicken in dem unterschiedlichen Verhalten der Phenylosazone und Mischosazone einerseits und den N-substituierten Osazonen andererseits erneut eine Bestätigung für die Beziehungen zwischen dem Hydrazinrest am C-Atom 2 und der Molekülgruppierung des C-Atoms 3.

[20] F. WEYGAND, H. GRIESEBACH, K. O. KIRCHNER und M. HASELHORST, *Chem. Ber. 88* (1955) 487. F. WEYGAND, *Naturwiss. 44* (1957) 175.

[21] *J. Pharm. Soc. Japan 72* (1952) 894, 1574. *Chem. Abstr. 47* (1953) 6351, 9275.

[22] *J. Amer. Chem. Soc. 66* (1944) 735, *67* (1945) 939, *68* (1946) 1766, *69* (1947) 1050, 1461. C. S. HUDSON, *J. Org. Chem. 9* (1944) 470. E. HARDEGGER, H. EL KHADEM und E. SCHREIER, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 253. G. HENSEKE und Mitarbeiter, *Chem. Ber. 87* (1954) 477, *88* (1955) 1167.

[23] G. BÄHR und Mitarbeiter, *Z. anorg. allg. Chem. 268* (1952) 351, *273* (1953) 325, *278* (1955) 136, *280* (1955) 161. G. HENSEKE und U. KRÜGER, *Chem. Ber. 88* (1955) 1640; vgl. H. THURM, Diplomarbeit, Greifswald 1957. G. MÜLLER, Diplomarbeit, Greifswald 1957.

[24] F. WEYGAND und Mitarbeiter, *Angew. Chem. 63* (1951) 27, *Chem. Ber. 88* (1955) 941.

[25] M. WINTER, Dissertation, Greifswald 1957.

[26] E. HARDEGGER und E. SCHREIER, *Helv. Chim. Acta 35* (1952) 332, 623. A. EL KHADEM, E. SCHREIER, G. STÖHR und E. HARDEGGER, ebenda *35* (1952) 993. G. HENSEKE und H. HANTSCHEL, *Chem. Ber. 87* (1954) 477.

[27] L. MESTER und A. MAJOR, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 4305.

[28] E. ELIZABETH PERCIVAL und E. G. V. PERCIVAL, *J. Chem. Soc.* (London) *1941*, 750.

[29] G. HENSEKE und H. HANTSCHEL, *Chem. Ber. 87* (1954) 477.

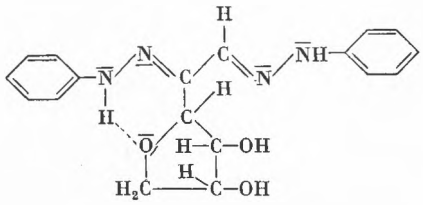
[30] G. HENSEKE und H.-J. BINTE, *Chem. Ber. 88* (1955) 1173.

Tab. X

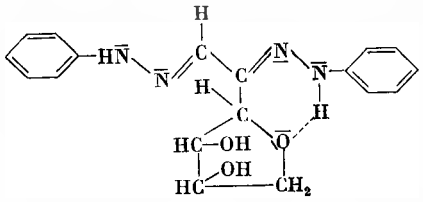
Phenylosazone*	Lage einiger intensiver Banden (μ)								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Glucose	3,1	6,25	6,4	6,7	7,95	9,35	13,5	–	14,6
Galaktose	3,0	6,25	6,4	6,7	8,05	9,75	13,5	–	14,6
3-β-Galaktosidoglucose	3,0	6,25	6,4	6,7	8,00	9,25	13,5	14,1	14,6
4-β-Galaktosidoglucose	3,0	6,25	6,4	6,7	7.95	9,35	13,4	–	14,5
6-β-Galaktosidoglucose	3,0	6,25	6,4	6,7	8,00	9,35	13,5	–	14,6

* Die angegebenen Werte sind der UR-Spektren-Dokumentationskartei entnommen und infolge der nie ganz genauen Ablesung der Bandenlagen aus dem Spektrum nur annähernd genau.

Da nach MESTER[27] und nach eigenen Untersuchungen der 3,6-Anhydroring das Absorptionsvermögen nicht merklich beeinflußt, müssen die Anhydroosazone gleiche Struktur wie die gewöhnlichen Osazone aufweisen (XIV).



3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon



3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon

XIV

Experimentelle Befunde und die Ergebnisse der UV-Spektroskopie haben zur Formulierung der Osazone als N–H ···· O-Chelate geführt.

Derartige H-Brückenbindungen mit ihrem großen Einfluß auf die Eigenschaften organischer Verbindungen sind seit einiger Zeit ein häufig bearbeitetes Thema der UR-Spektroskopie. Die Schwingungsspektren sind zurzeit das wichtigste und sicherste Hilfsmittel zum Nachweis von Chelatbindungen.

Bei der Abfassung dieses Berichtes standen den Autoren nur die von R. KUHN und Mitarbeitern[31] gemessenen UR-Spektren einiger weniger Zuckerosazone als Vergleichsmaterial zur Verfügung.

Bereits KUHN wies darauf hin, daß das 3-β-Galaktosido-D-glucose-phenylosazon eine auffallende Bande bei 709,2 cm^{-1} (14,1 μ) zeigt. Obwohl diese Bande bisher bestimmten Strukturelementen nicht zugeordnet werden konnte, weist sie dennoch auf besondere Eigenschaften der C_3-Gruppierung hin.

Es bleibt Aufgabe der weiteren Forschung, mit Hilfe moderner physikalisch-chemischer Methoden den exakten Nachweis der vermuteten Wasserstoffbrückenbindungen zu führen. Wir selbst werden in absehbarer Zeit die UR-Spektren der in diesem Beitrag beschriebenen Osazongruppen mitteilen. Die hier entwickelten Vorstellungen über die Struktur der Osazone stimmen mit den Erscheinungen der Mutarotation dieser Verbindungen widerspruchslos überein. Darüber werden wir in Kürze an anderer Stelle ausführlich berichten.

[31] R. KUHN, H. BAER und A. GAUHE, *Chem. Ber. 87* (1954) 1553.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über Phenazincarbonsäuren*

Phenazincarbonsäuren sind bis jetzt noch nicht zur Herstellung von Acylamino-anthrachinonen herangezogen worden. Der Grund hierfür dürfte in der schwierigen Darstellung dieser Verbindungen liegen. Nach F. KÖGL und J. J. POSTOWSKY[1] ist die Phenazin-1-carbonsäure durch Kondensation von Nitrobenzol mit Anthranilsäure in einer Ausbeute von 5 bis 7% herstellbar. Versuche zur Ausbeutesteigerung waren erfolglos.

Dagegen konnte die Phenazin-2-carbonsäure in wesentlich besserer Ausbeute hergestellt werden. Durch Kondensation von *o*-Nitrochlorbenzol mit Paratoluidin und Erhitzen des entstandenen *o*-Nitro-4'-methyldiphenylamins mit Eisenoxalat und Blei auf 270 °C wurde 2-Methylphenazin erhalten das durch Oxydation mit

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

[1] *Liebigs Ann. Chem. 480* (1930) 293.

Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure die Phenazin-2-carbonsäure mit 50prozentiger Ausbeute lieferte. Die Phenazin-1,5-dicarbonsäure wurde durch Kondensation von Anthranilsäure mit *o*-Nitrobenzoesäure in 6prozentiger Ausbeute erhalten. Die Phenazin-2,6-dicarbonsäure wurde durch Kondensation von *p*-Nitrosobenzoesäure-methylester mit Schwefelsäure und Reduktion der intermediär gebildeten Phenazin-N-oxyd-2,6-dicarbonsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure und nachheriger Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in etwa 60prozentiger Ausbeute dargestellt.

Aus den Phenazincarbonsäuren wurden die entsprechenden Carbonsäurechloride hergestellt und mit verschiedenen Aminoanthrachinonen zu den entsprechenden Acylaminoanthrachinonen kondensiert. Von den so hergestellten Farbstoffen zeigen einige recht gute koloristische Eigenschaften, doch ist die Sodakochechtheit nur mäßig. Eigenartig ist die langsame Oxydation der Leukoverbindungen auf der Faser, die in einigen Fällen eine Nachbehandlung mit Hypochlorit oder Chromsäure notwendig macht.

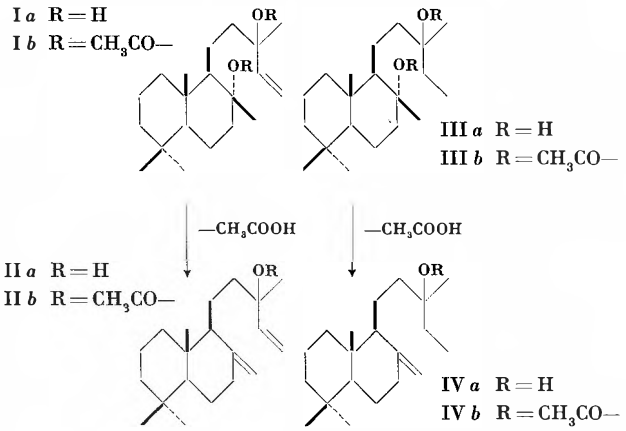
H. Hopff und Ch. Ziegler

Laboratorium für organisch-chemische Technologie der ETH Zürich

Partialsynthesen in der Diterpenreihe durch Esterpyrolyse*

Seit langem kennt man die Esterpyrolyse als Methode zur Darstellung von Olefinen. Die systematische Untersuchung dieser thermischen Eliminierungsreaktion wurde jedoch erst vor einigen Jahren von Bailey und Mitarbeitern[1] unternommen. Sie fanden u. a. daß die Esterpyrolyse hydroaromatischer tertiärer Acetate streng der Hoffmannschen Regel folgt und in hoher Ausbeute zu Methylen-Kohlenwasserstoffen führt.

Wir haben nun tertiäre Diacetate der bizyklischen Diterpenreihe eingehend auf ihr Verhalten bei der Pyrolyse untersucht. Bei der einfachen Vakuumdestillation



(~ 1 Torr) des unbekannten Di-O-acetyl-(−)-sclareols (I*b*) beobachteten wir vor kurzem[2] die spontane Abspaltung von 1 Mol Essigsäure oberhalb 100°[3]. Das Verseifungsprodukt des in über 90prozentiger Ausbeute erhaltenen (+)-Monoacetats II*b* erwies sich nach Vergleich von IR-Spektrum und *p*-Nitrobenzoat (Smp. 152–154°) mit einem authentischen Präparat[4] als reines (+)-Manool (II*a*).

Die Duplizierung der selektiven Esterpyrolyse ditertiärer Diacetate gelang am Beispiel des Di-O-acetyl-(−)-dihydrosclareols (III*b*) (Smp. 90–92°; $[\alpha]_D^{20} = -28{,}7°$ /$CHCl_3$). Auch hier wurde unter den milden Bedingungen der Vakuumdestillation allein die äquatoriale Estergruppe (8-Stellung) am *trans*-Dekalin-Ringsystem zur semizyklischen Doppelbindung abgespalten, während das Acetat der Seitenkette (13-Stellung) unangegriffen blieb. Die starken Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich bei 3090, 1650 und 890 cm^{-1} zeigten eindeutig die in 8-Stellung aufgerichtete Methengruppe in IV*b* an. Aus dem schwer verseifbaren (+)-Monoacetat IV*b* (Sdp.$_{0,2}$ 148–150°; d_4^{20} 0,9522; n_D^{20} 1,500; $\alpha_D^{20} = +29°$) wurde in über 90prozentige Ausbeute ein bei 62 bis 63° schmelzendes (+)-Dihydro-manool (IV*a*) ($[\alpha]_D^{20} = +39{,}5°$ /$CHCl_3$; *p*-Nitrobenzoat: Smp. 119,5–120°) erhalten.

Die Darstellung des (−)-Diacetats I*b* aus dem (−)-Sclareol (I*a*) bereitet keine Schwierigkeit und verläuft praktisch quantitativ, wenn man die Operation mit Acetylchlorid in Gegenwart von Dimethylanilin durchführt. L. Ruzicka L. L. Engel und W. H. Fischer[5] haben bereits früher die Acetylierungsreaktion von I*a* durch Kochen des Diterpenglykols I*a* in Acetanhydrid untersucht und dabei die Allylumlagerung des Vinylalkohols in der Seitenkette sowie die Dehydratation der Hydroxylgruppe in 8-Stellung beobachtet. Die errichtete Doppelbindung sollte danach endozyklisch und tetrasubstituiert ($\Delta^{8,9}$-Stellung) sein.

* Vorläufige Mitteilung. Auszug eines gleichnamigen Referates, vorgetragen anläßlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 15. Februar 1958 in Zürich. Anmerkung bei der Korrektur: Herr Professor Dr. G. Büchi (M. I. T., Cambridge, USA) teilte uns freundlicherweise mit, daß er bei der Behandlung von Sclareol (I*a*) mit Acetanhydrid in Pyridin O-Acetyl-manool (II*b*) erhalten hat. Die Pyrolyse des Di-O-acetyl-sclareols (I*b*) bei 250 bis 300° führte nach den Untersuchungen des Forschers zum reinen V*b*. Eine Publikation hierüber erschien in der uns bisher nicht zugänglichen *Croatica Chem. Acta 29* (1957) 163.

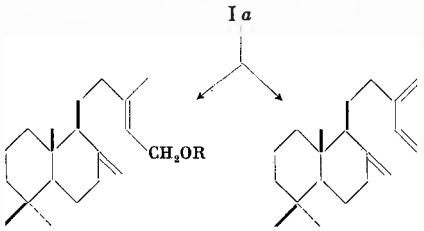
[1] W. J. Bailey, J. J. Hewitt und C. King, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 357. Vgl. T. D. Nevitt und G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 4124.

[2] G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) im Druck.

[3] Die Pyrolysetemperatur tert. Methyl-cyclohexylacetate beträgt 450°. Nach unseren Beobachtungen werden die Estergruppen am *trans*-Dekalin-Ringsystem je nach Höhe des Molekulargewichts bei Temperaturen zwischen 100 und 200° eliminiert.

[4] *Ber. dtsch. chem. Ges. 68* (1935) 1311. J. R. Hosking, *Ber. dtsch. chem. Ges. 69* (1936) 780. Manool wurde vor kurzem von C. Enzell und H. Erdtmann, *Acta Chem. Scand. 11* (1957) 902 im Hartholz von *Cupressus sempervirens* L. nachgewiesen.

[5] *Helv. Chim. Acta 21* (1938) 364.



V a R = H
V b R = CH_3CO–

VI

Nach unseren Untersuchungen muß jedoch auch hier die Esterpyrolyse intermediär ablaufen, denn das IR-Spektrum des (+)-Allylalkohols V*a* wies ausgeprägte Banden im Bereich einer semizyklischen Doppelbindung auf. Zudem erwies sich V*a* als identisch mit dem (+)-Allylumlagerungsprodukt vom nativen (+)-Manool (II*a*). Neben dem (+)-Monoacetat V*b* entstehen bei dieser Reaktion beträchtliche Mengen Kohlenwasserstoff, dem früher[5] eine trizyklische Struktur (Cyclosclaren) zugeschrieben wurde. Da wir bei der katalytischen Hydrierung des Diterpens die Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff beobachteten, muß es sich um ein bizyklisches (+)-Sclaren mit Trienstruktur VI handeln. Dieser Befund wird durch das IR-Spektrum bestätigt. Ausgeprägte Banden findet man im Bereich der semizyklischen und der Vinyl-Doppelbindung. Der Konjugationseffekt wird durch die Aufspaltung der C=C-Valenzschwingung sichtbar. Die 1,3-Dienstruktur der Seitenkette gibt sich außerdem im UV-Spektrum durch sein Maximum bei 230 mμ ($\varepsilon = 9800$) zu erkennen.

Eine quantitative Untersuchung der Acetylierungsreaktion von I*a* durch Chromatographie des verseiften Reaktionsgemisches ergab neben 47% (+)-Sclaren (VI) (d_4^{20} 0,958; n_D^{20} 1,5206; $\alpha_D^{20} = +33{,}5°$) und 35% (+)-Allylalkohol V*a* (d_4^{20} 0,9803; n_D^{20} 1,5220; $\alpha_D^{20} = +33{,}2°$) noch etwa 6% (+)-Manool (II*a*) und 6% eines bei 94 bis 96° schmelzenden Diterpens mit ätherartig gebundenem Sauerstoff und einer Vinyl-Doppelbindung. Daneben wurden etwa 5% Ausgangsmaterial I*a* wiedergewonnen.

Der neue Alkohol V*a* stellt eine interessante Verbindung dar und wurde auf seine Eigenschaften als Ausgangsmaterial für Synthesen in der Diterpenreihe eingehend untersucht.

Günther Ohloff

Aus dem Laboratorium der Dragoco GmbH, Holzminden

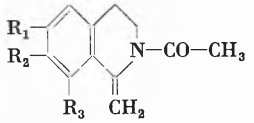
Syntheseversuche in der Emetin-Reihe

*2. Mitteilung:**

*Neue Reaktionen mit 3,4-Dihydro-isochinolinen***

1-Methyl-3,4-dihydro-isochinoline, die in 6-, 6,7- oder 6,7,8-Stellung mit Methoxy-Gruppen substituiert sind oder die in 6,7-Stellung eine Methylendioxy-Gruppierung besitzen[1], werden bei der Behandlung mit Säureanhydriden in Abwesenheit von Wasser (vorzugsweise in Pyridinlösung) in substituierte 1-Methylen-2-acyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline übergeführt. Mit einem Essigsäureanhydrid-Pyridin-Gemisch wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

1-Methylen-2-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline[2]



$R_1 = -OCH_3$, $R_2 = R_3 = -H$	Smp. 98°
$R_1 = R_2 = -OCH_3$, $R_3 = -H$	Smp. 108°
$R_1 = R_2 = -O-CH_2-O-$, $R_3 = -H$	Smp. 128°
$R_1 = R_2 = R_3 = -OCH_3$	Smp. 85°

Die UV- und IR-Spektren der 3,4-Dihydro-isochinoline und ihrer Acylierungsprodukte stehen im Einklang mit der angenommenen Konstitution[3]. Für die Ketiminstruktur der 1-Methyl-3,4-dihydro-isochinoline spricht die Rotverschiebung der UV-Absorptionsmaxima beim Übergang der freien Base in die Salze[4]. Mit der Ketiminstruktur ist auch das IR-Spektrum vereinbar, das bei den freien Basen im Gebiet der NH-Schwingung keine Banden zeigt. Im Gebiet von 5,95 μ bis 6,75 μ[5] tritt die Bande der C=N-Doppelbindung auf, die bei den entsprechenden 1,2,3,4-Tetrahydro-isochinolinen fehlt.

Die Acylierungsprodukte weisen bei 11,12 μ die für die Methylengruppierung typische Bande auf, weshalb wir für sie die Konstitution von 1-Methylen-2-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinen in Betracht gezogen haben. Dies konnte auf chemischem Wege leicht bewiesen werden.

Die katalytische Hydrierung liefert unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff die entsprechenden 1-Methyl-2-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline, die aus den 1-Methyl-3,4-dihydro-isochinolinen auch in umgekehrter Reaktionsfolge,

* 1. Mitteilung dieser Reihe, *Helv. Chim. Acta 51* (1958) 119.

** Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

[1] Vgl. das Übersichtsreferat von W. J. Gensler in R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, Vol. IV, New York 1952, S. 347–53.

[2] Alle erwähnten Verbindungen gaben bei der Mikroanalyse gut stimmende Verbrennungswerte. Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. H. Waldmann) ausgeführt. Die IR-Spektren wurden in unserer physiko-chemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Kofler) von Dr. L. H. Chopard-dit-Jean aufgenommen.

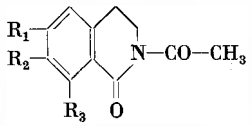
[3] Vgl. N. J. Leonard und V. W. Gash, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2781. N. J. Leonard und D. M. Locke, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 437.

[4] J. L. Bills und C. R. Noller, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 957.

[5] Die Lage der C=N-Schwingungsbande ist stark abhängig von der Art der Substitution im aromatischen Ring. Im Falle der 6,7-Dimethoxy-Verbindung liegt sie bei 6,36 μ, im Falle der 6,7-Methylendioxy-Verbindung bei 6,10 μ.

d.h. durch katalytische Hydrierung und anschließende N-Acetylierung, gewonnen werden können. Ferner führt die Oxydation mit Ozon, bei −50° in Methylenchlorid nach milder Hydrolyse zu den nachfolgend beschriebenen, bisher unbekannten 1-Oxo-2-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinen.

1-Oxo-2-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline[2]



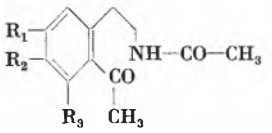
$R_1 = -OCH_3, R_2 = R_3 = -H$	Smp. 106°
$R_1 = R_2 = -OCH_3, R_3 = -H$	Smp. 131°
$R_1 = R_2 = -O-CH_2-O-, R_3 = -H$	Smp. 129°
$R_1 = R_2 = R_3 = -OCH_3$	Smp. 108°

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird die Acetylgruppe abgespalten, und es entstehen die zum Teil bereits bekannten substituierten 1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline, nämlich das 1-Oxo-6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin vom Smp. 139° ($C_{10}H_{11}O_2N$, Ber. C 67,78 H 6,26 %, Gef. C 67,52 H 6,16 %), das 1-Oxo-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (Corydaldin) vom Smp. 170 bis 171°[6], das 1-Oxo-6,7-methylendioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (Noroxyhydrastinin) vom Smp. 181°[7] und das 1-Oxo-6,7,8-trimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin vom Smp. 137°[8].

Unsere Versuche in der 3,4-Dihydro-isochinolin-Reihe zeigen, daß das Gelingen einer N-Acylierung bei ungesättigten heterozyklischen Basen das Vorliegen einer sek.-Enamin-Gruppierung nicht beweist. Bei einer Reihe von Alkaloiden und damit verwandten Verbindungen, die sich am Stickstoff acylieren lassen, hat man früher angenommen, daß sie eine sek.-Enamin-Gruppierung enthalten, so beim Myosmin[9], beim γ-Conicein[10] und beim Psychotrin und seinem O-Methyl-äther[11]. Vor kurzem hat jedoch B. Witkop gezeigt, daß im Myosmin und wahrscheinlich auch im γ-Conicein[12] ungesättigte tertiäre Amine mit Ketiminstruktur vorliegen. Aber auch das Psychotrin, bzw. sein O-Methyl-äther dürften, wie schon H. T. Openshaw angenommen hat[13], Ketiminstruktur aufweisen, ebenso das α-Matrinidin[14].

Der Heteroring der 1-Methylen-2-acyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline wird durch Mineralsäuren zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und dem acylierten Stickstoffatom aufgespalten, wobei substituierte Acetophenone entstehen. Einige Vertreter sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

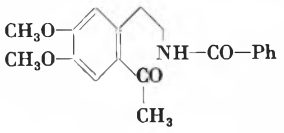
Substituierte Acetophenone[2]



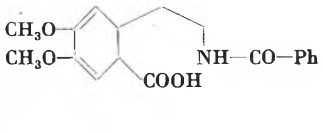
	Smp.	UV-Maxima in Alkohol	
$R_1 = -OCH_3, R_2 = R_3 = -H$	86°	221 mμ, 269 mμ	ε = 14700, 13600
$R_1 = R_2 = -OCH_3, R_3 = -H$	124°	231 mμ, 274 mμ, 304 mμ	ε = 24100, 8750, 5500
$R_1 = R_2 = -O-CH_2-O-, R_3 = -H$	120°	230 mμ, 273 mμ, 307 mμ	ε = 36500, 5200, 5460
$R_1 = R_2 = R_3 = -OCH_3$	58°	222 mμ, 263 mμ	ε = 14700, 16250

Die Acetophenonderivate zyklisieren beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid wieder zu 1-Methyl-3,4-dihydro-isochinolinen.

Wenn man die 1-Methyl-3,4-dihydro-isochinoline mit Acylchloriden in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel in wässeriger Lösung umsetzt, so werden direkt die substituierten Acetophenone erhalten[15]. Aus dem 1-Methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolin und Benzoylchlorid entsteht so das 2-β-Benzoylamino-äthyl-4,5-dimethoxy-acetophenon (I) vom Smp. 144° ($C_{19}H_{21}O_4N$, Ber. C 69,70 H 6,47 %, Gef. C 69,86 H 6,38 %)



I



II

I liefert bei der Behandlung mit Bromlauge die 2-β-Benzoylaminoäthyl-4,5-dimethoxy-benzoesäure (II) vom Smp. 221° ($C_{18}H_{19}O_5N$, Ber. C 65,64 H 5,82 %, Gef. C 65,77 H 5,89 %). II gibt beim trockenen Erhitzen erwartungsgemäß Benzoesäure und Corydaldin[16]. Der Verbindung vom Smp. 174°, die beim Abbau von N-Benzoyl-emetin entsteht und für welche die Konstitution II in Betracht gezogen wurde[17], muß daher eine andere Formulierung zukommen.

Die N-Acylierung substituierter 3,4-Dihydro-isochinoline stellt sowohl für die Konstitutionsaufklärung von Naturstoffen als auch für Syntheseversuche eine wertvolle Reaktion dar.

[6] E. Späth und A. Dobrowsky, *Ber. dtsch. chem. Ges. 58* (1925) 1274. L. M. Mohunta und J. N. Rây, *J. Chem. Soc. 1934*, 1263. E. L. Anderson *et al.*, *J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed. 41* (1952) 643.

[7] E. Späth und A. Dobrowsky, *l. c.*

[8] R. H. F. Manske und H. L. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc. 67* (1945) 95.

[9] E. Späth, A. Wenusch und E. Zajic, *Ber. dtsch. chem. Ges. 69* (1936) 393.

[10] E. Lellmann und W. O. Müller, *Ber. dtsch. chem. Ges. 23* (1890) 680.

[11] P. Karrer, C. H. Eugster und O. Rüttner, *Helv. Chim. Acta 31* (1948) 1219. E. E. van Tamelen, P. E. Aldrich und J. B. Hester jr., *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 4817.

[12] *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 5597.

[13] H. T. Openshaw und H. C. S. Wood, *J. Chem. Soc. 1952*, 391.

[14] H. Kondo, E. Ochiai und K. Tsuda, *Ber. dtsch. chem. Ges. 68* (1935) 1899. K. Tsuda, *ibid. 69* (1936) 429.

[15] J. Gardent, *Bull. Soc. Chim. France 10* (1957) 1260: Eine Ringöffnung unter Acylierung wurde auch bei den Jodäthylaten von 6,7-Dimethoxy- bzw. 6,7-Diäthoxy-3,4-dihydro-isochinolinen festgestellt, die in 1-Stellung einen Phenyl-, subst. Phenyl- oder *n*-Hexyl-Rest enthalten.

[16] E. Bamberger, *Ber. dtsch. chem. Ges. 26* (1893) 1205.

[17] E. Späth und W. Leithe, *Ber. dtsch. chem. Ges. 60* (1927) 688.

A. Brossi, J. Würsch und O. Schnider
Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Etude du rapport U/Th dans une thorite du Kivu (Congo belge) en vue de son utilisation à la préparation d'étalons de thorium pour la spectrométrie gamma*

Introduction

La thorite dont l'analyse est décrite dans cet article provient du Massif de Kasika, Kivu (Congo belge). Autour de ce massif granitique apparaît une minéralisation en columbite et en cassitérite accompagnée d'une minéralisation locale en thorite, wolfram, monazite et ilménorutile. La thorite se rencontre surtout en alluvions, accompagnée de monazite et de cassitérite, dans la zone de Kasika. Elle a été trouvée, également en place, dans un filonnet quartzeux contenant beaucoup d'amphiboles en gros cristaux.

La thorite de Kasika a été déterminée comme telle par le Professeur I. DE MAGNÉE. Un échantillon de thorite en place a fait l'objet d'une analyse chimique par E. PONCIN et d'une étude spectrographique par L. VAN WAMBEKE[1].

Les déterminations précises des teneurs en uranium et en thorium d'un échantillon de ce minéral provenant d'alluvions ont été effectuées dans le but de l'utiliser comme source-étalon de thorium pour la spectrométrie gamma. Par cette méthode les concentrations en uranium et en thorium d'une roche ou d'un minéral, sont obtenues directement, par la mesure de l'activité gamma de l'échantillon en poudre, à deux énergies différentes respectivement caractéristiques[2]. Le spectromètre gamma doit être étalonné avec précision, à ces deux énergies, pour la famille de l'uranium et pour la famille du thorium.

La source de thorium utilisée pour cet étalonnage doit répondre à certaines conditions.

1° Il faut que le thorium s'y trouve en équilibre radioactif avec ses descendants. L'emploi d'un minéral permet de remplir cette condition avec certitude.
2° La teneur en thorium du minéral utilisé doit être connue avec une grande précision.
3° Il est nécessaire que la teneur en uranium de ce minéral soit au moins 100 fois plus faible que celle du thorium, ce qui représente la limite de détection de l'uranium en présence de thorium par spectrométrie gamma. Ce rapport se rencontre rarement dans un minéral de thorium.

J'ai vérifié que la thorite de Kasika réalise cette dernière condition. L'uranium et le thorium ont été dosés sur une fraction aliquote de 500 g de ce minéral.

* Reçu le 22 février 1958.

[1] L. VAN WAMBEKE, *Bull. Soc. Belge Géol., Paléontol., Hydrol. LXIV, 2* (1955) 432–45.

[2] P. M. HURLEY, *Bull. Geol. Soc. Amer. 67* (1956) 395–412.

Analyse de la thorite

Les mesures de l'uranium et du thorium ont été effectuées sur des fractions différentes de la même solution d'une prise de 0,5 g de thorite en adoptant, en général, une méthode mise au point par D. LEDENT, E. PICCIOTTO et G. POULAERT[3].

La mise en solution de ce minéral a été réalisée successivement:

1° par ébullition dans l'acide chlorhydrique concentré;
2° par attaque du résidu par l'acide fluorhydrique;
3° par fusion du résidu par le bisulfate de sodium.

La solution a été portée à 100 ml.

Dosage du thorium

Le thorium a été tracé par le ^{234}Th (UX_1). L'erreur sur la mesure du rendement due à l'activité β^- propre de la thorite a été réduite, autant que possible, en ajoutant suffisamment de ^{234}Th pour que l'activité de traçage soit 100 fois plus élevée que l'activité propre de la thorite.

Le dosage du thorium a été effectué sur 20 ml de la solution, soit sur $5 \cdot 10^{-2}$ g de thorite.

Les séparations chimiques ont été les suivantes:

1° Précipitations des fluorures qui entraînent le thorium et les terres rares.
2° Extraction du thorium par l'oxyde de mésityle[4].
3° Précipitation de l'iodate qui sépare le thorium des terres rares.

A ce stade, le rendement des purifications a été déterminé par la mesure de l'activité β^- de la solution. Une gravimétrie a été effectuée sur 99 % de la solution, par précipitation de l'oxalate et calcination du précipité jusqu'à obtention de l'oxyde. Elle a donné le résultat suivant, exprimé en g de thorium par 100 g du minéral:

$$Th = (55{,}4 \pm 1{,}1)\ \%$$

Le résultat a été vérifié par des dosages colorimétriques du thorium par le toron (sel de sodium de l'acide arsenophényl-azonaphtol sulfurique)[5,6,7]. Une première mesure par colorimétrie a été effectuée sur 0,1 % de la solution. Le résultat obtenu est le suivant:

$$Th = (56{,}9 \pm 1{,}1)\ \%$$

Le thorium a été extrait de la solution restante, par le T.T.A. (thénoyl-trifluorure-acétone)[8,9] et, après détermination du rendement de l'extraction, a été mesuré par colorimétrie. Cette troisième mesure a conduit au résultat suivant:

$$Th = (56{,}7 \pm 1{,}1)\ \%$$

La bonne concordance des mesures, aux erreurs expérimentales près, permet d'attribuer à cet échantillon de thorite de

[3] D. LEDENT, E. PICCIOTTO et G. POULAERT, *Bull. Soc. Belge Géol. Paléontol., Hydrol. LXV, 2* (1956) 233–50.

[4] H. LEVINE et F. S. GRIMALDI, *Geol. Survey*, Bull. 1006, part 21 (1954) 177–84.

[5] V. I. KUZNETZOV, cité dans THOMASON, PERRY et BYERLY[6].

[6] P. F. THOMASON, M. A. PERRY et W. M. BYERLY, *Anal. Chem. 21* (1949) 1236–41.

[7] J. CLINCH, *Anal. Chim. Acta 14* (1956) 162–71.

[8] F. HAGEMAN, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 768–70.

[9] H. J. BRONAUGH et J. F. SUTTLE, *A. E. C. Report LA 1561* (1953) 1–32.

Kasika une teneur en thorium égale à la valeur moyenne suivante:

$$Th = (56{,}3 \pm 1{,}1)\ \%$$

Dosage de l'uranium

Le rendement des séparations de l'uranium a été contrôlé en effectuant simultanément deux analyses identiques, l'une sur 40 ml de la solution de thorite, soit sur $2 \cdot 10^{-1}$ g de thorite (essai I), l'autre sur 40 ml de cette même solution à laquelle on a ajouté $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ g d'uranium (essai II).

La purification de l'uranium a été réalisée:

1° Par échangeurs d'ions: la solution a été fixée en milieu HCl 10 M sur une colonne de résine Dowex 1 X[10].

2° Par extraction de l'uranium par l'acétate d'éthyle[11], cette séparation ayant pour but principal d'éliminer le fer.

Les mesures de l'uranium ont été faites par fluorimétrie. Les résultats suivants obtenus pour les deux essais:

Essai I: $1{,}5 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-5}$ g U/ml (volume total: 10 ml)
Essai II: $2{,}5 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-5}$ g U/ml (volume total: 10 ml)

conduisent à une concentration en uranium égale à:

$$1 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{g U/g thorite}$$

[10] K. A. Kraus et F. Nelson, *Actes de la Conférence Internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, vol. VII (1955) p. 130–44.

[11] F. S. Grimaldi et H. Levine, *U. S. Geol. Survey*, Bull. 1006, Part 6 (1954) 43–8.

Conclusions

Le rapport U/Th exceptionnellement bas dans la thorite de Kasika rend ce minéral très utile pour la solution de divers problèmes.

La thorite de Kasika remplit toutes les conditions nécessaires à un bon étalon de thorium pour la spectrométrie gamma et pour toutes les autres mesures radiométriques directes du thorium.

Le minéral a aussi été utilisé à la préparation d'étalons de ThB pour la mesure de l'âge absolu des roches et des minéraux par la méthode du ThB.

Je remercie M. Safianikoff qui m'a fourni les renseignements géologiques relatifs à la thorite de Kasika.

Je remercie également la Compagnie Minière des Grands Lacs Africains qui m'a autorisée à publier ces renseignements géologiques.

Je suis reconnaissante au Dr E. Picciotto d'avoir dirigé ce travail.

G. Poulaert
Université Libre de Bruxelles
Laboratoire de Physique Nucléaire, attachée
à l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires

Nachtrag zur Pyridoxin- und Pyridoxaminsynthese

Die von uns in *Chimia 11* (1957) 307–10 veröffentlichten Arbeiten über Pyridoxin und Pyridoxamin wurden durchgeführt, als Prof. Dr. Gino Carrara technischer Zentralleiter und Leiter der Untersuchungslaboratorien der Lepetit S.p.A. war. Wir möchten Herrn Prof. Dr. Gino Carrara unsern besten Dank für seine geschätzten Anregungen und wertvollen Ratschläge aussprechen.

E. Testa und F. Fava

Chronique Chronik Cronaca

Akademische Ehrungen

Robert-Bing-Preis. An der Jahresversammlung der schweizerischen Akademie der medizinischen Wissenschaften in Basel fand die erstmalige Verleihung des Robert-Bing-Preises statt. Anwesend waren Vertreter der Basler Behörden, des Nationalfonds, der Kuratel der Universität, der Basler chemischen Industrie und weiterer Donatorenfirmen sowie hervorragende Forscher und Freunde der Akademie. Der Präsident der Akademie, Prof. Dr. A. Gigon, und Professor Georgi würdigten das Lebenswerk von Professor Robert Bing (1878–1956), des hervorragenden Neurologen und Stifters des Preises. Dann fand die Überreichung des Preises von 15000 Franken an den ersten Preisträger, Dr. Erwin Wildi, statt, der 1917 in Genf geboren wurde und zurzeit an der Psychiatrischen Klinik Bel-Air als Assistent tätig ist. Der Preis wurde ihm in Anerkennung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Histopathologie des Nervensystems zugesprochen.

Dr. ing. h. c. Karl Rütschi. Die Universität Braunschweig ernannte Karl Rütschi, Inhaber der Pumpenfabrik Brugg, zum Dr.-Ing. ehrenhalber. Der Beschluß gründet sich auf die großen Verdienste Rütschis in der Entwicklung von Kreiselpumpen und soll gleichzeitig Anerkennung für die uneigennützige Bekanntgabe seiner Forschungsergebnisse sein.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat in Würdigung ihrer dem Unterricht an der Eidgenössischen Technischen Hochschule geleisteten Dienste den Titel eines Professors verliehen: Dr. Wilfried Epprecht, von Zürich, Privatdozent für das Gebiet der Kristallstrukturlehre, der Kristallstrukturbestimmung und der Materialprüfung mit Röntgenstrahlen; Dr. Fritz Held, von Weiningen TG, Privatdozent für das Gebiet der Technologie und Werkstoffkunde elektrotechnischer Baustoffe.

Eidgenössische Materialprüfungsanstalt. Professor Dr. Hermann Gessner, von Zürich, zurzeit Sektionschef II, wurde zum Sektionschef I bei der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt befördert.

Universität Bern. Dr. Hermann Schaltegger, zurzeit Chemiker bei der Firma Dr. A. Wander AG, Bern, wurde zum Oberassistenten am Organisch-Chemischen Institut gewählt und mit einem zweistündigen Lektorat für Methoden der präparativen organischen Chemie betraut.

Am Seminar für theoretische Physik wurde die Stelle eines Oberassistenten und vollamtlichen außerordentlichen Professors für theoretische Physik, insbesondere Theorie der Kerne und der hohen Energien, neu geschaffen. Als Inhaber der Stelle wurde PD Dr. Walter Thirring, zurzeit Dozent für theoretische Physik an der Universität Seattle (USA), gewählt.

† A. Bloch-Frey. In Neuhausen am Rheinfall verstarb am 14.März 1958 im 78. Altersjahr Direktor ARNOLD BLOCH-FREY. Er trat mit jungen Jahren in die Aluminium-Industrie AG ein, wo er sich zum Direktor emporarbeitete. Anfangs der vierziger Jahre wurde er in den Verwaltungsrat gewählt, dem er bis zu seinem Tod angehört hat.

Pharmakopöekommission. Der Bundesrat hat vom Rücktritt des Herrn ALDO PEDRINI, Apotheker, in Ponte Tresa, als Mitglied der Eidgenössischen Pharmakopöekommission, unter Verdankung der geleisteten Dienste, Kenntnis genommen. Zu seinem Nachfolger ist Professor Dr. ADOLF BÜRGIN, Direktor des Pharmazeutischen Institutes der Universität Bern, gewählt worden.

Schweizerisch-kanadisches Atomabkommen. Am 6.März wurde in Ottawa ein Abkommen zwischen der Schweiz und Kanada über die Zusammenarbeit in der friedlichen Verwendung der Atomenergie abgeschlossen. Es sieht eine Zusammenarbeit in verschiedenen Formen vor, inbegriffen den Austausch von Informationen, die Lieferung von Ausrüstungen und Materialien, Zutritt zu und Benützung von Anlagen. Es werden namentlich auch Abmachungen über die Lieferung von Uran aus Kanada nach der Schweiz getroffen werden können.

Einheitliche Feldtheorie. Professor WERNER HEISENBERG hat nach fünfjähriger Arbeit eine Formel gefunden, welche sämtliche grundsätzlichen physikalischen Gesetze einschließt und so möglicherweise EINSTEINS einheitliche Feldtheorie bestätigt.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 24. April: Prof. Dr. H. SCHMID (Universität Zürich), Reaktionen von Allylverbindungen. – 8. Mai: Prof. Dr. E. R. H. JONES (The Dyson Perrins Laboratory, Oxford), Recent Work on Natural Polyacetylenes.

Berner Chemische Gesellschaft. 25. April: Dr. O. ISLER (Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Über die Vitamine K_1 und K_2. – 7. Mai: 1. Besichtigung des Kantonalen Laboratoriums. Einführung von Kantonschemiker Dr. R. JAHN. 2. Vortrag von Dr. M. ADLER (Eidgenössische Edelmetallkontrolle) über die schweizerische Edelmetallkontrolle mit Demonstrationen.

Chemische Gesellschaft Zürich. 23.April: PD Dr. R. SCHWYZER (Ciba AG, Basel), Neuere Entwicklungen in der Peptid-Chemie (18.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts, Rämistraße 76).

Mechanical Handling Exhibition and Materials Handling Convention. Vom 7. bis 17.Mai 1958 findet in Earls Court, London, erstmals im internationalen Rahmen eine Ausstellung für das Förderwesen in Verbindung mit einem Kongreß statt. Adresse: Dorset House, Stamford Street, London S.E.1.

Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Der kürzlich erschienene *Jahresbericht 1956* der Föderation und ihrer Mitgliedsvereine, herausgegeben vom Generalsekretariat der Föderation in Frankfurt, gibt einen Überblick über die personelle Zusammensetzung und die Tätigkeit der Föderation und der ihr angeschlossenen Vereinigungen.

Industriemesse Hannover 1958. Die durch vier neue Hallenbauten erweiterte Deutsche Industriemesse in Hannover findet in der Zeit vom 27. April bis 6. Mai 1958 statt.

2. Weltkongreß über die Verhütung von Arbeitsunfällen. Vom 19. bis 24. Mai 1958 findet in Brüssel der 2. Weltkongreß über die Verhütung von Arbeitsunfällen statt. Adresse: Monsieur G. DE REES, Secrétaire Général du Congrès, c/o A. I. B., 29, avenue André-Drouart, Auderghen-Bruxelles.

Europäische Atomenergiekurse für Industrieführer. Der dritte Kurs findet vom 1. bis 5. Juni in Athen, der vierte vom 8. bis 21.Juni in Garmisch-Partenkirchen und der fünfte Kurs vom 24. bis 28. Juni in Madrid statt. Die Atomenergiekurse bieten ein internationales Programm, an dem leitende Industrieunternehmen aus Europa und Amerika verantwortlich beteiligt sind. Die wesentlichsten Kenntnisse der europäischen und amerikanischen Atomindustrie sollen in diesen Kursen leitenden Persönlichkeiten aus Industrie-, Wirtschafts- und Regierungskreisen vermittelt werden. Die Kursgebühr beträgt 375 $. Adresse: Atomic Energy Course for Management, avenue des Colonies, Bruxelles.

XXXIe Congrès International de Chimie Industrielle. In Lüttich findet vom 7. bis 20. September 1958 der 31. internationale Kongreß für industrielle Chemie statt. In 10 Gruppen und 30 Abteilungen kommen zur Sprache: Allgemeine technische Probleme der chemischen Industrie, Brennstoffe, Kernwissenschaften, Metallurgie, Anorganische Industrie, Zement – Baumaterial – Glas, Organische Industrie, Nahrungsmittelindustrie und Landwirtschaft, Probleme der überseeischen Gebiete, Industrielle und soziale Organisation. Adresse: Fédération des Industries Chimiques de Belgique, 32, rue Joseph II, Bruxelles IV.

Weltausstellung Brüssel. An der Schau der Naturwissenschaften im Palais international de la Science sind zahlreiche Institute der Universitäten Basel, Bern, Genf, Lausanne, Zürich und der ETH sowie die Hochalpine Forschungsstation Jungfraujoch beteiligt. In den vier Abteilungen Atom, Molekül, Kristall und lebende Zelle werden Beispiele aus ihren Arbeitsgebieten anschaulich zur Darstellung gebracht.

Abwasserbiologischer Herbstkurs 1958. In der Zeit vom 6. bis 10. Oktober 1958 findet an der Bayrischen Biologischen Versuchsanstalt in München unter der Leitung von Prof. Dr. R. DEMOLL und Prof. Dr. H. LIEBMANN wieder ein Abwasserbiologischer Herbstkurs statt. Adresse: München 22, Veterinärstraße 13.

Nuclear Instruments. A Journal on Accelerators, Instrumentation and Techniques in Nuclear Physics. Diese seit 1957 erscheinende Zeitschrift wird herausgegeben von KAI SIEGBAHN in Uppsala im Verlag der North-Holland Publishing Company in Amsterdam. Der Subskriptionspreis beträgt 17.00 $ je Band.

Industry Fights Corrosion. Die Verhandlungen des Korrosionskongresses vom vergangenen Oktober in London, 13 Vorträge einschließlich Diskussion umfassend, sind von der Corrosion Technology *(The Journal of Corrosion Control, Prevention, Engineering and Research,* London N.W.1) im Wortlaut herausgegeben worden (geheftet 21 s.).

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Bieri Bernhard Dr. phil. II, Sonnenhof, Altdorf
Eichele Rolf, Chemiker, Blumenfeld, Altdorf
Pfister Oskar, dipl. Chem., Haldenweg 4, Schlieren ZH
Rieder Willy, dipl. Chem., Schönengrund, Altdorf
Scheuble Max Dr., Waldmatt 9, Altdorf

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung vom 15. Februar 1958 in Zürich

Der Präsident, Professor A. GUYER, hieß die im Chemiegebäude der ETH in besonders großer Zahl erschienenen Mitglieder und Gäste der *Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* willkommen und begrüßte insbesondere die Herren Professor P. KARRER als Vertreter der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Dr. E. JAAG als Vertreter der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Professor E. CHERBULIEZ als Präsidenten des Schweizerischen Komitees für Chemie, Dr. R. MORF als Generalsekretär der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, sowie den Hauptreferenten der Tagung, Professor D. W. VAN KREVELEN (Geleen, Holland).

Das *Protokoll* der Sommerversammlung vom 21. September 1957 in Neuenburg, das den Mitgliedern als Beilage zu den *Helvetica Chimica Acta* (Fasc. VII. 1957) im Druck zugestellt worden ist, wurde diskussionslos genehmigt, ebenso der vom Präsidenten verlesene Jahresbericht des Vorstandes für 1957. Die Gesellschaft beklagt den Tod ihres Ehrenmitgliedes Professor H. WIELAND (Starnberg) sowie von zehn ordentlichen und außerordentlichen Mitgliedern. Die Gesamtzahl der Mitglieder hat sich im Berichtsjahr um 43 auf 2064 erhöht.

Die vom Schatzmeister, Dr. A. WETTSTEIN, näher erläuterte *Jahresrechnung* für 1957 wurde auf Grund des Berichtes der Rechnungsrevisoren genehmigt. Den Donatoren aus den Kreisen der chemischen Industrie wurde der Dank für die großzügigen Zuwendungen ausgesprochen. Die Betriebsrechnung weist einen gegenüber dem Vorjahr etwas verminderten Überschuß auf, da die Erhöhung der Ausgaben, bedingt vor allem durch das Ansteigen der Druckkosten, durch die Einnahmenvermehrung nicht kompensiert werden konnte.

Der Präsident des Redaktionskomitees, Professor E. CHERBULIEZ, referierte über die *Helvetica Chimica Acta*, von denen der Band XL (1957) bei einer Seitenzahl von 2480 (Vorjahr 2140) total 260 Publikationen umfaßt. Die Zahl der Abonnenten ist um 100 gestiegen, und es gelangten total 3743 Exemplare zur Verteilung. Für den folgenden Band ist die Einführung moderner und zweckmäßiger Schrifttypen beschlossen worden. Der Referent dankte den Autoren und dem Redaktionskomitee für ihre Mitwirkung an der Gestaltung des repräsentativen Organs der Gesellschaft.

Nach Ablauf der Amtsdauer 1956/1958 mußten der Vorstand (mit Ausnahme des Schatzmeisters und des Präsidenten des Redaktionskomitees) und die Rechnungsrevisoren neu gewählt werden. Nachdem sich die Bisherigen, mit Ausnahme des abtretenden Präsidenten, für eine Wiederwahl zur Verfügung stellten, wurden folgende Wahlen für die Amtsdauer 1958/1960 durch Akklamation getroffen. Präsident: Professor TH. POSTERNAK, Vizepräsident: Professor W. FEITKNECHT, Beisitzer: Professor P. KARRER und Professor E. GIOVANNINI (neu). Ferner gehören dem Vorstand an: Professor E. CHERBULIEZ als Präsident des Redaktionskomitees und Dr. A. WETTSTEIN als Schatzmeister. Rechnungsrevisoren: Professor R. WIZINGER und Dr. H. SCHENKEL. Professor TH. POSTERNAK dankte dem abtretenden Präsidenten, Professor A. GUYER, im Namen der Gesellschaft für die in den beiden Amtsjahren geleisteten vorzüglichen Dienste.

Laut Beschluß des Vorstandes wurden zwei *Preise* als Auszeichnung für wissenschaftliche Arbeiten den in der Versammlung anwesenden Preisträgern überreicht: der *Werner-Preis* mit Werner-Plakette an PD Dr. ANDRÉ DREIDING (Zürich) und der *Preis der Gesellschaft* mit Werner-Plakette an PD Dr. PLATO PORTMANN (Freiburg).

Auf Grund des fortgesetzten Ansteigens der Druckkosten für die *Helvetica Chimica Acta* sah sich der Vorstand veranlaßt, eine Erhöhung der *Mitgliederbeiträge* vorzuschlagen. Die Versammlung beschloß einstimmig eine Erhöhung um Fr. 5.–, womit sich die Beiträge ab 1959 für Mitglieder im Inland auf Fr. 45.–, für solche im Ausland auf Fr. 55.– belaufen werden.

Die nächste *Sommerversammlung* der Gesellschaft wird im Rahmen der Jahrestagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft vom 13. bis 15. September 1958 in *Glarus* stattfinden.

Anschließend an den geschäftlichen Teil wurden 32 *wissenschaftliche Mitteilungen* in zwei Gruppen vorgetragen. Diese werden als Kurzreferate oder Originalmitteilungen in der *Chimia* publiziert. Den *Hauptvortrag* hielt Professor D. W. VAN KREVELEN, Direktor des Zentrallaboratoriums der Staatsmijnen in Limburg und Dozent an der Technischen Hochschule in Delft, über *Selektivität als chemisch-technologisches Problem.*

Um die Mittagszeit wurden die Sitzungen zur Einnahme eines gemeinsamen Mittagessen im Zunfthaus «Zur Saffran» unterbrochen. Professor A. GUYER begrüßte die rund 100 Teilnehmer und davon speziell die Studierenden und Assistenten, auf welche die Gesellschaft als künftige Mitglieder rechnen darf.

A. Bieler

Wissenschaftlicher Teil

Hauptvortrag: D. W. VAN KREVELEN (Delft), *Selektivität als chemisch-technologisches Problem*

Bei den Verfahren der chemischen Großindustrie spielt die *Selektivität* der Umsetzung eine wesentliche Rolle. Sie ist ein Faktor, von dem die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens abhängt, so unter anderem durch die Herabsetzung der Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Der Referent war in der Lage, über dieses Grenzgebiet zwischen chemischer Wissenschaft und chemischer Technik aus der eigenen Praxis bei den Staatsmijnen in Limburg zu berichten, und zwar anhand von Beispielen aus der chemischen Veredlung der Steinkohle, angefangen von der Koksbereitung bis zur Herstellung synthetischer Produkte, wie Kunststoffe und Fasern.

Die Selektivität spielt eine Rolle bei Simultanreaktionen, als deren Haupttypen unterschieden werden: a) die Folgereaktionen, von denen die reversible Reaktion eine besondere Form darstellt, b) die Konkurrenz- oder Nebenreaktionen, c) die Parallelreaktionen. Diese Haupttypen können auch in kombinierter Form erscheinen. Der Verlauf zusammengesetzter Reaktionen und damit die Selektivität können in theoretisch abgeleiteten oder empirisch ermittelten Diagrammen graphisch dargestellt werden.

Die Selektivität zusammengesetzter Reaktionen hängt sowohl von *physikalisch-chemischen* wie von *technologischen* oder *verfahrenstechnischen Faktoren* ab. Vor der eingehenderen Behandlung der letzteren wird auf zwei Beispiele von rein physikalisch-chemischer Selektivität hingewiesen. Bei der Verkokung von Steinkohle ist eine Erweichung, die auf der Bildung plastischer Zwischenprodukte beruht, von wesentlicher Bedeutung. Die Menge dieses plastischen Produktes ist eine Funktion der Aktivierungsenergie der zweiten Reaktionsphase. Diese Energie hängt davon ab, ob die Kohle geologisch älter oder jünger ist, so daß hier ein Fall von Selektivität vorliegt, die durch die Feinstruktur des Rohstoffs bedingt ist. Das klassische Beispiel für selektive Parallelreaktionen ist die Synthese von Produkten aus Wassergas, CO und H_2. Es können

daraus je nach den Reaktionsbedingungen Methan, Alkohole oder höhere Kohlenwasserstoffe nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren gewonnen werden. Die Selektivität hängt dabei, außer von Temperatur und Druck, in besonders hohem Maße von der Art des Katalysators ab.

Die technologischen und verfahrenstechnischen Faktoren, welche die Selektivität beeinflussen können, werden durch folgende fünf Beispiele näher erläutert: Art der Kontaktoberfläche bei Gas-Flüssig-Reaktionen, Geschwindigkeit der Wärmeabgabe bei exothermen Reaktionen, Intensität der Mischung bei Flüssig-Flüssig-Reaktionen, Temperaturverlauf im Reaktor, Textur von Katalysatoren.

Als Beispiel für den Einfluß der *Art der Kontaktoberfläche* dient die Absorption von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure durch alkalische Flüssigkeiten. Der erstere reagiert dabei weit schneller, und auf Grund des Geschwindigkeitsunterschiedes kann eine selektive Trennung der beiden Gase entwickelt werden. Nach theoretischen Erwägungen wurde gefunden, daß das beste Verhältnis der Absorptionsgeschwindigkeiten in einem Sprühturm erreicht werden kann, da die herunterfallenden Tropfen eine der Selektivität förderliche, kurze Verweilzeit haben. Im Gegensatz dazu ist eine Füllkörperkolonne ungeeignet, weil infolge der darin herrschenden inhomogenen Flüssigkeitsströmung die Selektivität der Absorption herabgesetzt wird.

Die durch die *Geschwindigkeit der Wärmeabgabe* bedingte Selektivität macht sich bei vielen exotherm verlaufenden organischen Reaktionen bemerkbar, so z.B. bei der Herstellung von Caprolactam. Hier wird beim Auftreten zu hoher Temperaturen die unangenehme Harzbildung als Nebenreaktion begünstigt. Zu ihrer Verhinderung ist eine besonders rasche Mischung erforderlich, wofür im Reaktionszyklon ein geeigneter Apparat gefunden wurde. Obwohl dieser keine bewegten Teile besitzt, bewirken die darin auftretenden starken Schubkräfte eine rasche Mischung, die ihn sowohl für homogene wie heterogene Reaktionen geeignet machen.

Die *Intensität der Mischung* ist bei gewissen kontinuierlich durchgeführten Reaktionen, so bei der Nitrierung von Kohlenwasserstoffen oder bei der Oxydation von Cyclohexan, besonders zu beachten. Es stehen sich hier als Extremformen der Apparate das ideale Strömungsrohr und der ideal durchmischte Rührkessel gegenüber. Das erstgenannte dient für Systeme, die erst nach einer Vorerwärmung beim Strömen über einen Katalysator reagieren. Der Rührkessel hingegen ist für Systeme mit spontanen Reaktionen bestimmt, bei denen Durchmischung und Reaktion gleichzeitig auftreten. Im Strömungsrohr haben alle Volumenteile dieselbe Verweilzeit, während im Rührkessel eine große Verweilzeitverteilung vorliegt. Diese Verteilung hat einen Einfluß auf die Selektivität von Folgereaktionen. Ein Mischreaktor läßt sich in eine Anzahl von Stufen aufteilen, was zu einer Annäherung an die Verhältnisse beim Strömungsrohr führt. Für heterogene Flüssigkeitsreaktionen wird der Mischreaktor in den meisten Fällen noch vorgezogen.

Ein richtiger *Temperaturverlauf im Reaktor* hat eine große Bedeutung, wie sich besonders bei der Ammoniaksynthese und andern reversiblen Reaktionen zeigt, bei denen durch ein Ansteigen der Temperatur der Einfluß der rückläufigen Reaktion immer mehr zunimmt. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, sind geeignete Reaktoren mit Wärmeaustauschern berechnet worden, bei denen die Reaktion zur Erzielung einer optimalen Ausbeute nicht isotherm, sondern nach einer optimalen Temperaturkurve geleitet wird. Die gleichen Erwägungen treffen für Folgereaktionen zu, wie für Nitrierprozesse in flüssiger Phase oder die Oxydation von Naphtalin zu Phtalsäureanhydrid, für welche besondere Reaktorsysteme berechnet worden sind.

Der *Katalysatortextur* ist bei katalytischen Reaktionen, wie bei der Herstellung von Phtalsäureanhydrid, entsprechende Aufmerksamkeit zu schenken. Es wurde gefunden, daß sich hiefür kleine Körner mit groben Poren besser eignen als große Körner mit engen Poren, welche die Totaloxydation zu Kohlensäure begünstigen und somit eine schlechte Selektivität aufweisen. Diese Erscheinung läßt sich mit der von verschiedenen Forschern entwickelten Theorie der heterogenen Gaskatalyse erklären. Aus den Daten für Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer und Porendimensionen lassen sich die Penetrationstiefe der Reaktanden im Katalysatorkorn und die Benützung der gesamten katalytischen Oberfläche berechnen.

Diese verschiedenen aus der Praxis entnommenen Beispiele zeigen eindrücklich, wie groß die Bedeutung der Verfahrenstechnik bei der Lösung von Problemen durch den Forscher und den technischen Chemiker ist. Die in den letzten Jahrzehnten gewonnenen Erkenntnisse haben es ermöglicht, die empirisch ermittelten Tatsachen theoretisch zu erklären und die Entwicklung von chemischen Verfahren derart zu gestalten, daß eine gute Selektivität die bestmögliche wirtschaftliche Durchführung gewährleistet. *A. Bieler*

1. K. Clusius und H. Schumacher (Zürich), *Untersuchung der Azidbildung aus Distickstoffoxyd und Metallamiden mit* ^{15}N (erscheint in *Helv. Chim. Acta*).

2. K. Clusius und F. Endtinger (Zürich), *Reaktionen mit* ^{15}N*-markiertem Nitrosomethylharnstoff* (erscheint in *Helv. Chim. Acta*).

3. K. Clusius und K. Schleich (Zürich), *Messungen der Dampfdruckunterschiede isotoper Elemente und Verbindungen* (erscheint in *Z. Naturforsch. a*).

4. J. Wartmann und H. Deuel (Zürich), *Organische Derivate des Silicagels* (als vorläufige Mitteilung auf S. 82 veröffentlicht).

5. A. Guyer jr. und R. Saemann (Zürich), *Über ein neues Filtrationsverfahren*

Es wurde ein neues Filtrationsverfahren erläutert, welches eine Steigerung der Leistung diskontinuierlicher Filter zum Ziel hat. Das Prinzip beruht darauf, daß während einer Filtration in periodischen Abständen kurzzeitig eine Rückspülung von Filtrat durch das Filter erfolgt, wobei sich der Kuchen wohl von der Filtermembran löst, dabei aber nicht abgeworfen wird und der Filtermembran vorgelagert bleibt. Es hat sich gezeigt, daß in Abhängigkeit von zwei Variablen, nämlich *Rückspülzeit* und *Periodenlänge*, eine bedeutende Steigerung der Filtrationsgeschwindigkeit eintritt, welche sich in einem Übergang der anfänglich parabelähnlichen Volumen–Zeit-Kurve in einem linearen Kurvenast mit konstanter Filtrationsrate äußert.

Statistische Planung und Auswertung der Versuche erwiesen den gesicherten Einfluß der beiden Rückspülformen auf die Filtrationsrate und führten zur Aufstellung einer Experimentalfunktion im untersuchten Bereich. Unter vereinfachten Annahmen wurde zudem eine theoretische Funktion entwickelt, die experimentell überprüft in physikalisch vereinfachter Weise die Filtrationsrate mit der Rückspülzeit und der Periodenlänge verknüpft.

Es wurde auch kurz auf die Einflüsse von Stoff- und Apparateformen eingegangen, um die technischen Anwendungsbereiche des neuen Verfahrens aufzuzeigen. *Autoreferat*

6. R. Wizinger (Basel), *Über Dithiyliummethine* (als vorläufige Mitteilung auf S. 79 veröffentlicht).

7. B. Bitter und H. Zollinger (Basel), *Nukleophile Substitution aromatischer Heterozyklen in unpolaren Lösungsmitteln: Reaktion von Cyanurchlorid mit Aminen*[1]

Bei der Untersuchung der Kinetik der stufenweisen Substitution der 3 Chloratome von Cyanurchlorid durch aromatische

[1] Vgl. B. Bitter und H. Zollinger, *Angew. Chem.* (im Druck).

Amine in unpolaren Lösungsmitteln (Benzol u.ä.) zeigte es sich, daß nur die Reaktion mit sekundären Aminen dem Gesetz II. Ordnung folgt, diejenige mit primären Aminen jedoch autokatalysiert ist. Weiterhin wird die Geschwindigkeit dieses Substitutionstyps durch α-Pyridon, Carbonsäuren und Lewissäuren ($AlBr_3$), nicht aber durch Phenole erhöht. Bei der Carbonsäurekatalyse ist kein einfacher Zusammenhang zwischen der Aziditätskonstante (in Wasser) und der Katalysatorwirkung vorhanden (z.B. $CH_3COOH \gg CCl_3COOH$). Analoge nukleophile Substitutionen in der rein aromatischen Reihe (z.B. Trinitrochlorbenzol + Anilin) sind durch $AlBr_3$, aber nicht durch die erwähnten Protonsäuren katalysiert.

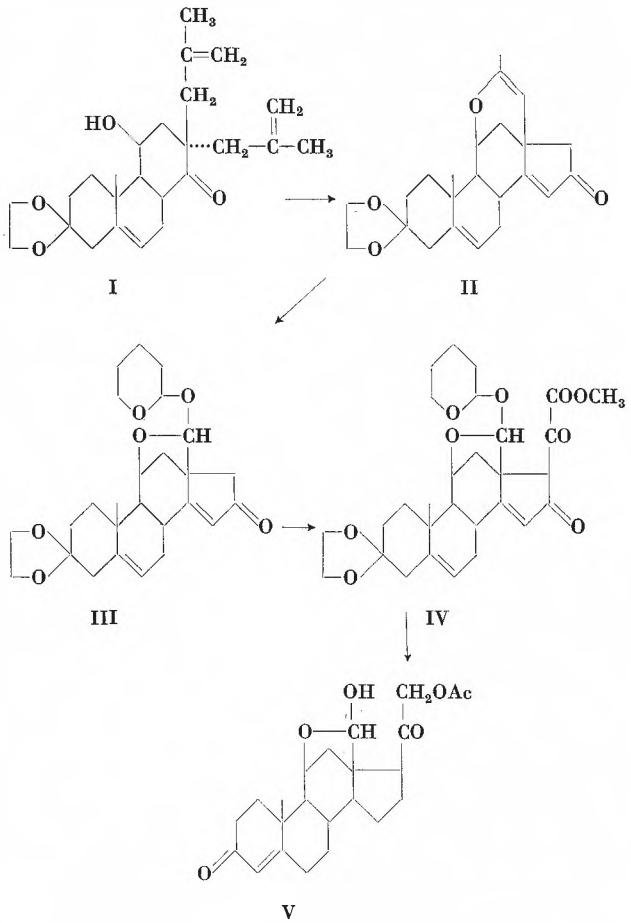
Zur Deutung dieser kinetischen Resultate wird ein (zyklischer) Vielzentren-Mechanismus für die Substitution der Heterozyklen mit Carbonsäuren (bzw. α-Pyridon) als *bifunktionellem* Katalysator postuliert. Für die Lewis-Säure-Katalyse ist dagegen die primäre Anlagerung von $AlBr_3$ an das Chloratom wahrscheinlich.

Auf Zusammenhänge zu Problemen der Farbstoffchemie wird hingewiesen. *Autoreferat*

8. K. Heusler, P. Wieland, H. Ueberwasser und A. Wettstein (Basel), *Eine neue Totalsynthese von* D,L-*Aldosteron*

Das bekannte D,L-Δ^{8a}-1-Oxo-4β-hydroxy-4bβ-methyl-7-äthylendioxy-4aα,10aβ-dodecahydro-phenanthren[1] wurde zum 2,2-Dimethallyl-Derivat I alkyliert. Nach der Ozonolyse bildete die β-ständige Acetonyl-Seitenkette mit der 4β-Hydroxyl-Gruppe leicht einen zyklischen Enoläther. Basenkatalysierter Ringschluß führte zum 16-Oxo-androstan-Derivat II[2], in welchem die Enoläther-Gruppe unter vorübergehendem Schutz der 14,15-Doppelbindung zum 18,11-Cyclohemiacetal abgebaut wurde[3]. Sein Tetrahydropyranyläther III lieferte mit Oxalsäure-dimethylester das Kondensationsprodukt IV. In dem daraus bereiteten 21-Morpholid-20-enolacetat konnten die 14,15-Doppelbindung sowie die 16-Oxo-Gruppe selektiv reduziert werden. Über einen Δ^{16}-20-Oxo-21-ester gelangte man zum Ring-D-gesättigten 20,21-Glykol, welches in bekannter Weise in das 20,21-Ketolacetat umgewandelt wurde. Entfernung der Schutzgruppen in 3- und 18-Stellung lieferte kristallisiertes D,L-Aldosteron-21-monoacetat V.

Autoreferat



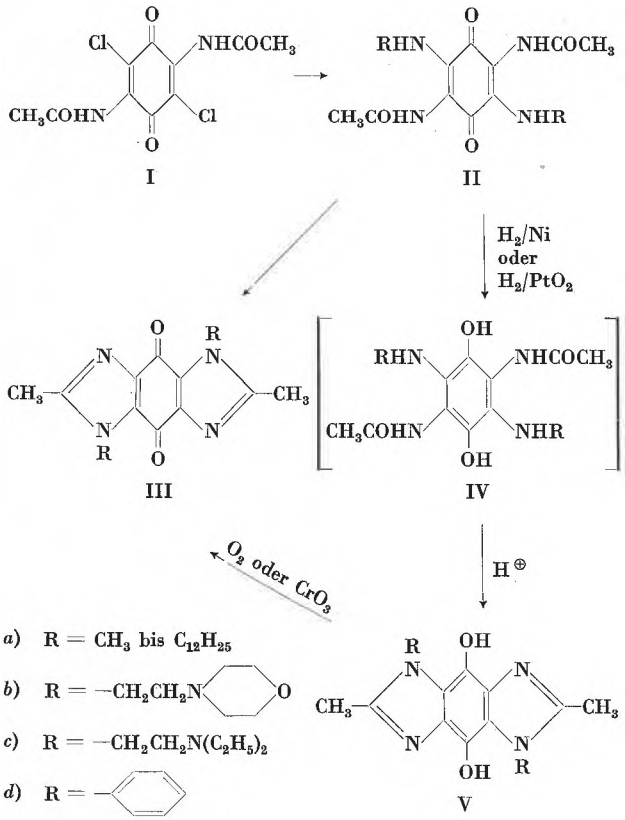
[1] G.I. Poos, G.E. Arth, R.E. Beyler und L.H. Sarett, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 422.

[2] A. Wettstein, P. Desaulles, K. Heusler, R. Neher, J. Schmidlin, H. Ueberwasser und P. Wieland, *Angew. Chem. 69* (1957) 689.

[3] P. Wieland, K. Heusler, H. Ueberwasser und A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 74.

9. A. Marxer (Basel), *Über neue Hydrochinone*[1]

Die aus 2,5-Dichlor-3,6-bis-acetamino-benzochinon (I) zum Teil leicht zugänglichen Tetraaminochinone vom Typus II (*a*–c) wurden verschiedenen, sonst zum Ringschluß führenden Reaktionen unterworfen, ohne daß die gewünschten Benzobisimidazole III (*a*–*c*) hätten gewonnen werden können. Im Gegensatz dazu neigte das Bis-anilinobenzochinon II *d* nach Fries und Reiz[2] sehr leicht, wenn auch in schlechter Ausbeute, zur Ringbildung III *d*.



a) R = CH_3 bis $C_{12}H_{25}$

b) R = $-CH_2CH_2N$⟨O⟩

c) R = $-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$

d) R = $-$⟨⟩

Die Reduktion der Tetraaminochinone zu den entsprechenden Hydrochinonen IV lieferte hingegen beim Ansäuern direkt die ringgeschlossenen Hydrochinone V, nämlich die 2,6-Dimethyl-4,8-dihydroxy-1,5-dialkyl-benzo[1,2,4,5]bis-imidazole. Leicht ließen sich diese mit Oxydationsmitteln, wie Sauerstoff oder

[1] Vorläufige Mitteilung.

[2] K. Fries und H. Reiz, *Liebigs Ann. Chem. 527* (1936) 58.

Chromsäure, zu den ursprünglich gesuchten Chinonen III oxydieren. Wir vertraten daher die Meinung, der direkte Übergang II → III ließe sich nur in der aromatischen Reihe R = C_6H_5 erzielen. Erst in neuester Zeit ist es gelungen, unter geeigneten Bedingungen diesen direkten Ringschluß ohne Benutzung der Hydrochinone durchzuführen. *Autoreferat*

10. B. Böhlen und A. Guyer (Zürich), *Neue Wege zur Charakterisierung dynamischer Adsorptionssysteme*

In der dynamischen Adsorption stellen Zonenhöhe und Zonengeschwindigkeit zwei Begriffe dar, die bisher kaum praktische Bedeutung zu erlangen vermochten. Bei der Adsorption eines Dampfes aus einem Trägergas bildet sich bekanntlich längs der Adsorbensschicht ein Konzentrationsgefälle aus, die sogenannte Adsorptionszone. Im Konzentration-Weg-Diagramm entspricht die Länge dieser Zone definitionsgemäß der Zonenhöhe. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Adsorptionszone durch die Schicht bewegt, wird als Zonengeschwindigkeit definiert.

In der Folge wurde das Verhalten dieser beiden Kenngrößen unter verschiedenen Betriebsbedingungen geprüft. Die diesbezüglichen Messungen wurden vorwiegend am System engporiges Silicagel–Luft–Benzoldampf durchgeführt. Dabei gelang es, Zonenhöhe und Zonengeschwindigkeit durch Experimentalfunktionen mit den Variablen Strömungsgeschwindigkeit, Korndurchmesser und Konzentration zu verknüpfen.

Mit der Zonenhöhe und der Zonengeschwindigkeit konnte sodann eine Beziehung hergeleitet werden, die eine approximative Berechnung der Durchbruchszeit ermöglicht. Diese Beziehung wurde an zahlreichen Versuchen geprüft. Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung von berechneten und experimentell ermittelten Durchbruchszeiten. *Autoreferat*

11. R. Signer und E. Köhli (Bern), *Eine vielstufige Gegenstromextraktionsapparatur mit einem Durchsatz von mehreren Litern pro Stunde* (als vorläufige Mitteilung auf S. 83 veröffentlicht).

12. H. Hopff und Ch. Ziegler (Zürich), *Über Phenazincarbonsäuren* (als vorläufige Mitteilung auf S. 112 veröffentlicht).

13. H. Hopff, H. R. Schweizer, A. Ghertsos, A. Heer und S. Solarsky (Zürich), *Zur Kenntnis des 1,3,5-Triphenylbenzols* (wird als vorläufige Mitteilung im Maiheft der *Chimia* veröffentlicht).

14. J. Hoigné und T. Gäumann (Zürich), *Über die Hochfrequenztitration* (als vorläufige Mitteilung auf S. 83 veröffentlicht).

15. T. Gäumann, R. Bühler, F. Kneubühl, A. Wehrli und H. H. Günthard (Zürich), *Mikrowellenspektren von niedrigen Cyclanonen*

Es wird ein Mikrowellenspektrograph für das X-Band, d.h. für das Frequenzgebiet von 8200 bis 12400 MHz, beschrieben, der in Zusammenarbeit mit dem Institut für Hochfrequenztechnik der ETH entwickelt wurde. Die Empfindlichkeit des Spektrographen ist etwa $1 \cdot 10^{-8}$/cm, die Genauigkeit der Frequenzmessung $1 \cdot 10^{-6}$. Für den Übergang J → 0 → 1 von OCS wurde ein Auflösungsvermögen von 150 kHz gemessen. In Zusammenarbeit mit dem Institut für angewandte Mathematik der ETH wurden zur Berechnung der Rotationsübergänge aus den Trägheitsmomenten und *vice versa* für den Rechenautomaten «Ermeth» Rechenprogramme entwickelt. Im Rahmen eines größeren Forschungsprogramms sollen die Strukturen der niederen Ringketone bestimmt werden. Bis jetzt sind Cyclopentanon und Cyclobutanon vermessen worden. Die erhaltenen Spektren erlauben eine vorläufige Strukturbestimmung, die diskutiert wird. Die Spektren der deuterierten Ketone werden es erlauben, die Strukturen genauer zu bestimmen. *Autoreferat*

16. G. Schwarzenbach, O. Gübeli und H. Züst (Zürich), *Thiokomplexe des Silbers und die Löslichkeit von Silbersulfid* (als vorläufige Mitteilung auf S. 84 veröffentlicht).

17. A. Ebnöther (Basel), *Über die Mutarotation des Lobelins* (als vorläufige Mitteilung auf S. 84 veröffentlicht).

18. H. Ammann (Fribourg), in Zusammenarbeit mit G. Vandermeerssche (Bruxelles), *Beitrag zum Kristallwachstum von Silberbromid in Gegenwart von Gelatine*

Die Herstellung von AgBr-Gelatine-Solen (in der photographischen Terminologie als Emulsionen bezeichnet) wurde in *Chimia 10* (1956) 173–88 beschrieben. Relativ niedere Temperatur (40 °C), ein Bromid(end)überschuß von 1 bis 2 Milliäquivalent/Liter sowie gleichmäßige Rührung begünstigen die Bildung des AgBr in *hochdisperser Verteilung*.

Die Mischgeschwindigkeit ist von entscheidendem Einfluß auf die Eigenschaften des Silberbromids und insbesondere auf dessen Verhalten bei der dem Mischvorgang («Fällung») folgenden physikalischen Reifung. Zwar läßt sich eine in 6 Sekunden gemischte Emulsion (A) unmittelbar nach ihrer Herstellung äußerlich kaum von einer in 30 Minuten gemischten Emulsion (B) unterscheiden. (Gießproben beider Emulsionen auf Glas in der Dicke normaler photographischer Schichten sind fast völlig transparent.) Wird jedoch die Bromidkonzentration der Emulsionen A bzw. B nach beendeter «Fällung» von 1 auf 60 Milliäquivalent/Liter und außerdem die Temperatur von 40 °C auf 60 bis 80 °C erhöht, so lassen sich charakteristische Unterschiede zwischen den beiden Ansätzen feststellen:

Emulsion A (rasche Mischung): Der *maximale* Korndurchmesser beträgt in der ungereiften Emulsion 0,07 bis 0,1 μ. Während 15 Minuten Reifung nimmt er auf 0,65 μ und in total 2 Stunden Reifung auf 1,3 μ zu.

Emulsion B (langsame Mischung): Der *maximale* Korndurchmesser in der ungereiften Emulsion ist demjenigen in Emulsion A ähnlich. Im Gegensatz zur rasch gemischten Emulsion setzt die langsam gemischte der physikalischen Reifung einen erheblichen Widerstand entgegen. Erst nach Überwindung einer Induktionsperiode kommt der Reifprozeß in Gang. Das Kornwachstum beschränkt sich zunächst auf einige wenige Stellen in der Emulsion. Dort wachsen mit großer Geschwindigkeit prächtig ausgebildete AgBr-Tafeln oder Nadeln, die nach Verlauf mehrerer Stunden einen maximalen Durchmesser von 40 bis 50 μ bzw. eine Länge bis 150 μ bei einer Dicke von schätzungsweise einigen Zehntel μ aufweisen.

Wurde die *Bromidkonzentration* in Emulsion B für den Reifprozeß noch höher gewählt (250 Milliäquivalent statt 60 Milliäquivalent im Liter), so konnten in der gereiften Emulsion neue Kornformen (Kreisscheiben und wappenförmige Plättchen) nachgewiesen werden, die in der Literatur z.T. bereits Erwähnung fanden, allerdings ohne Angaben über ihre Entstehung.

Licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen von Emulsionsproben der verschiedenen Phasen des Reifprozesses legen nahe, daß große Kristalle – wie sie im Falle der Emulsion B gefunden werden – nur in *keimarmen* Systemen entstehen. Je langsamer der Mischprozeß in Gegenwart von Gelatine vor sich geht, desto weniger Kristallisationskeime werden gebildet, so daß die wenig prädestinierten Wachstumszentren zu Kristallen extremer Größe heranwachsen können. Schnelle Mischung begünstigt die Entstehung *keimreicher* Emulsionen (Fall Emulsion A). Hier finden die AgBr-Körner nicht die günstigen Wachstumsvoraussetzungen, wie im vorigen Beispiel. Infolge der hohen (Kristallisations-)Keimkonzentration entsteht eine größere Anzahl von Körnern, von denen jedes einzelne nur verhältnismäßig wenig Nahrung vorfindet. Das Wachstumsvermögen des Einzelkornes ist daher sehr beschränkt.

In Anlehnung an frühere Untersuchungen in den Kodak-Laboratorien und an spätere Beobachtungen von H. ARENS[1] sowie an eigene Untersuchungen des Referenten[2], wird für das Kristallwachstum in keimarmen Emulsionen (Beispiel Emulsion B) die *Koaleszenz* verantwortlich gemacht, welche die Koagulation von Einzelteilchen, deren Orientierung und Verwachsung zu größeren Kristallen umfaßt. *Autoreferat*

[1] *Z. wiss. Photogr., Photophys., Photochem. 43* (1948) 120–38.
[2] *Z. Naturforsch. 6a* (1951) 372–4.

19. A. V. WILLI (Bern), *Allgemeine Säurekatalyse bei der Decarboxylierung von substituierten Salicylsäuren*

Die Decarboxylierung einer substituierten Salicylsäure ist eine bimolekulare Reaktion eines Wasserstoff-Ions mit dem substituierten Salicylat-Ion, wobei am Ring-C-Atom 1 CO_2 durch H^+ substituiert wird. Zur Klärung der Frage, ob die Anlagerung von H^+ oder die darauffolgende Abspaltung von CO_2 der langsamere und damit geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist, ist die Decarboxylierung von 4-Aminosalicylsäure in wässeriger Lösung bei 50° auf das Vorhandensein von allgemeiner Säurekatalyse geprüft worden.

Bei konstanter Ionenstärke und konstantem Pufferverhältnis (= konstantes *p*H) wächst tatsächlich die Geschwindigkeitskonstante Pseudo-1. Ordnung k_1 mit steigender Pufferkonzentration. Aus Meßreihen mit verschiedenen Pufferverhältnissen ergibt sich, daß die Zunahme von k_1 proportional $[BH^+]$ (und nicht [B]) ist. So ist allgemeine Säurekatalyse durch die folgenden Verbindungen nachgewiesen worden: 3-Hydroxyanilinium-Ion, Anilinium-Ion, 4-Methoxyanilinium-Ion, Essigsäure, Pyridinium-Ion, 2-, 3- und 4-Picolinium-Ion und 2,6-Dimethylpyridinium-Ion.

Bei graphischer Darstellung des Logarithmus der katalytischen Konstante in Abhängigkeit vom *p*K der Säure (Brönsted-Beziehung) fallen die Punkte für Pyridinium-Ion und die 3 isomeren Picolinium-Ionen auf eine Gerade mit $\alpha \approx 1$. Der Punkt für 2,6-Dimethylpyridinium-Ion liegt 0,24 Einheiten unterhalb dieser Geraden, was auf schwache sterische Hinderung hindeutet.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß die Decarboxylierung substituierter Salicylsäuren nach dem A-SE-2-Mechanismus verlaufen muß, bei dem die H^+-Ionen-Übertragung vom Katalysator auf das Salicylat-Ion geschwindigkeitsbestimmend ist. Der A-1-Mechanismus (vorgelagertes H^+-Anlagerungs-Gleichgewicht) ist mit der beobachteten allgemeinen Säurekatalyse nicht verträglich und beim A-2-Mechanismus (nukleophiler Angriff von B auf das C der COO^--Gruppe) wäre für die Katalysen von 2-Methyl- und 2,6-Dimethylpyridinium-Ionen viel stärkere sterische Hinderung zu erwarten.

Eine ausführliche Veröffentlichung dieser Arbeit erscheint demnächst an anderer Stelle. *Autoreferat*

20. W. KUHN, A. RAMEL und D. H. WALTERS (Basel), *Hochpolymeres kontraktiles System mit Querstreifung*

Die Verwandlung von chemischer in mechanische Energie mit Hilfe von hochpolymeren Systemen beruht auf der Möglichkeit einer chemischen Gestaltänderung von makromolekularen Netzwerken.

In Wasser gequollene Gelfäden, welche durch Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Polyacrylsäure hergestellt wurden, können durch Zusatz von Lauge gedehnt, dann mit einem Gewicht verbunden und durch Zusatz von Säure zur Kontraktion, d.h. zur Hebung des Gewichtes, veranlaßt werden. Die vom Faden geleistete mechanische Arbeit entstammt der freien Energie, welche bei der Neutralisation der am Vorgang beteiligten HCl in Erscheinung tritt.

Kürzlich ist es uns auch gelungen, ein hochpolymeres System (Copolymer aus Vinylalkohol und Allylalloxan) herzustellen, bei welchem an Stelle der Neutralisationsenergie die bei einem Oxydations-Reduktionsvorgang auftretende chemische Energie in ähnlicher Weise in mechanische Energie umgewandelt werden kann.

Während bei diesen bisher beschriebenen Systemen die Verlängerung der Fäden stets mit einer entsprechenden Querschnittsvergrößerung verbunden war, ist es nun gelungen, die Änderung des Querschnitts zu vermeiden.

Es wurden Fäden hergestellt, in denen stark vernetzte, wenig quellbare Polyvinylalkoholfolien mit Folien abwechseln, die aus 50 % Polyvinylalkohol und 50 % Polyacrylsäure bestehen.

Ein solcher Faden vergrößert oder verringert bei Zusatz von Lauge oder Säure seine Länge bei gleichbleibendem Querschnitt. Bei Zusatz von Lauge tritt eine Quellung nur bei den Schichten ein, die Polyacrylsäure enthalten. Die Quellung kann jedoch nur zu einer Vergrößerung der Dicke führen, weil die Grund- und Deckfläche jeder dieser Folien durch die Verkittung mit einer unveränderlichen Polyvinylalkoholschicht festgehalten ist.

Das Bestreben, ein kontraktiles System aufzubauen, welches bei Streckung und Kontraktion nur seine Länge, aber nicht seinen Querschnitt ändert, hat zu einem Bauprinzip geführt, welches einer im natürlichen quergestreiften Muskel verwirklichten Anordnung weitgehend entspricht. Insbesondere zeigt es sich, daß innerhalb der physiologisch vorkommenden Grenzen auch beim quergestreiften Muskel der Querschnitt der Myofibrillen bei der Kontraktion und Dehnung konstant bleibt.

Wir glauben, daß die Vorteile, welche am künstlichen System klargemacht werden können, auch für den quergestreiften Muskel Geltung haben:

In beiden Fällen besteht der Vorteil offenbar darin, daß bei *eindimensionaler* Kontraktion und Streckung die bei *dreidimensionaler* Quellung auftretenden unnötig großen Volumenänderungen vermieden werden und daß durch die Konstanthaltung des Querschnitts beim Übergang zum gedehnten Zustand die Tragkraft erhalten bleibt. *Autoreferat*

21. W. NEUDERT und H. RÖPKE (Berlin) *Über das physikalisch-chemische Verhalten des Diglykolsäure-bis-(2,4,6-triojd-3-carboxyanilids) und seiner Salze.*

H. PRIEWE u. a.[1] stellten Verbindungen einer homologen Reihe von Aniliden der Dicarbonsäuren vom Typus

$$HOOC \cdot R \cdot COOH \; (R = -(CH_2)_n \text{ bzw. } -CH_2 \cdot O \cdot CH_2- \text{ oder } -CH_2 \cdot S \cdot CH_2-)$$

mit der 2,4,6-trijod-3-amino-benzoesäure dar.

Neben der Kapillaraktivität der wäßrigen Salzlösungen scheint die Bereitschaft dieser Verbindungen zur Solvat- bzw. Hydratbildung eine in dieser Klasse verbreitete Eigenschaft zu sein.

Die bisher interessanteste Verbindung, das Diglykolsäurederivat, war Gegenstand des Vortrages. Die freie Säure tritt in drei Modifikationen (willkürlich mit α, β, γ bezeichnet) auf.

Die α-Form kristallisiert ohne Wasser in langen Nadeln und ist die schwerstlösliche Form. Die β- und γ-Formen kristallisieren jede mit 2 Molekülen Kristallwasser. Die drei Modifikationen unterscheiden sich außer in der Kristallform sehr stark im Röntgen- und IR-Spektrum. Die Umwandlungs- und Bildungsbedingungen wurden beschrieben. Von besonderem Interesse ist die Bildung der α-Form aus β- oder γ-Kristallen. Es erfolgt bei etwa 135–150°, in einem nicht lösenden, flüssigen Medium (z.B. Xylol) ein Kristallumbau von Rhomben (β)- oder Kugel (–)-Kristallen zu langen Nadeln statt, welche in dem kritischen Temperaturbereich aus dem Mutterkristall hervorschießen, ohne daß die Substanz schmilzt. Bei trockener Erhitzung bleibt die Umwandlung aus.

[1] *Chem. Ber. 87* (1954) 651.

Die Natrium- bzw. Methylglykaminsalze dieser Säure bilden jedes nur ein Hydrat (vier Moleküle Kristallwasser bzw. 0,5). Umwandlungen in andere Hydratformen konnten bisher nicht beobachtet werden, im Gegensatz zu einer anderen früher[2] untersuchten Verbindung – nämlich das Adipinsäure-bis-[2,4,6-trijod-3-carboxy-anilid] –, dessen Salze (Natrium- bzw. Methylglykaminsalz) jeweils zwei Hydratformen, von unterschiedlichen Löslichkeiten in Wasser, bilden, während die freie Säure ohne Wasser kristallisiert.

Eine ausführliche Veröffentlichung ist in den *Helv. Chim. Acta* in Druck. *Autoreferat*

22. E. C. Grob (Bern), *Über die Bildung der Carotinoide bei Neurospora crassa* (als vorläufige Mitteilung auf S. 86 veröffentlicht).

23. G. Ohloff (Holzminden), *Partialsynthese in der Diterpenreihe durch Esterpyrolyse* (als vorläufige Mitteilung auf S. 113 veröffentlicht).

24. D. Stauffacher (Basel), *Über Voacangarin, ein neues Alkaloid aus Voacanga africana* (als vorläufige Mitteilung auf S. 88 veröffentlicht).

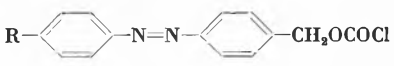
25. A. Brossi, J. Würsch und O. Schnider (Basel), *Syntheseversuche in der Emetinreihe* (als vorläufige Mitteilung auf S. 114 veröffentlicht).

26. O. Isler, W. Guex, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, G. Saucy und U. Schwieter (Basel), *Synthesen in der Carotinoidreihe* (als vorläufige Mitteilung auf S. 89 veröffentlicht).

27. O. Isler, R. Rüegg, L. H. Chopard-dit-Jean, A. Winterstein und O. Wiss (Basel), *Synthese von Vitamin K_2 und isoprenologer Verbindungen* (als vorläufige Mitteilung auf S. 69 veröffentlicht).

28. R. Schwyzer, P. Sieber und K. Zatsko (Basel, Zürich), *Neue Schutzgruppen für Peptidsynthesen*

Es wird über die Synthesen von *p*-(*p'*-Methoxy-phenylazo)-benzyloxycarbonyl-chlorid (I) und *p*-Phenylazo-benzyloxycarbonyl-chlorid (II) berichtet, welche gut kristallisierte, relativ stabile Verbindungen sind. Sie eignen sich zur Einführung der entsprechenden Acylreste (welche in Anlehnung an die Bezeichnung Z- für den klassischen Bergmannschen Benzyloxycarbonylrest mit MZ- und PZ- abgekürzt werden) in Aminosäuren und Peptide. Die Farbe der meist gut kristallisierenden Derivate erleichtert die Auswertung von Chromatogrammen und von multiplikativen Verteilungen, was bei der Reindarstellung von Zwischenprodukten der Peptidsynthese und bei Isolierungen von Peptiden von Vorteil sein kann. Die Abspaltung der Reste kann reduktiv oder durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig geschehen.



I. MZ-chlorid, R = CH_3O— Smp. 89°
II. PZ-chlorid, R = H— Smp. 83°

Autoreferat

29. R. Schwyzer, P. Sieber und B. Gorup (Basel, Zürich), *Synthese zyklischer Peptide mit der Methode der «aktivierten Ester»* (als vorläufige Mitteilung auf S. 90 veröffentlicht).

30. R. Schwyzer, B. Riniker, B. Iselin, W. Rittel, H. Kappeler und H. Zuber (Basel). *Val⁵-Hypertensin I + II* (als vorläufige Mitteilung auf S. 91 veröffentlicht).

31. M. Protiva und E. Adlerova (Prag), *Heterozyklische Sulfoniumsalze, ein neuer Typ hochwirksamer Parasympathikolytika* (wird als vorläufige Mitteilung im Maiheft der *Chimia* veröffentlicht).

[2] *Chem. Ber. 89* (1956) 845.

32. H. Dahn und Lotte Loewe (Basel), *Über die Reaktion von Ascorbinsäure mit salpetriger Säure.*

Die Abteilung für Chemie der ETH im Studienjahr 1956/57

Aus dem Jahresbericht der ETH

Nach dem starken Ansteigen der *Neueintritte* in die Abteilung für Chemie im Vorjahr haben sich diese im Berichtsjahr mit 96 (im Vorjahr 92) nur wenig verändert. Die *Gesamtzahl* der Chemiestudierenden (ohne Fachhörer) stieg auf 350 (304) an, wovon 263 (231) Schweizer und 87 (73) Ausländer. Die Hauptkontingente der letzteren stellten Frankreich, Deutschland, Italien, Norwegen und Luxemburg.

Auf Grund der abgelegten *Prüfungen* konnte 44 (50) Absolventen das Diplom als Ingenieur-Chemiker erteilt werden. 48 (54) Kandidaten wurden zum Doktor der technischen Wissenschaften promoviert, womit immer noch die Zahl der Doktorprüfungen jene der Diplomprüfungen übertrifft. In diesen Zahlen sind die der chemischen Richtung angehörenden Studierenden der Abteilung für Naturwissenschaften nicht inbegriffen.

Preise mit der silbernen Medaille der ETH erhielten H. Lüssi, dipl. Ing.-Chem., für seine ausgezeichnete Promotionsarbeit *Beitrag zur Kenntnis der Vinylester aromatischer Carbonsäuren* und M. Sallaly, dipl. Ing.-Chem., für die Lösung der Preisaufgabe der Abteilung für Maschineningenieurwesen: «Es ist ein Verfahren zur Vorausberechnung des Verstärkungsverhältnisses von Rektifizierböden anzugeben.»

Nebst den allgemeinen *Stipendien* der ETH besteht für die Chemiestudierenden die *Georg-Lunge-Stiftung* zur Deckung eines Teiles der Kosten von Promotionsarbeiten. Diese wurde von 66 (53) Doktoranden mit einem erheblich gestiegenen Gesamtbetrag von Fr. 17 300.– (Fr. 6150.–) in Anspruch genommen. Ferner wurden von den vereinigten Stiftungen der chemischen Schule an vier Studierende und Doktoranden Stipendien von zusammen Fr. 1550.– ausgerichtet.

Auf den 1. Oktober 1957 ist an der Chemischen Abteilung eine neue außerordentliche *Professur für Strukturbestimmung organischer Moleküle* errichtet worden, auf die Dr. Jack D. Dunnitz, von Glasgow, bisher Mitarbeiter an der Royal Institution in London, berufen wurde. Im übrigen ist über die Habilitationen, Ernennungen und Beförderungen im Lehrkörper an dieser Stelle fortlaufend berichtet worden.

Der *Normalstudienplan* der Abteilung für Chemie ist auf den 1. April 1957 durch folgende empfohlene Fächer erweitert worden: Röntgenographisches Praktikum, Vorlesung über Methoden der Kristallstrukturbestimmung sowie Übungen in diesem Fach. Im Diplomprüfungsregulativ der Abteilung ist auf den 1. Oktober 1957 die sogenannte Qualitätsklausel gestrichen worden.

Die *wissenschaftliche Forschung* ist im verflossenen Studienjahr wieder durch Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes und durch Beiträge aus den Fonds und Stiftungen der ETH unterstützt worden. Dazu kamen namhafte Schenkungen seitens der chemischen Industrie. So ist als Beitrag an die Kosten für den Neubau eines Physikalisch-Chemischen Institutes von sechs Firmen der Basler chemischen Industrie eine Summe von Fr. 2 050 000.– geschenkt worden. Ferner hat die Ciba Aktiengesellschaft zur Förderung des Unterrichtes und der Forschung auf dem Gebiet der Strukturanalyse am Organisch-Chemischen Laboratorium eine Schenkung von Fr. 600 000.– überwiesen. Schließlich haben mehrere Firmen der chemischen Industrie einen Betrag von Fr. 75 000.– geschenkt, der zur jährlichen Ausrichtung eines *Ruzicka-Preises* bestimmt ist. *A. Bieler*

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Higher Oxo Alcohols. Von L. F. HATCH. X + 120 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 4.50. – Bei der großen Bedeutung, die höhere Oxo-Alkohole für die Herstellung von Weichmachungsmitteln, Waschmitteln, Schmiermitteln und Schädlingsbekämpfungsmitteln gewonnen haben, war eine zusammenfassende Übersicht über dieses Gebiet sehr erwünscht. In dem vorliegenden kleinen Werk ist die Oxo-Reaktion von einem Fachmann näher beschrieben und die Anwendungen der höheren Oxo-Alkohole auf verschiedenen Gebieten dargestellt worden. Das Werk gibt eine schöne Zusammenstellung sämtlicher auf dem Oxo-Gebiet vorliegenden Patente und muß als eine wertvolle Bereicherung des einschlägigen Schrifttums betrachtet werden. Jeder, der sich mit dem Gebiet der Oxo-Reaktionen beschäftigt, findet in dem Büchlein wertvolle Hinweise. *H. Hopff*

Reports on the Progress of Applied Chemistry, Vol. XLI, 1956. Herausgegeben von der Society of Chemical Industry, London 1957. 795 Seiten. Gebunden 5 £. – Die neueste Ausgabe der jährlich erscheinenden «Reports» entspricht in der Anordnung des Inhaltes ganz den früheren Bänden. Sie bringt den umfangreichen Stoff in sehr konzentrierter Form und ist mit sorgfältig bearbeiteten Literaturverzeichnissen, Personen- und Sachregistern ausgestattet. Den Kapiteln über anorganische und organische technische Chemie schließen sich solche an über Brennstoffe, Metalle, biologische Stoffe, Textilien, Kunststoffe, Nahrungsmittel und Agrikulturchemie. *A. Bieler*

Reinforcement of Rubbers. Von D. PARKINSON. 102 Seiten. A Monograph of the Institution of the Rubber Industry, London 1957. Gebunden 25 s. – Da Reinkautschukvulkanisate beinahe keine praktische Bedeutung in der Technik haben, ist es verständlich, daß die Frage der Kautschukverstärkung Wissenschafter und Technologen seit langem außerordentlich stark beschäftigt. Aktiver Kanalgasruß ist ja der klassische Verstärkerfüllstoff, wenn er auch in letzter Zeit beträchtlich von seiner Bedeutung einbüßte. Es kamen, hauptsächlich infolge einer wirtschaftlicheren Erfassung der Rußrohmaterialien und einer Modernisierung der Herstellungsmethoden, neuartige Ruße auf den Markt, welche begonnen haben, den Kanalgasruß zu verdrängen. Man rechnet heute mit einem gesamten Weltkonsum von ungefähr 1 Million Tonnen Ruß pro Jahr für die Gummiindustrie. Eine große Rolle spielen aber in letzter Zeit auch die hellen Verstärkerfüllstoffe, welche entweder fein verteiltes Siliciumdioxyd oder Silikate, wie z. B. Aluminium- oder Calciumsilikat, sind. Obschon die Teilchengrößen der weißen Füllstoffe ebenso klein gewählt werden können wie diejenigen der Ruße, ist der verstärkende Effekt im Kautschuk etwas geringer. Es ist dem Verfasser gelungen, in seinem ausgezeichneten Werk die heutigen Auffassungen über die Kautschukverstärkung in ihrer oft widersprechenden Form klar darzustellen. Die Verstärkerfüllstoffe üben ihre Wirkung nicht nur – wie dies früher angenommen wurde – mit Hilfe von van der Waalsschen Kräften aus, sondern werden hauptvalenzartig in das Makromolekül eingebaut. Das Buch ist außerordentlich klar und flüssig geschrieben, sauber gedruckt und zeichnet sich durch eine erschöpfende Literaturzusammenstellung aus. Es ist jedem Kautschukfachmann zu empfehlen. *R. Herzog*

Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Band, 8. Auflage. Von W. HÜCKEL. XX + 912 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1957. Gebunden DM 24.–. – Dieses Standardwerk der theoretischen Chemie ist im November 1956 in der 8. Auflage erschienen, nachdem die letzte Auflage erst drei Jahre (1953) zurückliegt. Der zu referierende zweite Band des Werkes umfaßt 10 Kapitel (11. bis 20. Kapitel), die übersichtlich unterteilt sind, was sowohl den didaktischen Wert des Buches erhöht als auch das Auffinden eines speziellen Problems sehr erleichtert. Die einzelnen Kapitel umfassen im wesentlichen folgende Gebiete: Die Anwendung thermodynamischer Größen in der organischen Chemie; der Einfluß der Konstitution auf das Dipolmoment; der theoretischen Begründung der konstitutionellen Zusammenhänge mit Siedepunkt und Oberflächenspannung folgt ein weiterer Abschnitt, in dem eingehend die Assoziation durch die Wasserstoffbrückenbindung behandelt wird. Im Kapitel über geordnete Zustände organischer Stoffe wird die Kristallographie organischer Moleküle eingehend beschrieben, während ein nächstes Kapitel die physikalisch-chemischen Probleme organischer Kolloide behandelt. Für den mit präparativen Problemen beschäftigten Chemiker vermittelt insbesondere der zweite Teil des Buches die Grundlagen, welche für das Verständnis organischer Reaktionen unerläßlich sind. Es wird hier in klarer Form, das Wesen der einfachen und mehrfachen chemischen Bindung behandelt und anschließend der Begriff der Mesomerie sowohl an Aromaten als auch an einer Reihe funktioneller Gruppen behandelt. In diesem Abschnitt wäre die eingehendere Behandlung des Tropylium-Ions und des Cyclopentadienyl-Kaliums erwünscht. E. HÜCKEL hat die aromatischen Eigenschaften dieser beiden Stoffe *(Z. Physik 70* [1931] 204) vorausgesehen. Diese theoretisch bedeutungsvolle Erkenntnis hilft dem Verständnis des aromatischen Charakters. Der letzte Abschnitt des Buches schließlich ist dem Verständnis des Ablaufes von Reaktionen gewidmet, wobei der Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit erläutert und auch dessen Anwendung auf einige Reaktionstypen behandelt wird. Im abschließenden Kapitel über Gleichgewichte werden Reaktionen, wie Veresterung und Verseifung, Ringbildung usw., neben Dissoziationskonstanten organischer Säuren übersichtlich dargestellt. – Das Werk von W. HÜCKEL geht bei der Darstellung des Stoffes andere Wege als sie in ähnlichen Werken angelsächsischer Herkunft, z. B. C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, beschritten werden. Dieser Unterschied in der Darstellung des Stoffes bewirkt, daß sich die beiden Gruppen mehr ergänzen als konkurrenzieren. *O. Schindler*

Cosmetics, Science and Technology. Von EDWARD SAGARIN. XIX + 1433 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1957. Gebunden $ 25.00. – Ein gewichtiges Buch von gegen 1500 Seiten Umfang, an dem 4 Herausgeber und gegen 60 Mitarbeiter beteiligt gewesen sind, zeugt von der Bedeutung, die heutzutage der wissenschaftlichen Kosmetik beigemessen wird. Angenehm berührt, daß in diesem technologischen Werk auf den ersten Seiten auch der Kulturgeschichte der Schönheitspflege die gebührende Beachtung geschenkt wird. Nachher folgt jedoch gleich der Schritt in die reale Gegenwart, und es werden die Mengen und die Millionenwerte angeführt, die in den verschiedenen Jahren in den USA mit den mannigfaltigen kosmetischen Präparaten erreicht wurden. In einer langen Reihe von 35 Kapiteln werden alsdann die kosmetischen Zubereitungen behandelt, wobei zahlreiche Vorschriften angeführt werden, die wahrscheinlich für die meisten Hersteller von Kosmetika als der wesentliche Teil des Buches betrachtet werden. Eine solche Einstellung ist allerdings eines ernsthaften Herstellers kosmetischer Präparate unwürdig. Man spürt deshalb deutlich, wie für jeden Autor die Vorschriften nur Mittel zum Zweck sind: Sie sind lediglich erläuternde Beispiele, welche die wissenschaftlich fundierten Erklärungen jeden Kapitels belegen sollen. Nun ist allerdings zu bemerken, daß dieses Buch als Leser nicht Anfänger oder bloße Techniker und Laboranten der Fabrikation von Kosmetika voraussetzt, sondern akademisch ausgebildete «kosmetische Chemiker» (cosmetic chemists). Der Text geht durchwegs *in medias res;* es finden sich kaum allgemeine Kapitel vor, die zuerst einmal von Grund auf Begriffe erklären würden, wie Emulsion, Salbe, Cream, Emulgator, Netzmittel, Weichmacher usw. Dies mag bei einem so umfangreichen Werk erstaunen. Aus dem Vorwort geht aber hervor, daß die Herausgeber der Ansicht sind, daß dies in ausgezeichneter Weise durch zwei grundlegende kosmetische Lehrbücher des englischen Sprachgebietes besorgt werde (DE NAVARRE, *The Chemistry and Manufacture of Cosmetics;* HARRY, *Modern Cosmetology);* deshalb bezweckte dieses Buch in erster Linie, dem Kosmetiker, der sich gerne auf bestimmte Produkte spezialisiert habe, einen Einblick in die Besonderheiten *aller* kosmetischen Gebrauchsformen zu geben. Erstaunlich ist, wie in diesem Vielmännerwerk die Einheitlichkeit in der Darstellung gewahrt und wie Wiederholungen und Überschneidungen vermieden sind. Hier ist zweifellos die tatkräftig redigierende Hand der Herausgeber spürbar. Ausgezeichnet gelungen ist der Abschnitt über die Fabrikation und die Technologie kosmetischer Präparate. Ebenso vorzüglich ist der physiologische Teil über die Haut und die Haare, während der legislative Abschnitt naturgemäß auf die USA zugeschnitten ist, deren Vorschriften, überwacht durch die Federal Food, Drug and Cosmetic Administration, für manche Länder vorbildlich sein können. So ist ein erstaunliches Werk von kaum auszuschöpfendem reichem Inhalt entstanden, das zeigt, wie auch in die Kosmetik, einst ein rein empirisches Bereich menschlicher Tätigkeit und Produktion, die kritische Wissenschaft eingedrungen ist und nichts mehr dem Zufall überläßt, sondern mit klaren Zielen erfindet, komponiert und fabriziert. *K. Münzel*

Hochfrequenztitration. Von K. CRUSE und R. HUBER. XII + 198 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Geheftet DM 22.–. – Seit einigen Jahren erscheinen in der Literatur Arbeiten über neue elektroanalytische Methoden, die den Analytiker wie den Elektrochemiker gleichermaßen angehen. Sie stützen sich auf das Verhalten von Lösungen im hochfrequenten Wechselfeld und werden gewöhnlich unter der Bezeichnung Hochfrequenztitration geführt. Obschon das Gebiet noch in voller Entwicklung begriffen und daher eine endgültige, abgerundete Darstellung zu geben kaum möglich ist, wird man den Verfassern der vorliegenden Monographie dafür Dank wissen, daß sie die Grundzüge herausarbeiten und die bisherigen Ergebnisse kritisch sichten. – Der große Vorzug der Hochfrequenztitration ist experimenteller Natur und besteht darin, daß die Elektroden nicht wie bei der Konduktometrie in die untersuchte Lösung eingetaucht werden müssen, sondern außen an die Meßzelle angelegt werden können. Ein Nachteil besteht darin, daß die Methode eingehendere Kenntnisse der Hochfrequenztechnik voraussetzt, über die der Chemiker, wenn er nicht gerade passionierter Radiobastler ist, sehr häufig nicht verfügen dürfte, und zwar nicht nur für die Konstruktion der Meßgeräte, sondern auch für das Verständnis der Arbeitsweise der Methoden und für die Wahl der günstigsten Arbeitsbedingungen. Die Autoren versuchen daher, in einem ersten Kapitel, ausgehend von allgemeinen bekannten Grundtatsachen, den Leser in die Theorie der Hochfrequenztitration einzuführen. Das zweite Kapitel behandelt die Anwendung von Messungen mit Hochfrequenz auf chemische Probleme. Dabei ergibt sich, daß die Resultate bei Wahl optimaler Bedingungen, die eingehend diskutiert werden, den Resultaten anderer Methoden in vielen Fällen mindestens ebenbürtig sind. Im dritten Kapitel werden schließlich die benötigten Zellen und Meßgeräte beschrieben. – Es ist keine Frage, daß die Hochfrequenztitration in der Hand des Kundigen eine wertvolle Analysenmethode darstellt. Dem Unkundigen wird die vorliegende Monographie den Weg ebnen, sofern er sich Zeit und Mühe nimmt, sie durchzuarbeiten.
K. Huber

The Book of pH. Von R. B. WEBBER. 111 Seiten. Georg Newnes Limited, London 1957. Gebunden 30 s. – Wie läßt sich dem Manne aus der Praxis, der über keine chemischen Kenntnisse verfügt, ja nicht einmal das logarithmische Rechnen beherrscht, der Begriff und die Bestimmungsmethoden des *p*H, das ja für so viele Belange des Handwerks, der Industrie und Technik bedeutungsvoll ist, nahebringen? Der Autor des vorliegenden Werkchens unterzieht sich dieser Aufgabe mit Geschick. Ausgehend von allereinfachsten Tatsachen und Erkenntnissen steigen die Ausführungen stufenweise höher und münden in einer kurzen aber einwandfreien Darstellung der heutigen Definition und der geeigneten Mittel zur Bestimmung des *p*H. Bei aller Vereinfachung bleiben die Ausführungen im allgemeinen durchaus korrekt (Ausnahme z. B. S. 34, Abb. 7: 1-*n* HCl ist nicht nur zu 78 % dissoziiert). Die bis ins einzelne gehende klare Gliederung, die Hervorhebung wichtiger Begriffe und Ergebnisse im Satz, die stilistische Gestaltung und anschauliche Figuren sind dem verfolgten Zweck angepaßt und dienstbar gemacht, ebenso Tabellen über benötigte Zahlenwerte, eine kurze Anleitung für logarithmisches Rechnen, Erläuterungen der verwendeten Fachausdrücke und ein Verzeichnis der erwähnten Substanzen im Anhang. *K. Huber*

The Carbohydrates. Chemistry, Biochemistry, Physiology. Herausgegeben von W. PIGMAN. XVII + 902 Seiten. Academic Press, New York 1957. Gebunden $ 20.00. – Die bekannte Monographie *Chemistry of the Carbohydrates*, welche 1948 von PIGMAN und GOEPP herausgegeben worden ist, hat in Gestalt des vorliegenden Werkes eine vollständige Überarbeitung und beträchtliche Erweiterung erfahren. Ohne Zweifel wird diese kurzgefaßte Monographie, an welcher sich neben dem Herausgeber 20 Mitautoren beteiligt haben, auch im neuen Gewand dem Nichtfachmann sehr willkommen sein. Gegenüber seinem Vorläufer zeichnet sich die vorliegende Fassung durch strengere Stoffauswahl, Vereinheitlichung der Nomenklatur und durch Aufnahme von zwei neuen Abschnitten über die Biologie der Kohlehydrate aus. Die bisherigen zwölf Kapitel, in denen die einzelnen Stoffklassen systematisch abgehandelt werden, zeichnen sich durch wohltuend klare Gliederung des Textes aus, dessen Anschaulichkeit durch die vielen Formelbilder und tabellarischen Zusammenstellungen noch erhöht wird. Der Leser findet darin sehr viel Wissenswertes, handle es sich nun um die chemischen Eigenschaften, die Verbreitung im Naturreich oder um die ^{14}C-Signierung irgendeines Zuckers. Die beiden neu hinzugefügten Kapitel (13 und 14) runden das Werk – was die biologischen Aspekte anbelangt – zu einem harmonischen Ganzen ab. Der Herausgeber dürfte damit einem Wunsche von seiten der Mehrzahl der Leser entsprochen haben. Bei der Durchsicht dieser Kapitel über «Photosynthesis and Metabolism of Carbohydrates» und «Carbohydrates in Nutrition» ist man zunächst beeindruckt von der Fülle des verarbeiteten Stoffes. Angesichts der zentralen Bedeutung, welche den Kohlehydraten als wichtigste Energieträger bei Mensch und Tier zukommt, leuchtet es ohne weiteres ein, daß eine massive Beschränkung des Stoffes unvermeidlich war. Trotzdem hat man den Eindruck, daß die Auslese vom Standpunkt der Biochemie und der Physiologie nicht durchwegs glücklich getroffen worden ist. So ist nicht gut verständlich, weshalb Prozesse von zentraler Bedeutung, wie z. B. der Zitronensäurezyklus oder die Regulation des Blutzuckers, nur kurz und oberflächlich dargestellt werden, während auf Reaktionsfolgen, wie z. B. den «shunt», dessen Bedeutung und Mechanismus noch nicht restlos feststehen, relativ ausführlich eingegangen wird. Daß in diesem Rahmen auch medizinische Probleme behandelt werden, ist dagegen sehr erfreulich; betonen sie doch aufs neue, wie eng Theorie und Praxis auch hier miteinander verbunden sind. In diesem Sinne ist es wohl verständlich, daß der Herausgeber einem seiner Arbeitsgebiete – der Erforschung der Entstehung der Zahnkaries, bei welcher der Zucker eine leider üble Rolle spielt – einen besonderen Abschnitt gewidmet hat. Nach dem Erscheinen der *Carbohydrates* wird wohl in der Bibliothek mancher Forscher die Zahl der bereits bestbekannten Monographien über bestimmte Stoffklassen, die im Verlag der Academic Press erschienen sind, um eine weitere Einheit zunehmen. *H. Aebi*

Handbuch der Katalyse. Herausgegeben von G.-M. SCHWAB. Band V: *Heterogene Katalyse II.* VII + 779 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1957. Gebunden Fr. 192.50. – Von diesem Standardwerk der Katalyse sind in den Jahren 1940 bis 1943 die Bände I bis IV, VI und VII erschienen. Wenn nun, bedingt durch die Zeitereignisse, nach 14 Jahren Band V als letzter herauskommt, so wird man ohne weiteres auf die in der Zwischenzeit rasch fortgeschrittene Forschung auf dem Gebiet der Katalyse hinweisen. Es gereicht jedoch dem Gesamtwerk durchaus zum Vorteil, wenn in diesem wichtigen, in seinem Mittelpunkt stehenden Band die neuesten Ergebnisse der Untersuchungen über die heterogene Katalyse mitberücksichtigt werden konnten. Er schließt die Lücke zwischen Band IV, der die physikalischen Voraussetzungen der heterogenen Katalyse behandelt, und Band VI, der einige ihrer Sondergebiet herausgreift. – A. G. NASINI und G. SAINI (Turin) tragen eine auf den modernen Anschauungen beruhende Darstellung der Adsorption von Gasen an festen Stoffen bei, die ergänzt wird durch ein besonderes Kapitel über die statische Mechanik der Adsorption. Die Theorie der aktiven Zentren, welche seit ihrer Entstehung verschiedene Wandlungen erfahren hat, wird von F. H. CONSTABLE (Istanbul) speziell vom Standpunkt der Reaktionskinetik aus dargestellt. Der Herausgeber befaßt sich zusammen mit H. NOLLER und J. BLOCK (München) mit der Kinetik der heterogenen Katalyse, und zwar mit ihren allgemeinen Erscheinungen wie mit den speziellen, nach Verbindungsklassen geordneten Anwendungen. Den umfangreichsten Teil des Werkes liefern G. NATTA (Mailand) und R. RIGAMONTI (Turin) mit dem Kapitel über Mischkontakte. Es ist wohl das erste Mal, daß dieses Gebiet so ausführlich und systematisch von kompetenter Seite behandelt wird. Neben den homogenen und heterogenen Mischkontakten sind auch die Katalysatoren auf Trägern berücksichtigt. Der gesamte Stoff des vorliegenden Bandes vermittelt jedem an der Katalyse wissenschaftlich oder technisch Interessierten ein sehr reichhaltiges und dem heutigen Stand der Forschung entsprechendes Material. *A. Bieler*

Industrial Chemicals. Von W. L. FAITH, D. B. KEYES und R. L. CLARK. 2. Auflage. X + 844 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 16.–. – Seit 1950 hat sich die Produktion der wichtigsten Chemikalien beträchtlich erhöht oder gar vervielfacht, und es ist zudem die industrielle Produktion vieler neuer Stoffe aufgenommen worden. Eine dieser Entwicklung Rechnung tragende neue Auflage des vorliegenden Nachschlagewerkes war daher wieder fällig. Zu den ursprünglich 106 sind darin 35 neue Produkte aufgenommen worden, von denen das Polyäthylen, die Diisocyanate und verschiedene Erzeugnisse der Petrochemie erwähnt seien. Für jedes Produkt sind die wichtigsten technischen und wirtschaftlichen Angaben zu finden. Von den ersteren sind besonders die anschaulichen Fließbilder mit den Verfahrensbeschreibungen hervorzuheben, fernen der Materialaufwand und die Eigenschaften. Dem kaufmännisch tätigen Chemiker bieten die Diagramme über die Entwicklung der Produktion von 1935 bis 1955 und der Preise von 1936 bis 1956 eine wertvolle Übersicht, wenn sie sich auch auf amerikanische Verhältnisse beziehen. Weitere Angaben betreffen die wirtschaftlichen Aussichten der einzelnen Produkte und ihre bedeutendsten Produzenten. *A. Bieler*

The Chemistry of the Steroids. Von W. KLYNE. 216 Seiten. Methuen, London / John Wiley & Sons, New York 1957. Gebunden 18 s. – In der Reihe der Monographien über biochemische Themata des Verlages Methuen legt uns W. KLYNE ein ganz ausgezeichnetes, lebendig und von bestechender Klarheit geschriebenes Bändchen über die

Chemie der Steroide vor. Das Buch erhebt keinen Anspruch auf kompendienartige Vollständigkeit, da es sich vor allem an den Biologen, Mediziner und den Chemiker, der mit diesem Spezialgebiet der organischen Chemie nicht vertraut ist, wendet. Aber auch der Fachmann wird aus der Lektüre, die ein reiner Genuß ist, reichen Gewinn ziehen können, da die vielen einzelnen Forschungsergebnisse zusammenhängend dargestellt sind. Die Betonung der grundlegenden Zusammenhänge, wie Stereochemie (Konstellationsanalyse), die allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften der funktionellen Gruppen, die KLYNE mit Recht als eigentliche «Grammatik» bezeichnet, verleihen dem Werk seinen überzeugenden Charakter. Gerade wegen des relativ starren Charakters des Cyclopentanoperhydrophenanthren-Gerüsts stellen die Steroide vielfach günstigere Objekte für das Studium von allgemeinen Reaktionsmechanismen und stereochemischen Problemen als die flexibleren monozyklischen Hexanderivate dar. Mit diesen allgemeinen Fragen befassen sich die ersten Kapitel, die etwa die Hälfte des Buches ausmachen. Der Autor setzt sich auch eingehend mit der Nomenklatur auseinander und schlägt verschiedene Neuerungen vor, die vor allem unklare Präfixe wie «allo», «iso», «neo» usw. zum Verschwinden bringen sollen. So wird man seinem Vorschlag, die Konfiguration des C-Atoms Nr. 5 *immer* zu bezeichnen (z. B. 5α-Pregnan statt Allo-Pregnan und 5β-Pregnan statt Pregnan ohne Bedenken folgen können. Die Zahl der benannten Grundsubstanzen kann dadurch reduziert werden. So treten 5α-Androstan an die Stelle von Androstan und 5β-Androstan an diejenige von Ätiocholan oder Testan. In einer formellen Nomenklatur soll das Symbol «Δ» als Bezeichnung einer olefinischen Doppelbindung keinen Platz mehr finden. Diese auf den englischen Sprachgebrauch zugeschnittenen Anregungen lassen sich glatt ins Deutsche übertragen. – Der zweite Teil von KLYNES Buch ist der Besprechung der natürlich vorkommenden Steroide gewidmet. Auch hier beschränkt sich der Autor auf die Grundtatsachen. Für Einzelheiten wird auf das Literaturverzeichnis verwiesen, das die wichtigsten Übersichtsartikel über das betreffende Gebiet enthält. Im letzten Kapitel geht KLYNE noch auf die chemischen und physikalischen Trennungs- und Bestimmungsmethoden ein. Zahlreiche Formelschemata und reichhaltige Tabellen illustrieren den Text. Das Büchlein, das auch erstaunlich billig ist, kann wärmstens empfohlen werden. *Ch. Tamm*

Uber den Aufbau der Zinksulfid-Luminophore. Monographien zur *Angewandten Chemie* und *Chemie-Ingenieur-Technik*, Nr. 72. Von N. RIEHL und H. ORTMANN. 58 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Geheftet DM 9.80. – Die Leuchtphänomene im Zinksulfid beruhen auf besonderen Fehlstellen im Kristall, die in der Regel in einer Konzentration von etwa 1:10000 vorhanden sind. Deshalb kann eine Modifikation der Lumineszenz eintreten durch Verunreinigungen in Mengen, die atommäßig der Anzahl solcher Leuchtzentren vergleichbar sind. Jede sinnvolle Spekulation über die Natur dieser Zentren setzt also unter Umständen präparatives Experimentieren mit einer Genauigkeit von etwa 1:10000 voraus. – Die vorliegende Monographie beschreibt eine Reihe solcher präparativer Experimente, die an Vielfalt und Gründlichkeit nichts zu wünschen übrig lassen. Es werden daraus Schlüsse über den Aufbau der Leuchtzentren gezogen und Modelle vorgeschlagen. Die Ergebnisse anderer Autoren werden berücksichtigt und diskutiert. Besonders interessant sind die Erkenntnisse über die Rollen der beim Glühprozeß verwendeten chloridischen Schmelzmittelzusätze und des Sauerstoffes. Sie bewirken eine Entschwefelung des ZnS-Kristalls. Die Schwefelfehlstellen sind, wie schöne Diffusionsexperimente weiter zeigen, selbst nicht leuchtfähig, aber können es werden durch den Einbau gewisser weiterer Atome, wie Kupfer und Silber. Neben den für das Leuchtphänomen im Zinksulfid an sich interessanten Erkenntnissen bietet das Bändchen dank der ausführlichen Beschreibung der experimentellen Voraussetzungen auch dem Praktiker viel Nützliches. *O. Thüler*

Corrigendum: Bei der Besprechung des Werkes *Methoden zur Bestimmung pflanzlicher Wuchsstoffe* von H. LINSER und O. KIERMAYER (*Chimia 12* [1958] 99) hat sich ein Fehler eingeschlichen, indem der Name des Verfassers Kiermayer nicht richtig wiedergegeben wurde. *E.C. Grob*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Chemie des Ingenieurs. Grundlagen zur Anwendung in der Technik. Von E. BRANDENBERGER. VIII + 267 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 24.–.

2nd International Congress of Surface Activity 1957. I: *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface.* IX + 521 Seiten. Gebunden 90s. – II: *Solid/Gas Interface.* VIII + 348 Seiten. Gebunden 75s. – III: *Electrical Phenomena and Solid/Liquid Interface.* X + 621 Seiten. Gebunden 100s. – IV: *Solid/Liquid Interface (Washings, etc.) and Cell/Water Interface.* VIII + 352 Seiten. Gebunden 75s. Butterworths Scientific Publications, London 1957.

Temperatur- und Spannungsverteilung in ausgemauerten zylindrischen Reaktionsgefäßen. Anheiz- und Abkühlvorgänge. Von R. NEUBAUER. IV + 110 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 16.50.

Papierchromatographie. Von F. CRAMER. 4., stark erweitere Auflage. 215 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Gebunden DM 21.–.

Molekülbau. Theoretische Grundlagen und Methoden der Strukturermittlung. Sammlung Göschen, Band 786. Von W. SCHULZE. 123 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1958. Geheftet DM 2.40.

The Harvey Lectures, Series 52. Herausgegeben von The Harvey Society of New York. XVI + 312 Seiten. Academic Press, New York 1958. Gebunden $ 7.50.

A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis. Von R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG. 2. Auflage. XII + 710 Seiten. Academic Press, New York 1958. Gebunden $ 12.80.

Die Methoden der Mikromaßanalyse. Von J. MIKA. 2., umgearbeitete Auflage. «Die Chemische Analyse», Band 42. XV + 375 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1958. Gebunden DM 66.–.

Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rheinwassers, Nr. 2, Juni 1954–1956. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung. 32 Seiten und Tabellen und Figuren. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1957. Geheftet Fr. 10.90.

Protoplasmatologia. Handbuch der Protoplasmaforschung, Band X. Von M. ERRERA. Herausgegeben von L. V. HEILBRUNN und F. WEBER. IV + 241 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1957. Geheftet Fr. 72.70, Subskriptionspreis Fr. 58.40.

Les engrais, Production, Consommation, Prix et Commerce, en Europe. 7e étude 1955–1958. Herausgegeben von der OECE. 83 Seiten. OECE, Paris 1958.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 60: *Kupfer*, Teil B, Lieferung 1: Verbindungen bis Kupfertellurate. Herausgegeben vom Gmelin-Institut in Frankfurt am Main. XXVII + 624 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Geheftet DM 349.–.

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Ergänzungswerk, 12. Band: *Morphin und morphinähnlich wirkende Verbindungen.* Von O. SCHAUMANN, Herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. VIII + 367 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Geheftet DM 72.–.

Progress in Stereochemistry, Vol. 2. Herausgegeben von W. KLYNE und P. B. D. DE LA MARE. VIII + 323 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 50s.

Crystal Structures: Loose Leaves With Binders. Supplement III: Chapters I–VIII. Von R. W. G. WYCKOFF. Interscience Publishers, New York/London 1958. Ungeheftet $ 20.00.

Trace Analysis. Von J. H. YOE und H. J. KOCH jr. XIV + 672 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1957. Gebunden $ 12.00.

Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis. Herausgegeben von H. MAYER-KAUPP. Band I: *Chemische Spektralanalyse.* Von W. ROLLWAGEN. 5., neu bearbeitete Auflage. VIII + 162 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Geheftet DM 26.–.

Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique. Herausgegeben von J. A. GAUTIER. 5. Serie. 162 Seiten. Masson & Cie, Paris 1957. Geheftet fFr. 2500.–.

Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe. Von F. RITTER. 4. Auflage. IV + 290 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1958. Gebunden Fr. 50.20.

Bakteriochemie. Von E. M. GUBARJEW. VII + 218 Seiten. VEB Verlag Gustav Fischer, Jena 1958. Gebunden DM 25.80.

Static Electrification. Von L. B. LOEB. XII + 240 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 48.–.

Methyl Glucoside. Von G. N. BOLLENBACK. 183 Seiten. Academic Press, New York 1958. Gebunden $ 5.50.

Leitfaden für Radioaktivität und Strahlenschutz. Von N. G. GUSSEW. 138 Seiten. VEB Verlag Technik 1957. Gebunden DM 14.–.

Plant Design and Economics for Chemical Engineers. Von M. S. PETERS. XI + 511 Seiten. McGraw-Hill, New York/Toronto/London. Gebunden 85/6 d.

Einführung in die Vektorrechnung. Von H. SIRK. X + 124 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1958. Gebunden DM 16.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export: Die schweizerische chemische Industrie hatte im Februar 1958, verglichen mit Februar des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppe	Februar 1958	Februar 1957	Januar bis Februar (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	48 422	49 490	101 294	99 070
b) Chemikalien*	14 050	14 561	28 441	30 438
c) Farbwaren	23 050	27 943	41 592	52 706
d) Fette, Öle usw.**	2 254	2 523	4 716	5 182
Total	87 776	94 517	176 043	187 396

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, für den Monat Februar 1958, verglichen mit Februar des Vorjahres, sowie kumulativ für Januar und Februar 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Kategorien	Februar 1958	Februar 1957	Januar bis Februar (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Maschinen	113 264	122 971	232 544	232 749
Fahrzeuge	8 821	7 487	16 351	13 162
b) Uhren	78 758	94 422	147 413	169 039
Instrumente und Apparate	39 078	38 269	75 995	73 632
c) Chemische Erzeugnisse	87 776	94 517	176 043	187 396
d) Textilien	87 710	89 256	164 446	168 091
e) Erzeugnisse diverser Industrien	99 038	100 904	190 041	191 832
Total	514 445	547 826	1 002 833	1 035 901

Import: Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat Februar 1958, verglichen mit Februar 1957, auf:

Warengruppe	Februar 1958	Februar 1957
	Importwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	10 839	11 819
b) Chemikalien*	25 101	28 535
c) Farbwaren	4 035	5 348
d) Fette, Öle usw.**	6 010	11 008
Total	45 985	56 710

Frankreich: Über das im vergangenen Sommer eingeführte Importregime wurde in der November-Nummer berichtet. Die Aufhebung der Liberalisierung und die dadurch bedingte Notwendigkeit, zum System der Einfuhrlizenzen zurückzukehren, sowie die Rücksichtnahme auf die verfügbaren Devisenbestände hatten erhebliche Verzögerungen zur Folge, die sich zum Teil bis in das laufende Jahr auswirkten. Dagegen haben die Verhältnisse auf dem bilateral kontingentierten Sektor seit dem vergangenen Herbst eine Verbesserung erfahren.

Die französischen Einfuhrdispositionen für das erste Halbjahr 1958 stellen im wesentlichen eine Weiterführung des Programms für das zweite Semester 1957 dar. Dabei sollen, um Stauungen zu vermeiden, die Kontingentsbeträge für den ehemals freien Sektor in drei Etappen freigegeben werden, und es ist auch eine bessere Berücksichtigung der saisonalen Bedürfnisse in Aussicht genommen. Ferner erfahren, vom Zeitpunkt der französischen Abwertung an, die in französischer Währung ausgedrückten Kontingente eine entsprechende Erhöhung. Die bilateralen Kontingente werden unverändert weitergeführt.

Man muß sich bei Betrachtung der ganzen, für den schweizerischen Exporteur recht schwierigen Situation der Tatsache bewußt bleiben, daß das Einfuhrprogramm ohne die tatkräftige auswärtige Kredithilfe, welche Frankreich im Gesamtumfang von 655 Millionen Dollar gewährt worden ist, noch wesentlich ungünstiger hätte ausfallen müssen.

Tschechoslowakei: Das mit Ende des Jahres 1957 zu Ende gegangene Abkommen über den Warenverkehr ist durch Notenaustausch am 19. Februar 1958 für eine weitere einjährige Vertragsperiode vom 1. Januar bis 31. Dezember 1958 verlängert worden. Die bisherigen Warenlisten für die Ein- und Ausfuhr werden unverändert übernommen und weitergeführt.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf:

323614 (P 51,52). Préparation de résines à groupes ester. On chauffe des composés fusibles et solubles dans les solvants organiques, renfermant au moins deux anneaux oxacyclobutane dans leur molécule, avec des composés renfermant au moins deux groupes carboxyle. Particulièrement indiquées comme adhésifs.

Röhm & Haas GmbH, Darmstadt:

323615 (P 51,52). Préparation de polymérisats contenant de l'acrylonitrile. On ajoute avant, pendant ou après la polymérisation jusqu'à 5% en poids d'acide maléique ou d'un dérivé fonctionnel de celui-ci. Propriétés améliorées, notamment en ce qui concerne la couleur.

323923 (P 52). Préparation de polymérisats de l'acide acrylique ou méthacrylique solubles dans l'eau. On effectue la polymérisation en présence de sels de l'acide persulfurique, en qualité d'accélérateurs et, simultanément, d'introducteurs de groupes SO_3H dans le polymère.

326521 (P 51). Corps flexible, auto-porteur, utilisable comme membrane semi-perméable entre deux solutions d'électrolytes. Il comprend des particules (traversant un tamis à maille de 0,3 mm) d'une résine échangeuse anionique insoluble et infusible, dispersées dans un liant souple et résistant formé d'un polymère d'une substance oléfinique.

Kunstzijdespinnerij Nyma, Nimègue:

323616 (P 52). Préparation de polymères de l'acrylonitrile à poids moléculaire homogène, en milieu aqueux, en présence d'un oxydant comme catalyseur et de SO_2 comme activateur. La proportion mo-

laire de SO_2 est plus grande que celle de l'oxydant et la quantité en poids de SO_2 est plus grande que 1,5% du poids du ou des monomères.

Prof. Dr. phil. Heinrich Carlsohn, Wuppertal:

323920 (P 51). Préparation de polymères mixtes. Des copolymères sont soumis à une copolymérisation ultérieure avec des composés aromatiques vinyliques qui ne sont pas eux-mêmes des copolymères. Laques.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

323921 (53). Emulsion aqueuse liante stable du type «huile dans eau». Elle renferme dans une phase dispersée un caoutchouc naturel ou synthétique, dans une autre phase dispersée un aminoplaste modifié par un alcool, la phase aqueuse de dispersion contenant en dissolution de la caséine acide.

323922 (P 52). Préparation d'un matériel résineux durci. On fait réagir sous l'action de la chaleur : un composé renfermant plus d'un groupe époxy, un composé renfermant au moins une liaison éthylénique copolymérisable et au moins un groupe carboxyle, et un composé présentant au moins une liaison éthylénique copolymérisable et des groupes aptes à réagir avec les groupes époxy. Très bonnes propriétés mécaniques.

324444 (53). Préparation de polymérisats. On soumet à polymérisation un éther vinylique renfermant au moins un atome d'ammonium quaternaire, lié par aucune de ses valences à un hétéroatome par un groupe méthylène. Utilisation générale.

324686 (P 53). Préparation d'éthers glycidyliques de phénols. On fait réagir un phénol exempt de substituants réagissant avec les groupes époxydes et présentant un hydrogène actif directement lié à un noyau benzénique, avec un composé aromatique polymérisable, possédant un groupe vinylique directement lié à un noyau benzénique, et fait agir sur le produit obtenu de l'épichlorhydrine ou de la dichlorhydrine de glycérine. Résistance aux températures élevées, à l'eau.

324689 (52). Préparation de dérivés durcissables, possédant des restes à haut poids moléculaire, de produits de condensation de formaldéhyde et d'amino-1,3,5-triazines. Produits auxiliaires pour les industries textiles, du cuir et du papier.

326570 (53). Préparation de composés d'ammonium quaternaire polymérisables ou copolymérisables. On traite des esters ou des amides N-substitués d'acides polymérisables, qui présentent dans le reste alcool ou phénol ou dans le groupe amido substitué au moins un atome d'azote tertiaire, avec un agent de quaternisation tel que, dans le reste qui vient se fixer à l'azote pendant la quaternisation, se trouve un groupement apte à la réticulation.

326971 (53). Polymérisats acryliques. On polymérise un ester acrylique, seul ou en mélange, dans un solvant aliphatique miscible à l'eau en toutes proportions, et transforme le polymère obtenu, insoluble dans l'eau, en un sel par saponification d'une partie des groupes ester. Utilisables notamment dans la préparation des fixatifs pour cheveux.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Wuppertal:

323924 (P 52). Polymérisation d'acrylonitrile seul ou en mélange. La polymérisation est conduite en présence de percomposés et de sulfites à un *p*H de 3,5 à 4,5 et à une température de 35 à 45° et la réaction est achevée sous introduction de SO_2, à un *p*H d'environ 1 et à une température de 65 à 80°. Produit exempt de composants à faible poids moléculaire.

324688 (P 53). Préparation de produits de condensation. On traite l'amide de l'acide méthylène-bis-chlorpropionique avec une solution de bicarbonate, additionne la solution, débarrassée des sels inorganiques, d'un solvant organique inerte et poursuit la réaction sous chauffage. Films, bandes résistant aux acides et alcalis.

Wacker-Chemie GmbH, Munich:

323925 (P 53). Préparation d'un produit de réaction liquide d'esters vinyliques et d'aldéhydes. On chauffe 1 partie d'ester et 2 à 9 parties d'aldéhyde en présence d'un peroxyde, élimine l'aldéhyde en excès et sépare le produit en une fraction volatile et une fraction non volatile. La fraction non volatile est un bon plastifiant des matières plastiques.

Peterlite Products, Londres:

323926 (54). Fabrication d'une masse susceptible d'être moulée. On polymérise partiellement un mélange de matières polymérisables dont l'une, polymérisée seule, donnerait une résine thermoplastique et l'autre, polymérisée seule, donnerait une résine thermodurcissable. Verres de lunettes, parties transparentes externes des avions.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

324203 (54). Agent pour faciliter le démoulage d'articles en caoutchouc et matières plastiques. Il est constitué par un mélange d'un polysiloxane huileux et d'un ester tel qu'obtenu par réaction entre l'oxyéthanesulfonate de sodium et le chlorure d'un acide gras supérieur.

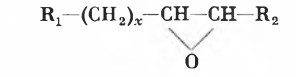
326178 (P 53). Procédé pour favoriser l'adhérence des matières mousseuses dures à base de polyuréthanes sur des couches de tout genre. Avant le dépôt de la masse de mousse, les couches sont traitées avec un accélérateur du processus de moussage.

326520 (P 52). Préparation d'une résine utilisable comme échangeur d'ions. Un éther aromatique halogéno-substitué, présentant un hydrogène actif lié à un carbone d'un noyau, est condensé d'une part avec une mono- ou polyamine et, d'autre part, polycondensé avec une monoaldéhyde aliphatique.

326972 (P 52). Polymérisation en masse, en solution ou en perles de composés mono- et divinyliques. On ajoute avant la polymérisation des sels d'acides sulfiniques organiques, dont les acides sont libérés par des acides présents dans le milieu réactionnel.

Rütgerswerke, Frankfurt am Main:

324684 (P 52). Mélange stable contenant un aminoplaste durcissable et un stabilisateur de formule:



où R_1 est un reste organique, R_2 est de l'hydrogène ou reste organique et x est un nombre compris entre 1 et 10. Stabilité prolongée.

Süd-West-Chemie, Neu-Ulm:

324685 (53). Préparation d'un matériel à presser. Des filaments, filés, mèches... séparés, sont déplacés de façon continue et parallèlement et recouverts de résine synthétique puis tronçonnés.

Holzwerke H. Wilhelmi OHG, Dorlar:

324687 (P 53). Préparation de profilés. Des particules de bois sont mélangées avec plus de 50% de résines thermoplastiques, plastifiants, gelifiants, lubrifiants et agents fixant les acides, ces produits étant utilisés à l'état pulvérulent et le mélange est pressé à 150 à 210°.

Spumalit-Anstalt, Vaduz:

325087 (53). Préparation continue d'aminoplastes. On opère dans des conditions de pressions, de températures et d'appareillage déterminées.

Farbwerke Hoechst, Frankfurt am Main:

325467 (P 52). Utilisation du 1,1,2,2-tétrafluor-3,3,4,4-tétrachlorcyclobutane comme solvant pour les polytrifluorchloréthylènes.

Imperial Chemical Industries, Londres:

325468 (P 53,54). Fabrication de hauts polyesters de l'acide téréphtalique et de polyméthylène-glycols, par polycondensation de di-(polyméthylène-glycol)-esters de l'acide téréphtalique. On utilise comme catalyseur un composé d'antimoine soluble dans le mélange réactionnel.

326176 (P 53,54). Même objet que le brevet précédent. On utilise comme catalyseur un acétate de manganèse.

326177 (P 53,54). Même objet que le brevet précédent. On utilise comme catalyseur un aluminate soluble dans le mélange réactionnel.

Courtaulds, Londres:

325469 (P 53). Préparation de copolymères de l'acrylonitrile se teignant mieux que le polyacrylonitrile. On copolymérise de l'acrylonitrile et un ester de formule: $CH_2{=}C(R){-}R'{-}O{-}SO_2{-}R^2$, où R est de l'hydrogène ou un groupe méthyle, R est un reste bivalent d'hydrocarbure et R^2 est un reste aryle et on fait réagir le copolymère obtenu, contenant au moins 85% (mol.) d'acrylonitrile, avec de l'ammoniaque ou une amine.

Plasik AG Aarau, Aarau:

325846 (53). Masse isolante pour revêtement de sols, isolation électrique et acoustique. Elle contient de l'acétate polyvinylique, de la silice colloïdale et une charge.

Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken, Weil am Rhein:

325847 (54). Matériau usinable ou déformable thermoplastiquement. Il contient du ciment, de l'acétate polyvinylique et une matière fibreuse en proportions déterminées.

Lonza Elektrizitätswerke, Bâle:

326175 (54). Procédé pour la transformation de chlorure de polyvinyle obtenu par polymérisation en suspension, en masses renfermant une charge et gélifiées à chaud, masses qui sont de couleur claire et stables à la lumière. On ajoute une substance s'opposant à l'apparition d'une coloration.

Raymond Biazotti, Paris:

326568 (P 53). Fabrication de corps moulés poreux en matière plastique par moulage sous pression et à la chaleur et élimination d'une charge soluble. On utilise une poudre à mouler obtenue en recouvrant les grains d'une charge cristallisée soluble d'une couche mince et uniforme de matière plastique.

The Chemstrand Corporation, Decatur:

326569 (P 51). Fabrication d'un polymère apte à former des fibres. On copolymérise de l'acrylonitrile avec du nicotinate d'allyle, le copolymère contenant au moins 80% d'acrylonitrile et au moins 1% de nicotinate.

Chimie minérale

Société d'Electro-Chimie, Paris:

323310 (P 54). Préparation du chlorate de potassium par double décomposition entre le chlorure de potassium et le chlorate de sodium. On prépare, par double décomposition, une solution saturée en chlorate de potassium et chlorure de sodium, refroidit sans précipiter le chlorure, après addition d'eau, sépare le chlorate précipité, réchauffe, rajoute du chlorate de sodium et du chlorure de potassium, évapore de l'eau pour précipiter du chlorure de sodium et répète le processus.

Chemical Construction Corporation, New York:

323311 (P 52). Traitement de mélanges gazeux contenant de l'ammoniac et de l'anhydride carbonique, pour en séparer ces deux corps. On opère par lavage à l'aide d'une solution aqueuse d'une base faible susceptible de combinaison réversible avec l'anhydride carbonique, et chauffage ménagé de la solution enrichie.

Société de Saint-Gobain, Paris:

324179 (P 53). Stabilisation de l'anhydride sulfurique liquide par incorporation d'un composé organo-silicique en quantité inférieure à 2%.

International Minerals & Chemical Corporation, Chicago:

324180 (P 53). Préparation d'ammoniac et d'oxyde de soufre. On chauffe un mélange de sulfate ou bisulfate d'ammonium avec un oxyde métallique, pour libérer l'ammoniac et décompose par la chaleur le sulfate formé en oxyde métallique et oxyde de soufre.

Merck & Co., Rahway:

324181 (P 53). Préparation d'oxyde de zinc brun-rouge, très fin. On chauffe à 100 à 400° un carbonate de formule: $ZnCO_3 \cdot NH_3$.

Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle:

325452 (54). Chloration continue sélective d'oxyde de titane et d'oxyde de fer contenus dans un matériel brut, à l'aide d'un mélange gazeux de monoxyde de carbone et de chlore. On opère sur des couches du matériel maintenues en turbulence par le mélange chlorant, à 800 à 950°.

The Carborundum Company, Niagara Falls:

326155 (52). Préparation de nitrure de silicium de formule Si_3N_4. On forme un corps avec de la poudre de silicium, chauffe ce corps dans une atmosphère d'azote, non oxydante, assez haut pour transformer le silicium en nitrure et pour souder les particules de celui-ci. Haute résistance électrique, résistance élevée à la chaleur et aux agents chimiques.

N. V. De Bataafsche Petroleum, La Haye:

326522 (P 53). Fabrication de peroxyde d'hydrogène à partir du mélange brut résultant de l'oxydation partielle d'un alcool inférieur. On soumet ce mélange à deux traitements par la chaleur dans des conditions particulières.

Instituto Nacional de Industria, Madrid:

326523 (P 53). Traitement continu de pyrites comprenant un chauffage de la pyrite pour en extraire le soufre labile puis le grillage de celle-ci. On préchauffe la pyrite avec les gaz provenant de la dissociation du soufre labile, on soumet la pyrite préchauffée à l'action des gaz chauds en provenance de l'étape suivante pour en dissocier le soufre labile et on grille le sulfure de fer résiduel à l'aide de gaz comburant préchauffé par échange de chaleur avec les cendres résiduelles.

Francisco Salsas-Serra, Paris:

326524 (P 54). Fabrication d'acide sulfurique par mise en contact avec du SO_2 d'acide sulfurique contenant des produits nitreux pulvérisé en fin brouillard à la partie supérieure vide d'une tour de réaction. Le film acide coulant le long des parois de la tour est uniquement produit par condensation du microbrouillard, la tour est en acier ordinaire non protégé et l'acide pulvérisé contient 7,3 à 9,9% de N_2O_3.

Toyo Koatsu Industries, Tokyo:

326525 (P 50). Récupération de l'excédent d'ammoniaque dans la synthèse de l'urée. Le produit de réaction est dirigé dans un séparateur sous moyenne pression pour libérer une partie importante de l'excédent d'ammoniaque utilisé et cette partie libérée, souillée de dioxyde de carbone, est conduite dans de l'eau pour l'épurer.

Solvay & Cie, Bruxelles:

326526 (P 53). Décomposition d'amalgames de métaux alcalins dans des piles en court-circuit où ces amalgames, constituant l'anode, sont mis en contact avec des cathodes. On soumet les cathodes à des déplacements alternatifs rapides sous l'impulsion de vibrateurs électromagnétiques. On évite les amas d'amalgame épais.

Traitement des cuirs et peaux

Farbenfabrik Bayer, Leverkusen:

323613 (P 52). Post-tannage. On traite le cuir avec des sels de produits de condensation de sulfones de phénols monovalents, d'amines primaires ou secondaires non aromatiques et de formaldéhyde.

Böhme Fettchemie GmbH, Dusseldorf:

325086 (P 53). Tannage et nourrissage. On emploie des émulsions aqueuses contenant des substances à action nourrissante, des matières tannantes minérales et des dérivés solubles dans l'eau d'oxydes de polyalcoylène, d'un type déterminé.

325845 (P 53). Nourrissage de cuirs et peaux tannés au chrome. On emploie au cours du nourrissage simultanément des agents de masquage.

M. Marmier

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

(R) *Cibanongrün F6G Mikroteig*, ein Originalprodukt der CIBA, gibt auf nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen gelbstichige, satte, allwetterechte Gründrucke von sehr guter Lichtechtheit und vorzüglichen Allgemeinechtheiten. Die Infrarotremission ist sehr ähnlich wie diejenige von Blattgrün, daher ist der Farbstoff vorzüglich geeignet zur Herstellung von grünen Tarnnuancen. Cibanongrün F6G Mikroteig wird für Artikel mit höchsten Echtheitsansprüchen, wie Allwetter- und Dekorationsstoffe, Waschartikel sowie für den Tarndruck empfohlen.

(R) *Cibaneutrenschwarz FRA*, ein Originalprodukt der CIBA, stellt ein stabilisiertes Azofarbstoffpräparat dar und ist die erste Schwarzmarke des Cibaneutrensortimentes. Der Farbstoff gibt im Druck ein farbkräftiges, gut deckendes, am künstlichen Licht nicht umschlagendes Schwarz von vorzüglicher Lichtechtheit, sehr guter Waschechtheit und guter bis sehr guter Schweiß- und Chlorechtheit. Der Farbstoff reißt die Druckwalzen nicht an und läßt sich mit praktisch gleicher Ausbeute durch kurzes, neutrales Dämpfen oder durch Thermofixierung oder durch saures Dämpfen entwickeln und ist auch nach dem Nassentwicklungsverfahren anwendbar. Cibaneutrenschwarz FRA wird empfohlen für Konturen- und Deckerdruck auf nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen, allein oder in Kombination mit anderen Cibaneutrenfarbstoffen sowie mit (R)Cibanogen-, (R)Ciba-, (R)Cibanon-, (R)Cibantin-, (R)Cibacron-, (R)Coprantin- und (R)Oremasin-Farbstoffen.

Retarder A Ciba, ein Originalprodukt der CIBA, dient beim Färben von Polyacrylnitrilfaserstoffen als Egalisiermittel für kationaktive Farbstoffe. Er verlangsamt die Farbstoffaufnahme im kritischen Temperaturbereich und gewährleistet dadurch einen egalen Ausfall der Färbepartie.

(R) = Registrierte Marke

CHIMIA

Volumen 12 Fasc. 5 1958 Pag. 131–158

Thermodynamischer Nutzeffekt von Präzisions-Destillationskolonnen

Von W. KUHN, A. NARTEN und E. PETERLI

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

Untersuchungen über die Vorgänge, welche sich bei Stofftrennungen in Destillationskolonnen abspielen, haben gezeigt, daß für diese Trennungen bestimmte Gesetze und Beschränkungen gültig sind. Es ist auf Grund solcher Erkenntnisse beispielsweise die Aussage möglich, ob eine vorgegebene Destillationskolonne hinsichtlich Trenngüte, Erzeugnismenge und Energieverbrauch *ideal* arbeitet oder ob Verbesserungen noch zu erzielen wären. Im Rahmen solcher Untersuchungen wurden kürzlich Überlegungen über den thermodynamischen Nutzeffekt, welcher mit ideal arbeitenden Destillationskolonnen erreicht werden kann oder könnte, angestellt[1]. Die wesentlichen dabei erhaltenen Ergebnisse sollen im Nachstehenden beschrieben und etwas erweitert werden.

1. Herstellung eines Gramm-Moleküls Endprodukt der Konzentration γ_e aus einer vorgegebenen sehr großen Menge von Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0

Es sei ein ideales athermisches binäres Gemisch vorgegeben, in welchem die erste (leichtflüchtige) Komponente in der relativen Konzentration (Molenbruch) γ_0 vorhanden ist. Die Siedepunktsdifferenz der Komponenten bei der betrachteten Temperatur T und dem entsprechenden Dampfdruck, welcher vom Atmosphärendruck verschieden sein kann, sei gleich ΔT, der Dampfdruck der reinen ersten und der reinen zweiten Komponente bei dieser Temperatur gleich p_l bzw. p_s. Der für eine teilweise oder vollständige Trennung des Gemisches durch Destillation maßgebende Trennparameter ist dann definiert als

$$\delta = \ln \frac{p_l}{p_s} \simeq \frac{\Lambda}{RT^2} \Delta T, \qquad (1)$$

wobei R die universelle Gaskonstante und Λ die für die beiden Gemischkomponenten nahezu übereinstimmende molekulare Verdampfungswärme bei der Temperatur T bedeutet.

Die reversible Arbeit A_{rev} bzw. die freie Energie F, welche wir unter Anwendung einer idealen, isotherm und reversibel arbeitenden Vorrichtung aufwenden müssen, um aus einer großen Menge des flüssigen Ausgangsproduktes ein Mol flüssiges Endprodukt, welches die leichtflüchtige Komponente in der Konzentration γ_e enthalten soll, darzustellen, ist, wie eine elementare Rechnung zeigt, unabhängig von der Größe des Trennparameters δ gleich

$$A_{rev} = RT \left[\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1-\gamma_e) \ln \frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0}\right]. \qquad (2)$$

Herstellung von einem Mol Endprodukt der Konzentration γ_e aus einer großen Menge Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0

Nach dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie wird die mechanische Energie A, welche für die genannte Zustandsänderung, also für die Herstellung eines Mols Endproduktes der Konzentration γ_e *tatsächlich* aufgewendet wird, niemals kleiner, im Idealfalle gleich A_{rev}. Im praktischen Falle ist A stets größer als A_{rev}. Der Quotient

$$\eta = \frac{A_{rev}}{A} \qquad (3)$$

kann als der *thermodynamische Nutzeffekt* einer mit einer Fraktionier-Vorrichtung praktisch durchgeführten Trennung bezeichnet werden. η ist stets kleiner als, höchstens aber gleich 1.

Nun gehört zu den allgemeinen Bedingungen, denen der Betrieb jeder, auch der vollkommensten Fraktioniervorrichtung unterworfen ist, die Existenz eines *minimalen Rücklaufverhältnisses* H. Quantitativ für den Fall kleiner Werte von δ formuliert, lautet diese Bedingung, daß die Anzahl der am obern Ende der Kolonne *zum Rücklauf zu bringenden* Gramm-Moleküle geteilt durch die Anzahl der dort [als Erzeugnis in der Konzentration γ_e] *entnommenen* Gramm-Moleküle mindestens gleich sein muß.

$$H = \frac{1}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1-\gamma_0)}. \qquad (4)$$

Da für jedes Gramm-Molekül, welches am obern Ende der Kolonne zum Rücklauf gebracht wird, die Verdampfungswärme Λ in der Blase aufgewendet werden muß, ergibt sich damit für die mechanische Energie A', welche bei Verwendung einer Fraktionierkolonne ohne Wärmepumpe, etwa in Form von elektrischer Energie, für die Herstellung von einem Mol Erzeugnis, eingesetzt werden muß:

$$A' = \Lambda \cdot H = \frac{\Lambda}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1-\gamma_0)}. \qquad (5)$$

Der Nutzeffekt einer solchen Destillation ergibt sich als Quotient von (2) und (5)

[1] W. KUHN, A. NARTEN und E. PETERLI, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 1066.

$$\eta' = \frac{RT\left[\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1-\gamma_e)\ln\frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0}\right]}{\Lambda(\gamma_e-\gamma_0)}\gamma_0(1-\gamma_0)\,\delta. \qquad (6)$$

Destillation mit Hilfe von Fraktioniersäule, ohne Wärmepumpe

Bei Anwendung einer Wärmepumpe muß für die Herstellung eines Gramm-Moleküls Endprodukt der Konzentration γ_e an Stelle der Energie (5) nur die mechanische Energie

$$A = \Lambda \cdot H\,\frac{dT}{T} = \frac{\Lambda}{\delta}\,\frac{\gamma_e-\gamma_0}{\gamma_0(1-\gamma_0)}\,\frac{dT}{T} \qquad (7)$$

aufgewendet werden, wenn dT die Temperaturdifferenz bedeutet zwischen der Blase B, in welcher die Verdampfung stattfindet, und der am obern Ende der Kolonne vorhandenen Kühlstelle K, an welcher die Rücklauferzeugung stattfindet (Abb. 1).

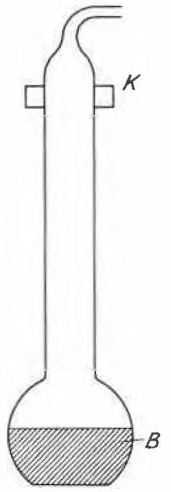


Abb. 1. Destillationsvorrichtung (schematisch) mit Blase B, Fraktionieraufsatz und Kühlstelle K (die letztere zur Rücklauferzeugung)

Der Ausdruck (7) ist die mechanische Energie, welche aufgewendet (und in Wärme verwandelt) werden muß, um die Energiemenge $\Lambda \cdot H$, welche an der Kühlstelle K in Abb. 1 als Kondensationswärme auftritt, von der an der Stelle K vorhandenen Temperatur auf die um dT höhere Blasentemperatur zu bringen und damit für die Dampferzeugung in der Blase wieder verwendbar zu machen. Selbstverständlich ist dT durch γ_0, γ_e und die Siedepunktdifferenz ΔT der Gemischkomponenten bestimmt, wobei (nach Gleichung 1) ΔT durch den Trennparameter δ ersetzt werden kann. Indem man dT in dieser Weise berechnet und in (7) einsetzt, ergibt sich:

$$A = RT\,\frac{(\gamma_e-\gamma_0)^2}{\gamma_0(1-\gamma_0)}. \qquad (8)$$

Herstellung eines Mols Endprodukt der Konzentration γ_e aus einer großen Menge von Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 mit Hilfe einer Fraktioniersäule und bei Verwendung einer ideal arbeitenden Wärmepumpe

Es ist interessant, daß der Ausdruck (8) ähnlich wie (2) und im Gegensatz zu (5) von Λ und δ *nicht* abhängt.

Es hat dies zur Folge, daß auch der Nutzeffekt η für die Herstellung eines Mols des Endproduktes als Quotient von (2) und (8):

$$\eta = \frac{A_{rev}}{A} = \frac{\gamma_0(1-\gamma_0)}{(\gamma_e-\gamma_0)^2}\left[\gamma_e \ln\frac{\gamma_e}{\gamma_0} - (1-\gamma_e)\ln\frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0}\right] \qquad (9)$$

Herstellung eines Mols Endprodukt der Konzentration γ_e aus einer großen Menge von Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 durch Destillation in einer Kolonne bei Verwendung einer ideal arbeitenden Wärmepumpe

nur von γ_e und γ_0, jedoch *nicht* von der Größe des Trennparameters und damit *nicht* von der Differenz ΔT der Siedetemperaturen der Gemischkomponenten abhängt.

Der Ausdruck (9) gilt nicht nur für eine Rektifiziersondern auch für eine Abtriebsäule (im Falle der Abtriebsäule wäre γ_0 die relative Konzentration der leichtflüchtigen Komponenten in der am *obern* Ende der Säule in einem Behälter befindlichen Ausgangssubstanz und γ_e in dem am *untern* Ende der Säule anfallenden Endprodukt).

Für den Fall einer Rektifiziersäule ($\gamma_e > \gamma_0$) ist der Nutzeffekt η bei Benutzung einer Fraktioniersäule in Kombination mit einer ideal arbeitenden Wärmepumpe in Abb. 2 für verschiedene Werte von γ_0 je als

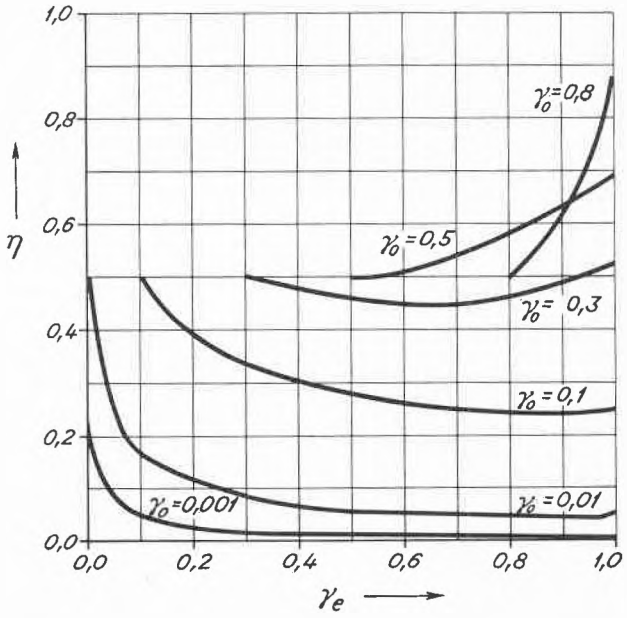


Abb. 2. Abhängigkeit des Nutzeffektes η bei der Erzeugung von Endprodukt der Konzentration γ_e aus Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 mit Hilfe einer Fraktionierkolonne und einer ideal arbeitenden Wärmepumpe. Jede einzelne Kurve gilt für einen bestimmten γ_0-Wert und gibt den Nutzeffekt η (Ordinate) als Funktion der von dem betreffenden γ_0-Wert aus erzeugten Endkonzentration γ_e

Funktion von γ_e, wiedergegeben. Dem Bilde oder auch der Beziehung (9) entnimmt man, daß der Nutzeffekt dann stets gleich 50 % ist, wenn wir, von einem beliebigen Werte von γ_0 ausgehend, ein Mol Endprodukt einer von γ_0 nur wenig verschiedenen Konzentration γ_e (etwa $\gamma_e = \gamma_0 + \varepsilon$) herstellen. Im weiteren entnehmen wir derselben Figur, daß der Nutzeffekt trotz Verwen-

dung einer ideal arbeitenden Wärmepumpe *sehr* klein wird, wenn wir, ausgehend von einer großen Menge Ausgangsprodukt mit ganz kleinem γ_0 ein Mol von reinem Endprodukt ($\gamma_e = 1$) herstellen.

Für $\gamma_0 \ll 1$, $\gamma_e = 1$ erhält man allgemein aus (9):

$$\eta = \gamma_0 \ln (1/\gamma_0) \qquad (9a)$$

und hieraus z. B. für $\gamma_0 = 10^{-4}$, $\gamma_e = 1$:

$$\eta = 0{,}92 \cdot 10^{-3}. \qquad (9b)$$

Beispiel

Sachlich ist das Auftreten eines sehr kleinen Nutzeffektes für $\gamma_0 \ll 1$; $\gamma_e = 1$ daraus verständlich, daß wir, wie man aus Gleichung (4) erkennt, in diesem Fall *ein sehr großes Rücklaufverhältnis* anwenden müssen. Letzteres bedeutet, daß wir in der Fraktioniersäule dauernd in einer großen Substanzmenge ein von γ_0 bis zu $\gamma_e = 1$ reichendes Konzentrationsgefälle längs der Säule aufrechterhalten bzw. durch Austausch zwischen aufsteigendem Dampf und abströmender Flüssigkeit immer wieder erzeugen müssen, um das Endprodukt ($\gamma_e = 1$) entnehmen zu können. Der zwischen Dampf und Flüssigkeit immerfort stattfindende, das Konzentrationsgefälle aufbauende Stoffaustausch stellt einen für die Wirkung der Fraktionierkolonne *notwendigen*, von selbst erfolgenden und daher thermodynamisch irreversiblen Vorgang dar. Es ist interessant, daß das Ausmaß dieser in einer Präzisions-Destillationskolonne erforderlichen irreversiblen Vorgänge *scharf definiert* und damit die Angabe eines grundsätzlich erreichbaren Nutzeffektes *streng* möglich ist.

2. *Nutzeffekt bei stufenweiser Darstellung des Endproduktes aus dem Ausgangsprodukt*

Es zeigt sich, daß die im Falle $\gamma_0 \ll 1$; $\gamma_e \gg \gamma_0$ gemäß Gleichung (9) und Abb. 2 auftretenden *sehr kleinen* η-Werte *in hohem Maße hinaufgesetzt werden können*, wenn die Darstellung eines Mols des Endproduktes der Konzentration γ_e aus dem Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 nicht wie in Gleichung (9) vorausgesetzt ist, in *einer* Apparatur und in *einem* Arbeitsgange, sondern *stufenweise* erfolgt.

Wenn wir, ausgehend von einer großen Menge Ausgangssubstanz z. B. der Konzentration $\gamma_0 = 10^{-4}$ ein Mol Endprodukt der Konzentration $\gamma_e = 1$ in *einer* Apparatur direkt herstellen, so ist, wie wir in Gleichung (9b) sahen $\eta = 0{,}92 \cdot 10^{-3}$. Schon bei Zwischenschaltung *einer* Zwischenstufe mit $\gamma_m = \sqrt{\gamma_0} = 10^{-2}$ läßt sich hier η um einen Faktor 50 steigern, nämlich auf den Betrag $\eta = 4{,}6 \cdot 10^{-2}$. Bei Zwischenschaltung mehrerer Zwischenstufen kann η im betrachteten Beispiel, aber wie sich zeigen ließ überhaupt, auf über 50% gebracht werden.

Die Aussage, daß durch Einschaltung von Zwischenstufen der Nutzeffekt für die Darstellung eines Mols des Endproduktes etwa mit der Konzentration $\gamma_e = 1$ aus einer großen Menge des Ausgangsmaterials mit der kleinen Konzentration γ_0 (z. B. $\gamma_0 = 10^{-4}$) in so hohem Maß erhöht werden kann, ist zunächst paradox, da ja auch bei Einlegung der Zwischenstufen der Umstand weiter besteht, daß in den Fraktioniersäulen insgesamt ein Konzentrationsgefälle, welches bei γ_0 beginnt und bei $\gamma_e = 1$ endet, erzeugt und während des ganzen Trennvorganges aufrechterhalten werden muß. Die Auflösung des Paradoxons besteht in dem Hinweis darauf, daß die Substanz*menge*, in welcher das Konzentrationsgefälle aufrechtzuerhalten ist, bei der stufenweisen Herstellung des Endproduktes für große Teile des Konzentrationsgefälles kleiner ist als bei der Herstellung des Endproduktes in *einem* Schritt in *einer* Apparatur.

Es mag dies am Beispiel $\gamma_0 = 10^{-4}$, $\gamma_e = 1$ ohne und mit Zwischenschaltung der Zwischenstufe $\gamma_m = 10^{-2}$ unter Zugrundelegung eines Trennparameters $\delta = 5 \cdot 10^{-2}$ kurz erläutert werden.

a) Direktherstellung des Endproduktes aus dem Ausgangsprodukt: Nach Gleichung (4) ist (mit $\gamma_e = 1$; $\gamma_0 = 10^{-4}$, $\delta = 5 \cdot 10^{-2}$; ungefähr entsprechend der Herstellung von D_2O aus natürlichem H_2O—D_2O-Gemisch durch Destillation) das minimale Rücklaufverhältnis gleich $H = 2 \cdot 10^5$. Das heißt, es müssen, wenn in einer Stunde 1 Mol Endprodukt mit $\gamma_e = 1$ hergestellt werden soll, während dieser Zeit $2 \cdot 10^5$ Mol Ausgangsgemisch in der Blase verdampft und am obern Ende der Kolonne zum Rücklauf gebracht werden.

b) Herstellung über eine Zwischenstufe. Es müssen zuerst $n_m = \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_m - \gamma_0}$, im Falle unseres Zahlenbeispiels $n = 10^2$ Mol des Zwischenproduktes der Konzentration $\gamma_m = 10^{-2}$ hergestellt werden. Für die Herstellung dieses Zwischenproduktes aus dem Ausgangsprodukt (γ_0) ist das Rücklaufverhältnis nach Gleichung (4) $H = 2 \cdot 10^3$. Da 100 Mol dieses Zwischenproduktes hergestellt werden müssen, sind also wiederum $2 \cdot 10^5$ Mol Ausgangssubstanz zu verdampfen und am obern Ende der ersten Stufe, welche $\gamma_m = 10^{-2}$ liefert, zum Rücklauf zu bringen.

Anschließend müssen, aus diesen 100 Mol des Zwischenproduktes (der Konzentration $\gamma_m = 10^{-2}$) hergestellt werden: 99 Mol Produkt der Konzentration $\gamma_0 = 10^{-4}$, wofür fast kein Arbeitsaufwand erforderlich ist, und 1 Mol Endprodukt der Konzentration $\gamma_e = 1$. Für diese zweite Hauptstufe (von $\gamma_m = 10^{-2}$ auf $\gamma_e = 1{,}0$) ist das Rücklaufverhältnis nach Gleichung (4) gleich $2 \cdot 10^3$.

Im *zweiten* Teil der Kolonne müssen also während der Zeit, während welcher 1 Mol Endprodukt der Konzentration $\gamma_e = 1$ hergestellt wird, nur mehr $2 \cdot 10^3$ (nicht $2 \cdot 10^5$) Mol Substanz durchgesetzt werden. In diesem zweiten Teil der Kolonne, in welchem die Konzentration von $\gamma_m = 10^{-2}$ auf $\gamma_e = 1$ ansteigt, ist an den das Konzentrationsgefälle aufbauenden Austauschvorgängen hundertmal weniger Substanz beteiligt als im entsprechenden Abschnitt der unter *a)* besprochenen Vorrichtung. Die durch die Unterteilung in Stufen er-

zielbare Reduktion des Ausmaßes der irreversiblen in der Kolonne ablaufenden Vorgänge und die entsprechende Steigerung des Nutzeffektes wird damit verständlich.

Der Nutzeffekt läßt sich nicht nur bei Unterteilung des Übergangs γ_0 zu γ_e in 2, sondern auch bei der Unterteilung in beliebig viele Etappen genau berechnen. Es zeigt sich, daß η für die Darstellung eines Mols Endprodukt der Konzentration $\gamma_e > \gamma_0$ aus einer großen Menge des Ausgangsprodukts der Konzentration γ_0 *bei geeigneter Wahl der Etappen* stets größer als oder mindestens gleich 0,5 wird. Genaueres ist den a.a.O. mitgeteilten Formeln sowie der Abb. 3 zu entnehmen.

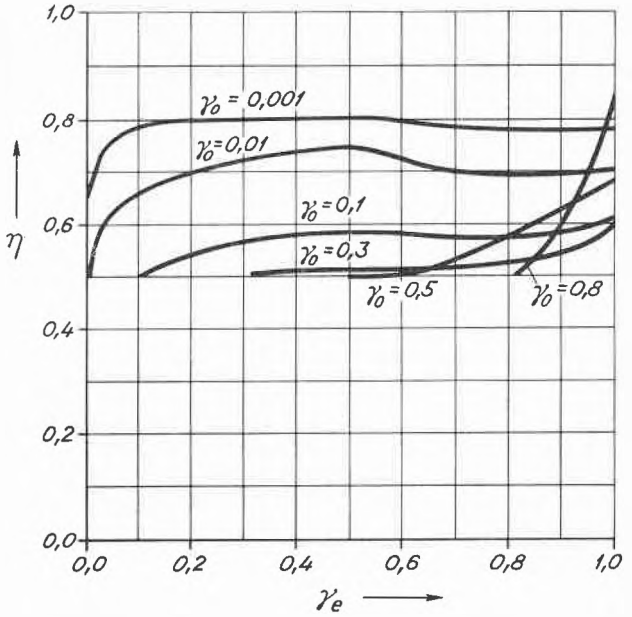


Abb. 3. Abhängigkeit des Nutzeffektes bei der Erzeugung von Endprodukt der Konzentration γ_e bei Zerlegung des Gesamtvorganges in eine Vielzahl von Etappen, Benützung von Fraktionierkolonnen und ideal arbeitenden Wärmepumpen in jeder Etappe. Wie in Abb. 2 gilt jede Kurve für einen bestimmten γ_0-Wert und gibt den Nutzeffekt als Funktion der von dem betreffenden γ_0-Wert aus in Etappen erzeugten Endkonzentration γ_e

3. *Trennung eines vorgelegten Gemischs in die beiden Komponenten*

Während im vorigen der Fall betrachtet wurde, daß aus einem in großer Menge vorgelegten Gemische der Konzentration γ_0 *ein Mol* der einen Komponente in der Konzentration γ_e, z. B. in reinem Zustande ($\gamma_e = 1$), gewonnen werden soll, wird oft auch die Frage nach dem Nutzeffekt gestellt, falls ein Mol eines binären Gemischs der Konzentration γ_0 in die reinen Komponenten, d. h. in γ_0 Mol der ersten und $(1-\gamma_0)$ Mol der zweiten Komponente, zerlegt werden soll.

Die im vorigen angegebenen Beziehungen für A_{rev}, A' und A lassen sich der Reihe nach auf die Darstellung von γ_0 anstatt von einem Gramm-Molekül der ersten Komponente sowie auf die Darstellung von $(1-\gamma_0)$ Gramm-Molekül der zweiten Komponente anwenden. Man erhält in dieser Weise für die Trennung eines Gramm-Moleküls des vorgelegten Gemischs in die beiden reinen Komponenten:

$$A_{rev} = RT\left[\gamma_0 \ln\frac{1}{\gamma_0} + (1-\gamma_0)\ln\frac{1}{1-\gamma_0}\right]. \quad (10)$$

Für dieselbe Trennung bei Anwendung einer Fraktionierkolonne *ohne* Wärmepumpe gilt entsprechend auf Grund von Gleichung (5)

$$A' = \frac{A}{\delta}\frac{1-\gamma_0}{\gamma_0(1-\gamma_0)}\gamma_0 + \frac{A}{\delta}\frac{\gamma_0}{\gamma_0(1-\gamma_0)}(1-\gamma_0) = \frac{2A}{\delta}. \quad (11)$$

Zerlegung eines Mols des Ausgangsgemisches in γ_0 Mol mit der Konzentration $\gamma_e = 1$ und $(1-\gamma_0)$ Mol mit der Konzentration $\gamma_e = 0$

Es wird entsprechend

$$\eta' = \frac{A_{rev}}{A'} = \frac{RT\left[\gamma_0 \ln\frac{1}{\gamma_0} + (1-\gamma_0)\ln\frac{1}{1-\gamma_0}\right]}{2}\frac{\delta}{A}. \quad (12)$$

Zerlegung des Gemisches in die reinen Komponenten ohne Wärmepumpe

Bei Anwendung *einer Fraktionierkolonne mit Wärmepumpe* gilt für die Herstellung von einem Mol des Endproduktes der Konzentration $\gamma_e = 1$ nach Gleichung (8):

$$A = RT\frac{(1-\gamma_0)^2}{\gamma_0(1-\gamma_0)} = RT\frac{1-\gamma_0}{\gamma_0}$$

und somit für die Herstellung von γ_0 Mol des Endproduktes der Konzentration $\gamma_e = 1$:

$$A_1 = RT(1-\gamma_0). \quad (13a)$$

Für die Herstellung von einem Mol Endprodukt der Konzentration $\gamma_e = 0$ gilt nach Gleichung (8) entsprechend

$$A = RT\frac{\gamma_0^2}{\gamma_0(1-\gamma_0)} = RT\frac{\gamma_0}{1-\gamma_0}$$

und darum für die Herstellung von $(1-\gamma_0)$ Mol Endprodukt der Konzentration $\gamma_e = 0$:

$$A_2 = RT\cdot\gamma_0. \quad (13b)$$

Für die Zerlegung von einem Mol des Ausgangsgemisches der Konzentration γ_0 in γ_0 Mol der ersten und $(1-\gamma_0)$ Mol der zweiten Komponente erhalten wir daher als Summe von (13a) und (13b)

$$A = RT. \quad (13c)$$

Zerlegung eines Mols des Ausgangsgemisches in die Komponenten durch Fraktionierkolonne mit ideal wirkender Wärmepumpe

Als Nutzeffekt für die vollständige Zerlegung des Gemisches erhalten wir daher wegen (3), (10) und (13c) die besonders einfache Beziehung:

$$\eta = \gamma_0 \ln\frac{1}{\gamma_0} + (1-\gamma_0)\ln\frac{1}{1-\gamma_0}. \quad (14)$$

Nach Gleichung (14) und Abb. 4, Kurve *a*, ist für $\gamma_0 = 0$ der Nutzeffekt $\eta = 0$, ebenso für $\gamma_0 = 1$. Die Kurve für η ist symmetrisch zu $\gamma_0 = 0{,}5$ mit einem Maximum $\eta = \ln 2 = 0{,}69$ für $\gamma_0 = 0{,}5$.

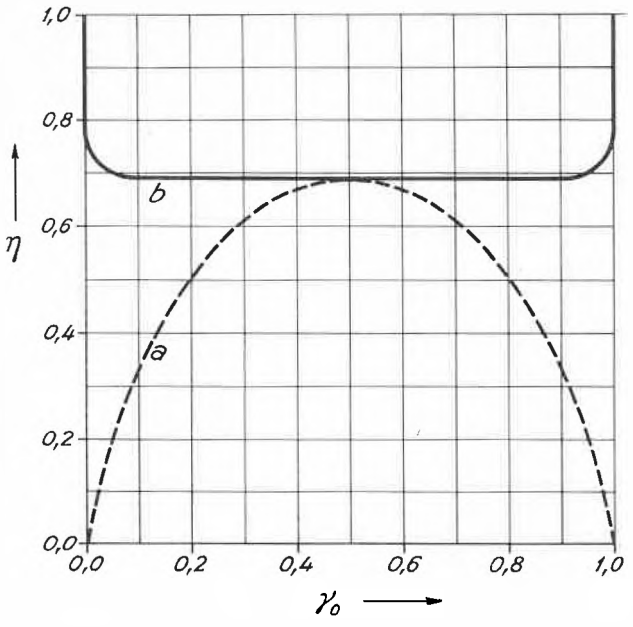


Abb. 4. Nutzeffekt bei der Zerlegung eines binären Gemisches, in welchem die relative Konzentration der leichtflüchtigen Komponente gleich γ_0 ist, in die reinen Komponenten unter Benutzung von Fraktionierkolonnen und ideal arbeitenden Wärmepumpen. Der Nutzeffekt η ist als Ordinate gegen γ_0 als Abszisse aufgetragen: *a)* Bei Herstellung der Komponenten aus dem Ausgangsgemisch je in *einem* Arbeitsgange. Im limes $\gamma_0 = 0$ und $\gamma_0 = 1$ wird $\eta = 0$. *b)* Falls die Reindarstellung der im Ausgangsgemisch in *großer* Konzentration vorkommenden Gemischkomponente in *einem* Arbeitsgange, die Darstellung der in kleiner Konzentration vorkommenden Komponente dagegen schrittweise, d. h. mit Unterteilung in eine Mehrzahl von Etappen, vorgenommen wird. Im limes $\gamma_0 = 0$ und $\gamma_0 = 1$ wird jetzt $\eta = 1$

Wir erwähnen, daß vor einiger Zeit durch ORLICEK[2] für den Fall der vollständigen Trennung eines binären Gemisches in die Komponenten die der *reversiblen* Trennung entsprechende Entropie sowie die bei der Trennung mit Hilfe einer Destillationskolonne tatsächlich eintretende Entropieänderung durch eine mit diesen Betrachtungen in mehreren Punkten ähnliche Überlegung berechnet worden ist. Das von ORLICEK erhaltene Ergebnis würde sich mit dem Resultat, das sich aus unseren Beziehungen durch Spezialisierung auf jenen Spezialfall ergibt, decken, wenn η gleich dem Verhältnis der Mischungsentropie und der tatsächlichen Entropieänderung gesetzt würde.

Der Grund dafür, daß der Nutzeffekt bei Anwendung einer Wärmepumpe in den Grenzfällen $\gamma_0 = 0$ und $\gamma_0 = 1$ nach Gleichung (14) bzw. nach Abb. 4, Kurve *a*, gleich Null wird, ist derselbe wie für das Absinken von η auf Null für die Darstellung eines Mols $\gamma_e = 1$ aus Ausgangsprodukt der Konzentration $\gamma_0 \ll 1$ gemäß Gleichung (9a) oder gemäß Abb. 2 (Notwendigkeit der Aufrechterhaltung eines weite Bereiche umspannenden Konzentrationsgefälles in einer Kolonne mit *sehr* großem Rücklaufverhältnis). Es ist evident, daß auch im jetzt betrachteten Falle (Zerlegung des Gemisches in die *beiden* reinen Komponenten) der Nutzeffekt nach dem in Abschnitt 2 dargelegten Verfahren verbessert werden kann, also dadurch, daß die Reindarstellung der im Ausgangsgemisch in einer Konzentration $\gamma < 0{,}5$ vorliegenden Komponente in Etappen durchgeführt wird.

Man erhält in dieser Weise durch Anwendung der a. a. O. angegebenen Beziehungen für den Nutzeffekt der Zerlegung eines binären Gemisches der Konzentration γ_0 in γ_0 Mol der ersten und $(1 - \gamma_0)$ Mol der zweiten Komponente für $\gamma_0 \leqslant 0{,}5$ (ein Fall, der durch Wahl der Bezeichnung immer verwirklicht werden kann):

$$\eta = \frac{\gamma_0 \ln \frac{1}{\gamma_0} + (1-\gamma_0) \ln \frac{1}{1-\gamma_0}}{\gamma_0 + \gamma_0 (1-\gamma_0) \left[\ln \frac{1-\gamma_0}{\gamma_0} + 2\right]} \quad (15)$$

Der Nutzeffekt (15) wird im limes $\gamma_0 = 0$ gleich 1 und fällt bei wachsenden Werten von γ_0 sehr rasch auf $\eta = \ln 2 = 0{,}69$ ab. So ist η für $\gamma_0 = 0{,}03$ bereits gleich 0,71 und bei $\gamma_0 = 0{,}05$ gleich 0,70. Der Verlauf ist in Abb. 4, Kurve *b*, im Bereich $\gamma_0 = 0$ bis 1 dargestellt. Man entnimmt dieser Figur das zusammenfassende Ergebnis, daß mit Hilfe von Präzisions-Destillationskolonnen und bei passender Unterteilung der Trennung in Etappen sowie bei Zuhilfenahme ideal arbeitender Wärmepumpen die Zerlegung *jedes benachbart siedenden Gemisches,* insbesondere also auch *jede Isotopentrennung,* mit einem Nutzeffekt von $\eta = 0{,}69$ oder höher, möglich ist.

Da die Benutzung vieler Etappen ein mühsam zu verwirklichender Grenzfall ist, ist es wichtig, daß nach der a. a. O. durchgeführten Betrachtung die Unterteilung in wenige, z. B. in 5 oder 7 Etappen beim Übergang von $\gamma_0 = 10^{-4}$ nach $\gamma_e = 1$ genügt, um $\eta > 0{,}5$ zu erzielen. Es ist damit gezeigt, daß die richtig geführte Trennung in Präzisions-Destillationskolonnen praktisch genommen nur etwa um einen Faktor 2 vom Idealfall $\eta = 1$ entfernt liegt.

Wenn man bedenkt, daß A_{rev} für die Darstellung von 20 g reinem D_2O ($\gamma_e = 1$), ausgehend vom Ausgangspunkt der Konzentration $\gamma_0 = 10^{-4}$, nach Gleichung (2) für $T = 300°$ abs. gleich 5500 cal ist, so sieht man, daß die Darstellung von 20 g D_2O im Falle $\eta = 0{,}5$ nur 11000 cal oder die Darstellung von 1 kg D_2O etwa $5{,}5 \cdot 10^5$ cal oder eine Energie von 1,6 Kilowattstunden erfordern würde. Es soll damit angedeutet sein, daß die Möglichkeit, bei Verwendung von Präzisions-Destillationskolonnen mit Wärmepumpe oberhalb 0,5 liegende thermodynamische Nutzeffekte *in allen Fällen* zu erzwingen, sowohl grundsätzliches, gewissermaßen philosophisches Interesse als auch, wenn wir dem Erreichbaren näherkommen können, praktische Bedeutung hat.

Zusammenfassung

Es werden Überlegungen referiert, durch welche der thermodynamische Nutzeffekt für Stofftrennungen in Präzisions-Destillationskolonnen gefunden werden kann.

[2] A. F. ORLICEK, *Maschinenbau u. Wärmewirtschaft 5* (1950) 1.

Etwas überraschend ist dabei das Ergebnis, wonach der bei Zuhilfenahme von Wärmepumpen erzielbare Nutzeffekt verschieden ist, je nachdem die Reindarstellung z. B. der leicht flüchtigen Komponente in *einem* Arbeitsgange oder aber *etappenweise* vorgenommen wird. Die starke Erhöhung, welche der Nutzeffekt bei Unterteilung des Übergangs von $\gamma_0 \ll 1$ zu $\gamma_e = 1$ in Stufen erfährt, wird quantitativ verständlich gemacht aus der bei stufenweiser Durchführung der Trennung eintretenden Erniedrigung der im Konzentrationsgefälle befindlichen Substanzmenge.

Neben der Frage nach dem Nutzeffekt bei der Reindarstellung der einen (z. B. der leicht flüchtigen) Gemischkomponente aus einer großen Menge des Ausgangsgemisches wird auch der Nutzeffekt besprochen für die *vollständige* Trennung eines vorgelegten Ausgangsgemisches in die *beiden* darin vorkommenden Komponenten. Auch hier ergibt sich eine Steigerung des Nutzeffektes, falls die Reindarstellung der im Ausgangsgemisch in geringerer Konzentration vorkommenden Gemischkomponente stufenweise vollzogen wird. Die Stofftrennung in Destillationskolonnen gestattet in diesem Falle für jede Zusammensetzung des Gemisches einen thermodynamischen Nutzeffekt von $\eta = 0{,}69$ oder darüber.

Fehlordnungen im Aufbau kristalliner Stoffe, bestimmt aus Gitterkonstanten und Dichtemessungen

Von M. E. Straumanis

University of Missouri, School of Mines and Metallurgy, Rolla, Missouri (USA)

zurzeit Gastprofessor *(Fulbright)* an der Technischen Hochschule Wien

Abstract

In this article a summary of the first attempts to determine n' (the actual number of molecules per unit cell in contrast to n, which gives the number of molecules in an ideal or sound lattice) by *precision* determination of the volume v of the unit cell, of the macroscopic density d of the substance and of its molecular weight M is given. The calculations of n' were made using the well known equation $n' = vdN_0/M$, where N_0 is the Avogadro Number. The methods of determination of v, d and M from experimental measurements and the errors of these determinations are discussed. The total error connected with the computation of n' and its significance is also mentioned.

The method permits to determine only an excess of interstitials or an excess of vacant sites in the lattice. At present the precision of such determinations is for instance in case of aluminum $\pm$ 8 atoms per 10,000 unit cells. If the number of defects calculated exceeds the number determined from error calculation, the respective defects are regarded to be present in the crystalline substance.

Attempts are made to explain strain hardening of aluminum and the width of certain phases in binary systems by the accumulation of interstitials and by the formation of vancancies.

1. Einleitung

Es ist ja allgemein bekannt, daß die Bestandteile, d.h. die Atome, Moleküle oder Ionen, aller kristallinen Stoffe ein wohlgeordnetes Gitterwerk ausbilden[1]. Aus der Gittertheorie folgt ferner, daß die Elementarzellen kristalliner Stoffe, und das bezieht sich in erster Linie auf die Struktur der festen Elemente, und die der einfachsten chemischen Verbindungen eine *ganze Anzahl n* von Atomen oder Molekülen besitzen müssen. Z. B. bilden die Atome flächenzentrierter Metalle ein Gitterwerk aus, dessen Elementarzelle 4 Atome enthält: je eines der 8 Eckenatome ist 8 Zellen gemeinsam ($8 \times {}^1/_8 = 1$) und jedes der 6 Flächenatome gehört 2 benachbarten Zellen ($6 \times {}^1/_2 = 3$), also 4 im ganzen ($n = 4$).

Nun entsteht die Frage: Wie weit nähert sich die Wirklichkeit dieser Folgerung der Strukturtheorie? Gibt es flächenzentrierte Metalle, wo $n = 4{,}0000$ ist, was einem *idealen Aufbau* der flächenzentrierten Stoffe innerhalb der experimentellen Prüfungsmöglichkeiten entsprechen würde? Man kann sich leicht denken, daß infolge verschiedener Umstände, z. B. infolge metallischer Beimengungen – es gibt ja keinen absolut reinen Stoff –, das Gitter sich nicht mehr so ideal ausbilden wird. Bei der Abkühlung von flüssigen Schmelzen oder bei der thermischen Behandlung von Metallen werden sich die Fremdatome entweder an einzelnen Stellen konzentrieren oder sich in das Gitter des Hauptbestandteiles einbauen. Wenn nun die Fremdatome eine andere Größe als die Atome des Hauptbestandteiles besitzen, so wird sich diese Unstimmigkeit in einer *Deformierung* des idealen Gitters äußern. Die Deformierung kann eine Gitterstörung oder eine *Fehlordnung* hervorrufen. Diese kann in ganz allgemeinen Zügen so verstanden werden, daß sich Atome in *Zwischenstellungen*, also zwischen den regulären Atomlagen, hineinschieben oder daß sich im Gitter *Lücken* ausbilden. Auch die Kaltbearbeitung von Metallen oder von anderen kristallinen plastischen Stoffen kann eine Gitterstörung und eine Fehlordnung hervorrufen. Die Fehlordnungsfrage hat nicht nur eine theoretische Bedeutung, sondern auch eine praktische, da doch viele Erscheinungen der mechanischen Festigkeit, der elektrischen Leitfähigkeit, auch das Problem der Herstellung von Transistoren von den auftretenden Fehlordnungen und Versetzungen abhängt[2].

[1] Siehe z. B. R. C. Evans, *Einführung in die Kristallchemie* (Übersetzung von E. Thilo), Verlag Barth, Leipzig 1952.

[2] Siehe z. B. F. Seitz, *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, John Wiley & Sons, New York 1952, S. 3–76.

2. Die Untersuchungsmethode

Experimentell kann man nun an die *Fehlordnungsfrage* kristalliner Stoffe u. a. so herantreten, daß man das röntgenographische Molekulargewicht[3] der in Frage kommenden Verbindung bestimmt und mit dem chemischen, aus den Resultaten der chemischen Analyse berechneten, vergleicht[4]. Es lassen sich daraus quantitative Schlüsse über das Ausmaß des Fehlbaues der Substanz ziehen[5]. Das Rechnen mit den Molekulargewichten ist aber wenig übersichtlich, man kann sich nicht gut die röntgenographischen und chemischen Atom- oder Molekulargewichte vorstellen. Besser in dieser Hinsicht ist die Zahl der Atome oder Moleküle per Elementarzelle. Bezeichnet man mit n' die Zahl der Bausteine per Zelle, die experimentell gefunden worden sind, und mit n die Zahl, die für den idealen Fall aus dem Gittertyp folgt (im Falle des flächenzentrierten Gitters ist $n = 4{,}0000$), so kommt man zu folgendem Schluß. Bei $n' > n$ sind Bausteine in Zwischengitterstellungen im Überschuß; ist innerhalb der Grenzen der Experimentalfehler $n' = n$, so ist die Zahl der Lücken gleich der der Bausteine auf Zwischengitterplätzen, oder auch der Gitterbau der Substanz möge ideal sein und schließlich bei $n' < n$ ist ein Überschuß von Lücken im Gitter vorhanden. Wie ersichtlich, kann durch diese Methode nur der *Überschuß* einer Fehlordnungsart festgestellt werden. $(n' - n)$ gibt dann die Konzentration der Fehlstellen per Elementarzelle an. Der Überschuß an Zwischengitterplätzen ergibt sich als positiv, der der Lücken als negativ. Es wird also der Gesamteffekt, der durch die Defektstellen, einschließlich der *Versetzungen*, hervorgerufen wird, gemessen.

Zur experimentellen Bestimmung von n' wird die bekannte Beziehung, die zwischen der Dichte d und dem Volumen v der Elementarzelle der kristallinen Substanz und deren Atom- oder Molekulargewicht besteht, ausgenützt. Dieselbe Formel kann auch zur Berechnung der röntgenographischen Dichte und des Molekulargewichts gebraucht werden. Ist m das Gewicht eines Atoms eines Elementes und befinden sich n' Atome im Volumen v der Zelle, so ist

$$n'm = vd.$$

Um vom Gewicht des Atoms oder Moleküls aufs Atomgewicht oder Molekulargewicht M überzugehen, muß mit N_0 — der Avogadroschen oder Loschmidtschen Zahl — multipliziert werden, und für n' findet man dann den Ausdruck:

$$n'mN_0 = vdN_0$$
$$n' = vdN_0/M. \qquad (1)$$

3. Berechnung von n'

Zur Berechnung von n' müssen, wie aus (1) ersichtlich, das Volumen der Elementarzelle des Stoffes, dessen Dichte und Molekulargewicht experimentell bestimmt werden. N_0 ist dagegen eine Konstante, deren Größe für alle kristallinen Stoffe gleich sein muß. Was nun die absolute Größe dieser Konstante betrifft, so ist diese mit einer ziemlichen Genauigkeit bekannt und liefert deshalb nur einen kleinen Betrag des mit der Bestimmung von n' verbundenen Gesamtfehlers.

a) Der wahrscheinlichste Wert von N_0

Lange Jahre hindurch ist von Du Mond, und später unter Mitarbeit von Cohen, N_0 auf sehr breiter Basis aus den besten Bestimmungen der verschiedensten Größen, in die diese Zahl eingeht, errechnet worden[6].

Auch der Verfasser des vorliegenden Artikels hat es versucht, die Avogadrosche Konstante, durch Siegbahn[7] für Messungen der Röntgenwellenlänge berechnet, unter Berücksichtigung des neuesten Wertes des Molekulargewichts des Kalkspates, inklusive des Einflusses der möglichen Verunreinigungen, genauer abzuschätzen. Ein Wert $N_0 = 6{,}024\,03 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$ in *chemischer* Skala wurde erhalten[8]. Weiter haben in letzter Zeit Smakula, Kalnajs und Sils versucht, aus Gitterkonstanten und Dichtemessungen mehrerer Substanzen den wahrscheinlichsten Wert von N_0 zu berechnen[9]: $6{,}023\,68 \cdot 10^{23}$ wurde gefunden, ein Wert, der sich gut mit dem nach Du Mond und Cohen deckt. Dieser Wert steht auch sehr nahe dem durch Stille vorgeschlagenen[10]: $N_0 = 6{,}0237 \cdot 10^{23}$. Der vom Verfasser ermittelte Wert scheint demnach etwas zu hoch zu sein, doch wurde er in den Berechnungen von n' unter Erweiterung der Fehlerspanne $[N_0 = (6{,}0240 \pm 0{,}0003) \cdot 10^{23}]$ beibehalten, so daß alle die besten Werte von N_0 hierdurch einbegriffen wurden.

b) Das Atom- bzw. Molekulargewicht

Bei n'-Bestimmungen von Elementen und Verbindungen von höchster Reinheit ist es vollständig klar, daß das entsprechende chemische Atom- oder Molekulargewicht des Stoffes gebraucht werden muß. Auch die entsprechenden massenspektroskopischen Atomgewichte[11] können gebraucht werden, zumal der Unterschied mit den chemischen nur sehr gering ist[12] und meistens in die Fehlerspanne der chemischen Verbindungen fällt.

Nicht so eindeutig sind die Molekulargewichte, wenn es sich um n'-Bestimmungen homogener *Mischkristalle* handelt. In diesem Fall ist man zur Berechnung der

[3] M. E. Straumanis, *Z. Physik 126* (1949) 49.
[4] M. E. Straumanis, *Acta Crystallogr. 2* (1949) 82.
[5] M. E. Straumanis, *Amer. Mineralog. 38* (1953) 662, 667.
[6] Eine der letzten Veröffentlichungen: J. W. M. Du Mond und E. R. Cohen, *Rev. Mod. Physics 25* (1953) 691.
[7] M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, Verlag Springer, Berlin 1931, S. 43.
[8] M. E. Straumanis, *Z. Physik 126* (1949) 65; *Physic. Rev. 92* (1953) 1155.
[9] A. Smakula, J. Kalnajs und V. Sils, *Physic. Rev. 99* (1955) 1947.
[10] U. Stille, *Physik. Bl. 8* (1952) 397, 403; auch *Messen und Rechnen in der Physik*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1955, S. 118, 327, 383.
[11] A. O. Nier, *Physic. Rev. 77* (1950) 789.
[12] U. Stille, *Messen und Rechnen in der Physik*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1955, S. 293–5.

Gewichte auf die chemische Analyse angewiesen und muß die dabei auftretenden Analysenfehler in Betracht ziehen. Handelt es sich um einen Substitutionsmischkristall, in dem einzelne Atome, Ionen oder Radikale des Trägergitters durch andere ähnlicher Größe ersetzt worden sind, so wird das mittlere Molekulargewicht des Kristalls zu- oder abnehmen, je nach dem Gewicht der ersetzenden Bausteine. Das mittlere Molekulargewicht M_m ergibt sich dann aus

$$M_m = p/(a_1 + a_2 + \dots a_n), \qquad (2)$$

wo p die zur Analyse eingewogene Menge der kristallinen Substanz und a_1, $a_2 \dots a_n$ deren Bestandteile, ausgedrückt in g-Atom, g-Ion oder in g-Molekül, sind[3,4].

Hat man aber mit einem Mischkristall, in dem sich Bausteine auf Zwischengitterplätzen befinden, zu tun, so berechnet man das M_m am besten aus der chemischen Formel, die sich aus der Analyse der Substanz ergibt. Z. B. das Ti_2O_3 löst eine gewisse Menge von metallischem Titan, dessen Atome sich auf Zwischengitterplätze des Oxydgitters verteilen[13]. Die Formel für den erhaltenen Mischkristall folgt dann aus $2\,TiO_x$, wo x kleiner als 1,5 ist. Durch Anwendung von Gleichung (1) berechnet sich für $n' - n$ eine positive Differenz, die auf Moleküle des Gewichtes $2\,TiO_x$ in Zwischengitterlagen hindeutet. Die Zahl der Titanatome per Zellvolumen in diesen Lagen findet man dann leicht.

Wie ersichtlich, ist die Frage des chemischen Molekulargewichtes von Mischkristallen nicht so einfach, und man bedarf zur Berechnung des Gewichtes schon einiger Kenntnisse über die Art des vorliegenden Mischkristalls. Natürlich muß die feste Lösung homogen sein, denn beim Vorhandensein anderer Phasen in letzterer würden die Resultate nicht ganz richtig ausfallen. Soll dagegen der Unterschied im n' bei demselben Material im kaltbearbeiteten und rekristallisierten Zustand festgestellt werden, so dürfte das genaue Molgewicht von nur untergeordneter Bedeutung sein.

c) Die Dichte

Die experimentelle Bestimmung der Dichte ist neben der chemischen Analyse der Mischkristalle mit den größten Fehlern behaftet. Dabei fallen hier nicht nur die zufälligen Fehler, sondern auch die systematischen, ungewissen, und dabei einseitig, wie gleich gezeigt werden wird, ins Gewicht.

Ergibt sich nämlich für $n' - n$ eine negative Differenz (auf Lücken hindeutend), so kann dieses Resultat immer auf das Vorhandensein von gegen außen abgeschlossenen Haarrissen, Hohlräumen oder Lunker, die durch die Sperrflüssigkeit nicht gefüllt werden können und die nichts Gemeinsames mit einer Fehlordnung im Kristall haben, zurückgeführt werden. Nur peinlich genaues Arbeiten und Wiederholen der Messungen kann über das Vorhandensein von Lücken entscheiden. Das erhaltene Resultat ist trotzdem mit großer Wahrscheinlichkeit ein Maximum.

[13] M. E. Straumanis und T. Ejima, in Vorbereitung zum Druck.

Dagegen ist bei positivem $n' - n$ die Aussage immer positiv und stellt dabei ein Minimum dar, weil sie eben nur den Überschuß von Zwischenatomen über die Lücken darstellt. Findet man also Atome auf Zwischengitterplätzen, so ist der Befund sicher und höchstwahrscheinlich ein Minimum.

Von den Experimentalmethoden der Dichtebestimmung kommen hier mehrere in Betracht, von denen die Suspensions- oder Schwebemethode die genaueste ist. Hierbei wird das spezifische Gewicht einer schweren Flüssigkeit durch Mischen mit einer leichteren so abgestimmt, daß die zu untersuchende Substanz darin schwebt. Es ist dann das spezifische Gewicht der Substanz gleich dem der Flüssigkeit. Das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten kann aber sehr genau bestimmt werden. Allerdings ist das Arbeiten nach dieser Methode nicht so einfach, wenn höchste Genauigkeit erzielt werden soll[14]. In Anbetracht dieser Schwierigkeiten ist die Methode vom Verfasser so abgeändert worden, daß das Pycnometer mit der schweren Flüssigkeit und dem ausgelesenen, fehlerlos aussehenden und in der Flüssigkeit schwebenden Kristall direkt gewogen wird. Da nun das Gewicht und das Volumen des Pycnometers bei der gemessenen Temperatur genau bekannt sind, so läßt sich die Dichte der Flüssigkeit und somit die des Kristalls oder der Substanz leicht berechnen. Die Genauigkeit der Methode ist wenigstens $\pm$ 0,0003 g/cm^{-3}, und eine Bestimmung kann etwa in 3 Stunden durchgeführt werden[15].

Leider kann nun diese Methode nicht auf Substanzen von höheren Dichten als 4,25 g/cm^3 angewendet werden, da es keine schwerere, homogene und durchsichtige Flüssigkeiten mehr gibt. Zur Bestimmung der Dichten schwererer Substanzen hat sich in unserem Laboratorium das Wägen in zwei Medien bewährt, z. B. das Wägen der Substanz in Luft und in Benzol, woraus dann die Dichte der Substanz berechnet werden kann. Die Art der Ausführung der Bestimmungen ist eine verbesserte Methode nach Baker und Martin[16]. Wesentlich ist hierbei, daß die Substanz äußerst fein zerrieben werden muß, um der Sperrflüssigkeit (Benzol) den Zugang zu den Kapillaren und Hohlräumen im Inneren der Körner zu gewähren. Das Verdrängen der anhaftenden Luft wird dabei durch Erschüttern und Abpumpen der Luft (bis zum Sieden des Benzols) gefördert. Dessenungeachtet ist die Genauigkeit solcher Dichtebestimmungen wenigstens vierfach kleiner ($\pm$ 0,0012 g/cm^3) als die durch die Schwebemethode gelieferte.

Eine sehr hohe Genauigkeit in der Dichtebestimmung (etwa $\pm$ 0,000 03g/c m^3) haben auch Smakula und Sils durch hydrostatische Wägung von Einzelkristallen erreicht[17].

[14] Siehe hierzu z. B. C. A. Hutchison, *J. Chem. Physics 10* (1942) 489; D. A. Hutchison, ebenda *13* (1945) 383; auch T. Batuecas, *Nature 165* (1950) 61, *173* (1954) 345.

[15] M. E. Straumanis, *Amer. Mineralog. 38* (1953) 662.

[16] I. Baker und G. Martin, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15* (1943) 279.

[17] A. Smakula und V. Sils, *Physic. Rev. 99* (1955) 1744.

d) Das Zellvolumen

Das Zellvolumen v kann leicht berechnet werden, wenn die Gitterkonstanten der Zelle genau bekannt sind. Die Genauigkeit der Bestimmung dieser Konstanten ist nun von vielen Umständen abhängig, und zwar in erster Linie von den Eigenschaften des Präparates selber, dann von der gebrauchten Methode und der Präzision der Apparatur. Es kommen hier nur Röntgenmethoden in Betracht.

Zum ersten Punkt ist zu sagen, daß die Präparate im Röntgenstrahl möglichst scharfe und intensive Linien liefern sollen, und zwar im Gebiet höchster Bragg-Winkel, so zwischen 80 und 87° (noch größere Winkel lassen sich technisch nicht einfach verwirklichen). Dieses Ziel kann meistens durch Verwendung einer der sieben gebräuchlichen Anoden (Cr, Fe, Co, Ni, Cu und manchmal auch Mo und Ti) in den Röntgenröhren erreicht werden. Auch muß für die Reduktion der Untergrundschwärzung der Filme durch Absorption der weicheren Fluoreszenzstrahlung, wenn eine solche auftritt, gesorgt werden. Es geschieht das am besten durch Abschirmen des Films mit einer dünnen Metallfolie. Eine Verschärfung der Linien kann ferner durch Ausglühen der Präparate (meistens in Form feiner Pulver), am besten im Hochvakuum erzielt werden, da dadurch die störenden inneren Spannungen beseitigt werden. Sind trotz aller dieser Maßregeln die Röntgenlienien nicht scharf genug oder fallen sie nicht über 80°, so ist nichts weiteres zu tun, und man muß sich mit einer geringeren Präzision der Gitterkonstantenbestimmung begnügen.

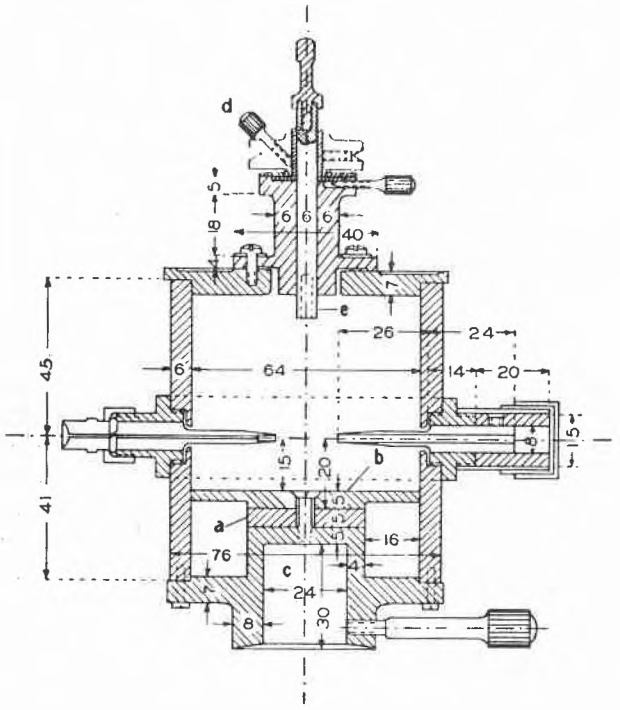


Abb. 1. Schnitt durch eine 64-mm-Präzisionskamera für Pulver- und Drehkristallaufnahmen. Maße in mm. Der Präparatträger oder ein kleiner Goniometerkopf wird an die Achse *e* geschraubt. *a* und *b* verstellbarer Boden für breitere Filme. *c* Raum für den Stativbolzen, *d* Schraube zum Festhalten der Achse *e* (es kann der zentrierte und justierte Kristall in den Röntgenstrahl geschoben werden)

Von den Methoden zur Erzeugung der Röntgenlinien der Präparate zwecks genauer Messung der Beugungswinkel kommen hier nur drei in Betracht: 1. die Pulvermethode (meistens nach DEBYE-SCHERRER-HULL), 2. die Drehkristallmethode (DE BROGLIE-BERNAL-SEEMANN u.a.) und 3. die Spektrometer- und Zählrohrmethode (zuerst von BRAGG verwendet, weiterentwickelt durch BERTHOLD, der Firma Philips u.a.). Diese drei Methoden erlauben, die Beugungswinkel und mithin die Gitterkonstanten des Präparates mit höchster Präzision zu bestimmen, weil es hier möglich ist, die gewöhnlich auftretenden Fehler weitgehend auszuschalten. Es wird das erreicht durch sehr genaue Konstruktion der Kameras und durch Konstanthalten der Temperatur der Präparate während der Aufnahme. Die Gitterkonstanten der Stoffe ändern sich nämlich mit der Temperatur, und als *Präzisionswerte* sind nur diejenigen zu betrachten, die bei einer bestimmten, *konstanten* ($\pm$ 0,1°) *Temperatur* erhalten worden sind.

Die vom Verfasser und Mitarbeitern (IEVINŠ) vor mehr als zwanzig Jahren in Riga (Lettland) entwickelte Methode zur Aufnahme von Pulverdiagrammen und Berechnung der Gitterkonstanten erfüllt die obigen Forderungen. Die genaue Beschreibung der Methode erschien im Jahre 1940[18]; außerdem ist sie noch durch KLUG und ALEXANDER[19] und durch BUERGER und AZÁROFF[20] erörtert worden. Um eine weitere noch genauere Ausstattung der Methode hat sich dann WEYERER bemüht[21]. Die Umstände, die zur Steigerung der Genauigkeit der DEBYE-SCHERRERschen Methode beitrugen, sind wie folgt: 1. die präzise Konstruktion der Kamera (64 mm im Durchmesser, siehe Abb. 1 und 2), die ein sehr dünnes Pulverpräparat (Durchmesser $\sim$ 0,1 bis 0,12 mm) genau in der Längsachse der Kamera enthält; 2. das besondere Einsetzen des Films, das asymmetrische Aufnahmen liefert (Abb. 4), die Vorteile des VAN ARKELschen Verfahrens einbegreift und die Filmschrumpfung bei der Berechnung der Beugungswinkel eliminiert; 3. die Erzeugung schärfster durch Absorption so gut wie nicht verschobener Pulverlinien oder Einkristallreflexe unter hohen Winkeln und 4. die Konstanthaltung der Temperatur ($\pm$ 0,02 °C) der Präparate (Thermostat, siehe Abb. 3).

Unter solchen Umständen kann eine Präzision von 1 : 200 000, sogar bis 1 : 400 000 erzielt werden[22]. Der durch die Methode verwendbare Temperaturbereich liegt zwischen 0 und 70° (bei höheren Temperaturen

[18] M. E. STRAUMANIS und A. IEVINŠ, *Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode*, Verlag Springer, Berlin 1940.

[19] H. P. KLUG und L. E. ALEXANDER, *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley, New York 1954, S. 454.

[20] L.V. AZÁROFF und M. J. BUERGER, *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Co., New York 1958.

[21] H. WEYERER, *Z. angew. Physik VIII* (1956) 202, auch 297; derselbe, ebenda *VII* (1955) 536.

[22] M. E. STRAUMANIS und C. C. WENG, *Acta Crystallogr. 8* (1955) 367.

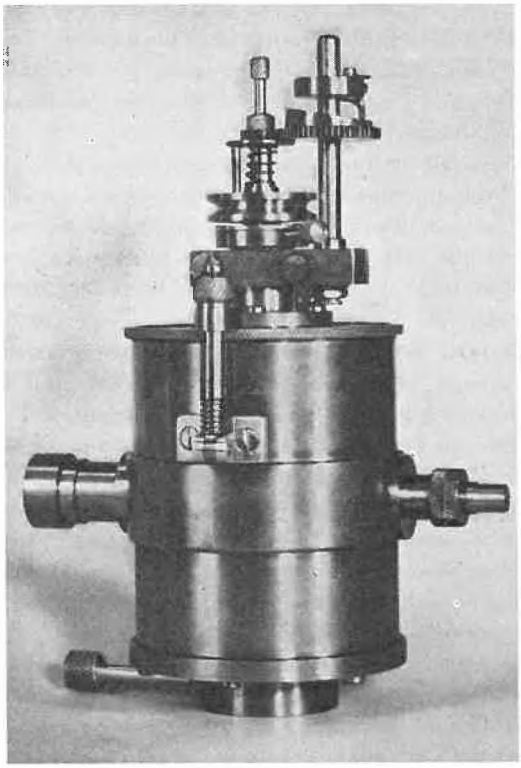


Abb. 2. Das Äußere der Kamera. Auf dem Deckel ist eine Vorrichtung, die erlaubt, das Präparat im Inneren der Kamera zu rotieren und gleichzeitig parallel zur Längsachse zu pendeln bzw. längs Schraubenlinien zu bestrahlen zwecks Erzielung gleichmäßiger Interferenzen bei gröberem Korn der Präparate

erfolgt allgemeine Filmschwärzung), doch genügt dieser, um die Ausdehnungskoefizienten von Präparaten bis sogar auf $\alpha = 1{,}10^{-6}$ hinunter zu bestimmen.

Das Verdienst die Spektrometermethode mit Geigerzählrohr zu Gitterkonstantenbestimmungen der obigen Präzision angepaßt zu haben, gebührt SMAKULA und KALNAJS[23].

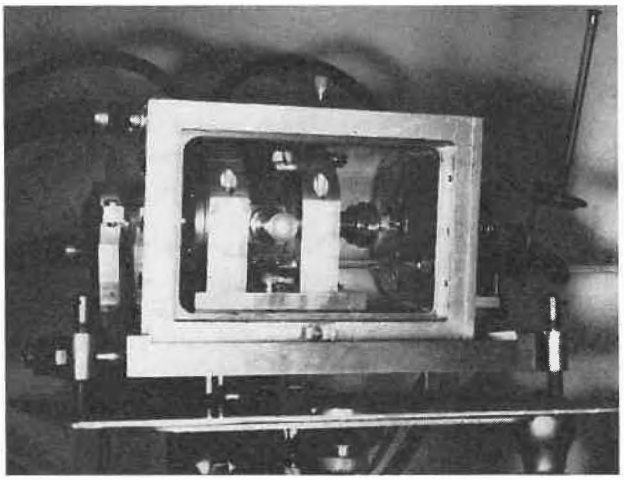


Abb. 3. Geöffneter Thermostat mit Kamera. Rechts eine andere Einrichtung, die es erlaubt das Präparat in der Mitte der Kamera längs Schraubenlinien zu bestrahlen. Temperaturablesung mit einer Lupe

[23] A. SMAKULA und J. KALNAJS, *Physic. Rev. 99* (1955) 1737.

e) Fehlerrechnung

Wenn nun nach der experimentellen Bestimmung von v, d und M nach Gleichung (1) n' berechnet worden ist, so entsteht die Frage, wie zuversichtlich die erhaltenen Resultate sind, zumal es sich meistens nur um ganz kleine Differenzen $n' - n$ handeln kann.

Hierzu ist es notwendig, nicht nur die Fehler oder die Präzision der Einzelmessungen zu kennen, sondern auch das Ausmaß des Einflusses dieser Einzelfehler auf das Endresultat n'.

Der wahrscheinlichste Fehler s der Einzelmessungen wird aus diesen Messungen selbst nach den gebräuchlichen Methoden berechnet[24], da doch zur Bestimmung einer der obigen Größen zur Erhöhung der Präzision mehrere Messungen durchgeführt werden müssen. Der wahrscheinlichste zufällige Fehler der Einzelmessungen wird dann einfach nach der Formel

$$s = \pm\, 0{,}675 \sqrt{\Sigma \Delta^2 / (n-1)} \qquad (3)$$

berechnet, wo $\Sigma \Delta^2$ die Summe der quadrierten Abweichungen der Messungen vom arithmetischen Mittelwert und n die Zahl der Messungen bedeuten.

In Gleichung (1) gehen nun drei solche Variablen ein, und auch N_0 ist mit einem *Zufallsfehler* behaftet. Durch logarithmische Differentiation der Gleichung gelangt man zum totalen relativen Fehler $\frac{\Delta n'}{n}$, der sich aus der Summe der relativen zufälligen Fehler der einzelnen Variablen zusammensetzt. Um jedoch zum mittleren relativen Fehler, oder man könnte ihn auch den wahrscheinlichsten Fehler nennen, zu gelangen und zudem noch den *systematischen* Fehler in diesen einzubeziehen, so ist es sicherer, den Ausdruck (4) zur Berechnung des Gesamtfehlers von n' zu benutzen:

$$\Delta n' = \pm\, n' \left[\left(\frac{3\,\delta a}{a} f_1 \right)^2 + \left(\frac{\delta d}{d} f_2 \right)^2 + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{\delta M}{M} f_3 \right)^2 + \left(\frac{\delta N_0}{N} f_4 \right)^2 \right]^{1/2} \qquad (4)$$

Die Gleichung (4) ist hier auf den Fall eines kubischen Kristalls ($v = a^3$) angewandt, und es sind $\frac{\delta a}{a}$, $\frac{\delta d}{d}$ ... die relativen Fehler der Messungen von a, d usw., wobei $\delta a, \delta d \ldots = s$ aus Formel (3) berechnet werden können. Durch die Faktoren $f_1, f_2 \ldots$ soll auch der systematische Fehler, mit dem ja alle Messungen behaftet sind, in den Gesamtfehler $\Delta n'$ einbezogen werden. Es muß nun der Intuition des Forschers überlassen werden, die Größe der systematischen Fehler abzuschätzen, da es leider keine Möglichkeit gibt, diese irgendwie zu berechnen. Nimmt man an, daß z.B. $f_4 = 1$ ist, so ist damit gemeint, daß der systematische Fehler innerhalb der Fehlergrenzen des Zufälligen liegt. Wird $f_2 = 3$ gesetzt, so versteht es sich, daß die Dichte der Substanz innerhalb des berechneten dreifachen zufälligen Fehlers $3s$ fallen

[24] Siehe z.B. KOHLRAUSCH; auch Y. BEERS, *Theory of Error*, Addison-Wesley, Cambridge (Mass.) 1953.

wird, wenn z. B. die Messungen in anderen Laboratorien und durch andere Forscher, aber nach derselben Methode und Genauigkeit der Arbeit, wiederholt werden würden.

Der Sinn der Gleichung (4) ist nun folgender: Den Messungsresultaten von n' kommt *nur dann eine Realität* zu, wenn

$$|n' - n| > |\Delta n'| \qquad (5)$$

ist. Wenn aber die absolute Größe von $n' - n$ ebenso groß wie das nach (4) berechnete $\Delta n'$, oder wenn sogar $|n' - n|$ kleiner als $|\Delta n'|$ ausfällt, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß in der Substanz ein Überschuß von Defekten einer Art vorhanden ist, sehr klein, mithin gleich Null.

Kleine Unterschiede zwischen $|n' - n|$ und $|\Delta n'|$ sind somit immer mit Zweifeln verbunden, besonders, wenn die Faktoren $f_1, f_2 \ldots$ zu niedrig angesetzt worden sind.

4. Die n'-Bestimmungen

Es gibt nicht viele Messungen auf diesem Gebiet, weil eben dazu äußerste Präzision in der Bestimmung von v und d und mithin auch von M notwendig ist. Sehr genaue Messungen mit einigen Elementen sind in letzter Zeit durch SMAKULA, KALNAJS und SILS vorgenommen worden, jedoch sie berechneten nicht n', sondern d_x (die Röntgendichte) nach Gleichung (1) und verglichen diese mit der makroskopischen Dichte[9,25]. Die Unterschiede ergaben den Dichtendefekt. Obgleich diese Berechnungsweise gleichwertig der von n' ist, sind doch die erhaltenen Dichtendefekte weniger übersichtlich. An Untersuchungen geringerer Genauigkeit, besonders an durch Strahlung beschädigtem Material, fehlt es aber in letzter Zeit nicht[26,27,28,29,30]. Eine gute Übersicht über Fehlordnungszustände ist von HAUFFE und ILSCHNER gegeben worden[31]. Den Einfluß von Fremdionen in Ionenkristallen betrachtet BRAUER[32].

a) Das NaCl

Die Messungen des Verfassers zeigten, daß sich in diesem Salz etwa 3,0 bis 9,1 · 10^{18} Leerstellen pro cm^3 befinden[5]. Es wurde dabei angenommen, daß einem jeden Ion des NaCl eine Leerstelle zukommt. Wie schon gesagt, stellt diese Zahl ein Maximum dar, weil es sehr gut möglich ist, daß ein Teil dieser Leerstellen durch Risse oder andere submikroskopische Hohlgebilde, die während der Dichtemessungen nach der Schwebemethode nicht mit der schweren Flüssigkeit (Bromoform, verdünnt mit Alkohol) gefüllt wurden, eingenommen wird. Es ist deshalb interessant, diese Resultate mit denen nach gänzlich anderen Methoden erhaltenen zu vergleichen. SEITZ[33] schätzt die Anzahl der Defekte in sublimierten NaCl-Schichten auf $10^{18}/cm^3$. ETZEL und MAURER[34] finden 1,0 · 10^{17} positiven Ionen gehörende Lücken per cm^3 bei Temperaturen unter 550°. Aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten berechnet BRECKENRIDGE[35] eine Konzentration von 2,1 · 10^{17} Lücken/cm^3 im Kochsalz bei 85 °C. Schließlich fanden SAKAGUCHI und SUITA[36] aus elektrischen Messungen eine Konzentration von 10^{17} bis 10^{19} Lücken/cm^3 in mit Röntgenlicht bestrahlten Alkalihalogenidkristallen. Wie aus den letzten Beispielen ersichtlich, stimmen die Resultate mit denen nach der Gitterkonstanten-Dichte-Methode erhaltenen so ziemlich überein[37].

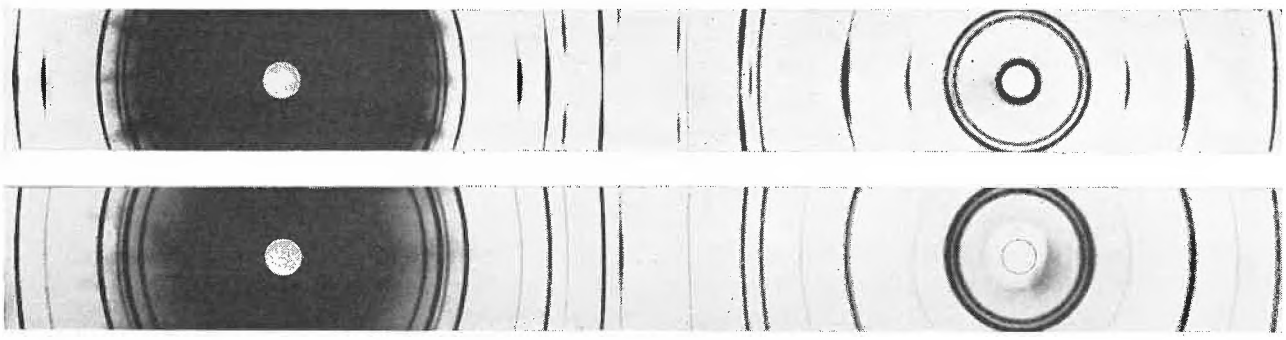


Abb. 4

a) Asymmetrisches Faserdiagramm eines kalt gezogenen Al-Drahtes (Fasern parallel der Drehachse)
b) Diagramm senkrecht zur Faserachse. Die letzten Doubletts (rechts) sind 333α_1 und α_2, Cu-Strahlung

b) Das Aluminium

99,99prozentiges Aluminium wurde in Form hartgezogener und rekristallisierter und bis auf 0,1 mm im

[25] A. SMAKULA und J. KALNAJS, *Lab. Insulation Res. MIT, Techn. Rep. 122* (1957).
[26] Siehe z. B. C. W. TUCKER jr. und J. B. SAMPSON, *Acta Metallurg. 2* (1954) 433; dieselben, *Bull. Amer. Physic. Soc. 29* (1954) 20.
[27] A. J. OPINSKI, *J. Metals 6* (1954) 913.
[28] J. S. KOHLER und F. SEITZ, *Z. Physik 138* (1954) 238.
[29] D. BINDER und W. J. STURM, *Physic. Rev. 96* (1954) 1519.
[30] TH. HEUMANN und W. WILKE, *Z. Elektrochem. 60* (1956) 1154.
[31] K. HAUFFE und B. ILSCHNER, *Z. Elektrochem. 58* (1954) 467.
[32] P. BRAUER, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 744.
[33] F. SEITZ, *Rev. Mod. Physics 18* (1946) 384, *23* (1951) 328, 335, 336, *26* (1954) 7.
[34] H. W. ETZEL und R. J. MAURER, *J. Chem. Physics 18* (1950) 1003.
[35] R. G. BRECKENRIDGE, *J. Chem. Physics 16* (1948) 958, 966.
[36] K. SAKAGUCHI und T. SUITA, *Techn. Rep. Osaca Univ. 2* (1952) Nr. 43, 177.
[37] Siehe auch W. T. BARRETT und W. E. WALLACE, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 366.

Durchmesser mit Flußsäure abgeätzter Drähte untersucht[13]. Es wurden dabei drei Reihen von Aufnahmen in der Kamera (siehe Abb. 2 und 4) gemacht, und zwar mit rekristallisiertem Draht, dann beim Drehen eines harten Drahtes um die Faserachse und beim Drehen eines dünnen Ausschnittes des Drahtes (senkrecht zur Faserachse) im Röntgenstrahl. Dabei war es bemerkenswert, daß alle Präparate scharfe Diagramme (Abb. 4) lieferten, aus denen es möglich war, die Gitterkonstanten und den *d*-Wert nach BRAGG senkrecht zur Drahtachse und in Richtung dieser Achse genau zu bestimmen.

Die Dichten der Drähte wurden nach der Schwebemethode bestimmt. Die folgenden Zahlen wurden für die Gitterkonstanten, Dichten und nach Gleichung (1) berechneten n'-Werte für rekristallisiertes 99,99prozentiges Aluminium bei 25 °C erhalten:

Gitterkonstante a_{25} in Å	4,049 47 ± 0,000 04*
Dichte d_{25} in g/cm³ ganzer Draht	2,699 2 ± 0,000 9 *
Dichte d_{25} in g/cm³ Inneres	2,699 3 ± 0,000 5 *
n' in Atomen/Zellvolumen (Gleichung 1)	4,002 13
Zwischenatome $(n' - n)$/Zellvolumen	+ 0,002 13 ± 0,000 8**

* Wahrscheinlichster Fehler nach Gleichung (3); ** mittlerer nach Gleichung (4)

Es befinden sich somit im rekristallisierten Aluminium Atome auf Zwischengitterplätzen. Zieht man aber das höhere massenspektrographische Gewicht des Aluminiums und eine kleinere Zahl N_0[9] in Betracht, so ergibt sich als Mittelwert $(n' - n) = 0{,}0018 \pm 0{,}0008$ Atome per Zellvolumen oder 18 Atome in Zwischengitterstellungen per 10,000 Elementarzellen. Der nach Gleichung (4) berechnete Fehler erlaubt zu folgern, daß nach der Methode noch *8 Al-Zwischenatome* auf je *10,000 Elementarzellen* entdeckt werden können. Demnach sind die 18 berechneten Atome vollständig real. Es ist sehr möglich, und zwar bestätigen es teilweise die Berechnungen, daß die Zahl der Zwischenatome von der Vorgeschichte bezüglich Wärmebehandlung und von der Reinheit des Metalles abhängig ist.

Für einen hartgezogenen Aluminiumdraht derselben Reinheit wurden nun folgende Zahlen bei 25 °C erhalten:

Gitterkonstante in Å in Richtung ⊥ zur Drahtachse	4,049 63 ± 0,000 04
Gitterkonstante in Å ∥ zur Drahtachse	4,049 44 ± 0,000 03
Dichte in g/cm³ für den ganzen Draht	2,700 4 ± 0,000 2
n' in Atomen/Zellvolumen	4,004 0
Zwischenatome $(n' - n)$/Zellvolumen	+ 0,004 0 ± 0,000 8

Es folgt aus den Zahlen, daß durch die Kaltverformung ein Teil der Aluminiumatome auf Zwischengitterstellungen (mindestens 40 Atome auf 10,000 Zellen) gedrängt wird und daß infolgedessen die Dichte des Aluminiums, im Gegensatz zu früheren Messungen, steigt. Das Ansteigen der Zahl der Zwischenatome ruft dann die Verfestigung des Metalles hervor, was mit den von SCHMID[38] und BOAS[39] entwickelten Ansichten über den Verfestigungsprozeß übereinstimmt.

c) Das Ti im Ti_2O_3

Die Phase Ti_2O_3, innerhalb des Systems Titan–Sauerstoff, wurde zuerst von EHRLICH[40] beschrieben. Sie hat einen ziemlich engen Existenzbereich, der sich von 32,5 bis 34,5 Gew. % Sauerstoff erstreckt. Die genaue Zusammensetzung, Ti_2O_3 entsprechend, befindet sich bei 33,38 % Sauerstoff, beinahe in der Mitte der Phase. Links von dieser Linie enthält das Trioxyd einen Überschuß von metallischem Titan, rechts davon ist Mangel an diesem Element vorhanden, oder Sauerstoff befindet sich im Überschuß. Nur der Teil der Phase, den Titanüberschuß enthaltend, wurde auf n' untersucht. Hierzu wurden drei Präparate im Bereich von 32,2 bis 33,4 % Sauerstoff hergestellt und deren Dichten und Gitterkonstanten bei konstanten Temperaturen gemessen. Das chemische Molekulargewicht der Präparate wurde aus der Zusammensetzung nach der experimentellen Bestimmung des Überschusses an metallischem Titan in den Präparaten berechnet (siehe S. 137)[13]. Da das Ti_2O_3 im hexagonal-rhomboedrischen System kristallisiert, ist hier Abstand genommen, die beiden Gitterkonstanten anzuführen. Dafür ist in Tabelle 1 das Volumen der Elementarzelle v erwähnt. Die Tabelle zeigt, daß die Konzentration der Moleküle auf Zwischengitterplätzen mit dem Gehalt des freien Titans in den Präparaten stark ansteigt. Extrapoliert man auf einen Gehalt an metallischem Titan gleich Null, so findet man noch immerhin $n' - n = + 0{,}03$ Moleküle Ti_2O_3 auf Zwischengitterplätzen im Trioxyd der theoretischen Zusammensetzung (es sind 6 Moleküle in der hexagonalen Elementarzelle).

[38] E. SCHMID und W. BOAS, *Kristallplastizität*, Verlag Springer, Berlin 1935; englische Ausgabe: Hughes, London 1950.

[39] W. BOAS, *Physics of Metals and Alloys*, John Wiley, New York 1949, S. 131, 132, 136.

[40] P. EHRLICH, *Z. Elektrochem. 45* (1939) 362.

Tab. 1. Anzahl der Moleküle n' in drei Ti_2O_3-Präparaten (hexagonale Zelle) bei 25 °C

Präparat	Metallisches Titan in Gewichts- %	M	v_{25} in Å^3	d_{25} in g/cm^3	n' in Molek./Zellvolumen
A	0,8	143,25 ± 0,05	313,00	4,5988 ± 0,0020	6,055
B	1,45	142,84	312,95	4,6060 ± 0,0011	6,079
C	3,67	141,24	312,54	4,6134 ± 0,0015	6,150

Die Fehlerrechnung zeigt, daß dieses Resultat glaubwürdig ist, weil n' mit einer Genauigkeit von weniger als 0,01 bestimmt werden kann. Bei Vergrößerung des Gehaltes an metallischem Titan im Trioxyd bis zu 3,67 % wächst die Konzentration auf Zwischengitterplätzen bis auf 0,15 Moleküle per Zelle. Daraus berechnet sich die Zahl der metallischen Titanatome zu etwa 3 auf 10 Elementarzellen auf der Titanseite der Phase. Folglich sind von den 3,67 % des überschüssigen Titans nur 1,63 % auf Zwischengitterplätze gelangt, während der Rest höchstwahrscheinlich das reguläre Gitter fortsetzte oder dessen Lücken füllte. Da nun der Einbau solch verhältnismäßig großer Ti-Mengen das Trägergitter (des Ti_2O_3) stark deformieren muß, so ist die Ausbildung eines neuen Gitters (TiO) bei noch weiterer Vergrößerung des Ti-Gehaltes verständlich. Weiter ist es glaubwürdig, daß bei einem steigenden Überschuß an Sauerstoffionen sich im Trägergitter (Ti_2O_3) immer mehr Lücken ausbilden werden, die dann schließlich zur Unstabilität und zum Zerfall des Gitters auf der Sauerstoffseite der Phase führen. Ein neues Gitter, der Phase Ti_3O_5 angehörig, bildet sich dann aus. Die Gründe für einen gewissen Existenzbereich einer Phase sind hiermit gegeben.

5. Schluß

Die Gitterkonstanten-Dichte-Methode erlaubt, in die Regelmäßigkeit des Aufbaues der kristallinen Materie einen Blick zu tun, wenn auch dadurch nur festgestellt werden kann, ob im Gitter ein Überschuß von Lücken oder von Bausteinen auf Zwischengitterplätzen vorhanden ist. Dessenungeachtet können daraus Schlüsse bezüglich der Verfestigung von Metallen bei der Kaltbearbeitung und bezüglich der Existenzbereiche von Phasen in binären und vielleicht auch in höheren Systemen gezogen werden. Ob die Methode auch in rein metallischen Systemen aufklärend wirken wird, können nur die weiteren Untersuchungen zeigen. Jedenfalls lohnt es sich, n'-Bestimmungen an einer möglichst großen Zahl von Elementen und gut kristallisierenden Verbindungen durchzuführen.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Zur Kenntnis des Triphenylbenzols und seiner Derivate*

a) Trimerisierung

Methylketone lassen sich bekanntlich unter Wasseraustritt zu Benzolderivaten kondensieren; diese Reaktion erfolgt besonders glatt bei aromatischen Methylketonen. Aus Acetophenon entsteht so das 1,3,5-Triphenylbenzol.

Die Kondensation verläuft in allen Fällen über die Zwischenstufe des Dypnons, welches sich fassen läßt. Bei der katalytischen Trimerisierung entsteht daraus das 2,4-Diphenylfuran in geringer Ausbeute als Nebenprodukt. Bei der sauren Kondensation fällt das 2,4,6-Triphenylpyrrylliumsalz als Nebenprodukt an. Es zeigt in saurer Lösung eine außergewöhnlich starke gelbgrüne Fluoreszenz.

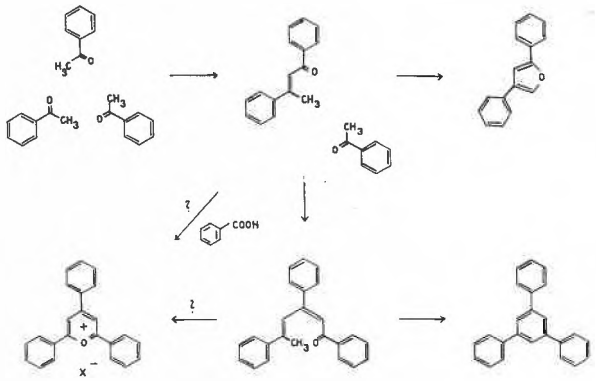


Abb. 1. Kondensation des Acetophenons

Nach einer neueren Arbeit von DIMROTH und Mitarbeitern[1] läßt sich das letztere durch alkalische Kon-

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

[1] K. DIMROTH und Mitarbeiter, *Angew. Chem. 68* (1956) 519, *69* (1957) 95; *Chem. Ber. 90* (1957) 1634.

densation mit Nitromethan und Cyanessigester in die entsprechend substituierten Triphenylbenzolderivate überführen. Durch Umsetzung mit Cyclopentadien ist das Triphenylazulen zugänglich.

Wir erhielten bei der Kondensation von Acetophenon und *p*-Methylacetophenon mit trockenem Salzsäuregas nach ENGLER[2] in 4- bis 5wöchiger Reaktionsdauer Ausbeuten von 50 bis 55 % an reinem Triphenylbenzol bzw. Tritolylbenzol, bezogen auf umgesetztes Keton. Daneben entstanden größtenteils dunkle, zähe Verharzungsprodukte, welche nicht weiter aufgearbeitet werden konnten. Im Falle des *p*-Methylacetophenons wurden rund 5 % an Tritolylpyrrylliumsalz isoliert.

Die Kondensation mit Schwefelsäure und Kaliumpyrosulfat nach BERNAUER[3] lieferte in beiden Fällen lediglich Ausbeuten von 35 bis 40 %, wobei allerdings kein Versuch gemacht wurde, das nicht umgesetzte Ausgangsprodukt zurückzugewinnen.

Es wurden verschiedene andere Acetophenonderivate nach dieser Methode trimerisiert; dabei wurden erstmalig das 1,3,5-Tris-(*p*-phenoxyphenyl)-benzol und das 1,3,5-Tris-(4-chlor-3-methylphenyl)-benzol hergestellt. Die Ausbeuten lagen meist zwischen 30 und 40 %. Die Kondensation des *p*-Methoxyacetophenons lieferte nach dieser Methode ausschließlich das Pyrrylliumsalz.

Es hat sich ferner gezeigt, daß sich Acetophenon und einige seiner Derivate bei Temperaturen von 200 bis 300° glatt katalytisch trimerisieren lassen, wobei keine Pyrrylliumsalze entstehen. Zur Katalyse geeignet ist Aluminiumoxyd.

So ließen sich Acetophenon, *p*-Methylacetophenon, *p*-Phenylacetophenon und *p*-Chloracetophenon gut in die entsprechenden Triphenylbenzolderivate überführen.

Die Trimerisation kann kontinuierlich oder chargenweise im geschlossenen Rohr durchgeführt werden; bei letzterer Arbeitsweise ist die Menge des Katalysators für die Ausbeute wesentlich. So erhielt man aus *p*-Methylacetophenon mit 100 % Katalysatorzusatz bei 210° im Rohr innerhalb 8 Stunden eine Ausbeute von über 40 % Tritolylbenzol, bezogen auf eingesetztes Keton. Mit 20 % Katalysator ergab sich eine Ausbeute von lediglich 15 %.

Die Methode eignet sich für präparative Zwecke ebensogut wie diejenige von BERNAUER. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise wurden mit Acetophenon Umsätze bis zu 25 % mit Ausbeuten an Triphenylbenzol von über 60 %, bezogen auf umgesetztes Keton, erhalten.

b) Friedel-Craftssche Reaktionen des Triphenylbenzols

Bei der Reaktion von 1,3,5-Triphenylbenzol mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS entstand in keinem Fall die gewünschte 4'-Benzoylbenzoesäure, denn es konnte kein Ringschluß zum entsprechenden Anthrachinonderivat erhalten werden. Die Oxydation lieferte neben in Alkalien leichter löslichen Carbonsäuren die 1,3,5-Triphenylbenzoesäure-(2).

Bei der Reaktion von sym. Triphenylbenzol mit Acetanhydrid nach FRIEDEL-CRAFTS mit Aluminiumchlorid wurde in Übereinstimmung mit KOHLER[4] die 2-Acetylverbindung erhalten. Oxydation mit Salpetersäure im Bombenrohr führte zur 1,3,5-Triphenylbenzoesäure-(2), die identisch war mit der nach KOHLER über die Bromverbindung durch Grignard-Reaktion mit Kohlendioxyd erhaltenen Carbonsäure.

Durch Reaktion mit dem Harnstoffchlorid-Aluminiumchlorid-Komplex wurde das 1,3,5-Triphenyl-2-carbonamid erhalten, welches infolge sterischer Hinderung schwer verseifbar ist und dabei ebenfalls die 2-Carbonsäure liefert. Alle diese Friedel-Crafts-Reaktionen erfolgen somit am Zentralkern des sym. Triphenylbenzols.

Das Carbonamid geht bei höherer Temperatur oder mit Kondensationsmitteln unter Ammoniakabspaltung in 1,3-Diphenylfluorenon über. Dieses entsteht bei höheren Reaktionstemperaturen auch direkt bei der Friedel-Crafts-Reaktion und ist identisch mit der nach KOHLER aus der Triphenylbenzoesäure mit Thionylchlorid erhaltenen Verbindung. Da das Säurechlorid wegen der spontanen Kondensation zum Fluorenon nicht zugänglich ist, wurde versucht, das Carbonamid mit α-Chlor- bzw. α-Bromanthrachinon umzusetzen, was aber auch unter extremen Bedingungen nicht gelang.

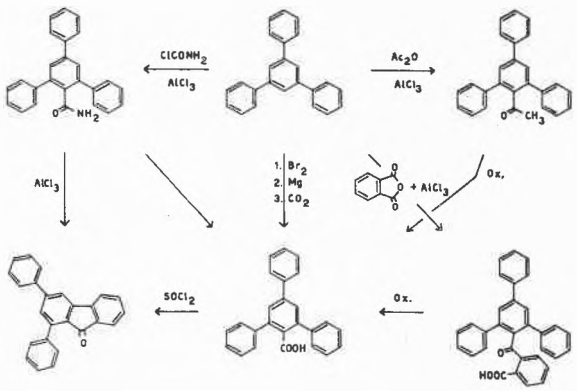


Abb. 2. Friedel-Craftssche Reaktionen am Triphenylbenzol

c) Die Oxydation des Tritolylbenzols

Es hat sich gezeigt, daß auch die saure Oxydation das Tritolylbenzol zuerst im Zentralring angreift.

So entstand mit Schwefelsäure und Natriumbichromat bei 150° ausschließlich Terephtalsäure, mit Eisessig und Bichromat bei 125° Reinausbeuten von 30 % Terephtalsäure, neben 45 % *p*-Tolylsäure. Mit Natriumbichromat in neutralem Medium und mit Kaliumpermanganat in neutralem und alkalischem Medium bei Temperaturen bis 250° trat keine Reaktion ein. Mit Salpetersäure (10prozentig bei 200°, 8 Stunden) im Rohr konnte neben bisher nicht identifizierten Säuren und nitrierten Produkten das Tris-(*p*-carboxyphenyl)-benzol in

[2] C. ENGLER und Mitarbeiter, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 7 (1874) 1123, *26* (1894) 1444.

[3] K. BERNAUER, P. MÜLLER und F. NEISSER, *J. prakt. Chem. 145* (1936) 301.

[4] E. P. KOHLER und L. W. BLANCHARD, *J. Amer. Chem. Soc. 57* (1935) 367.

einer Reinausbeute von 12 % erhalten werden, welches schon früher erwähnt worden war[5].

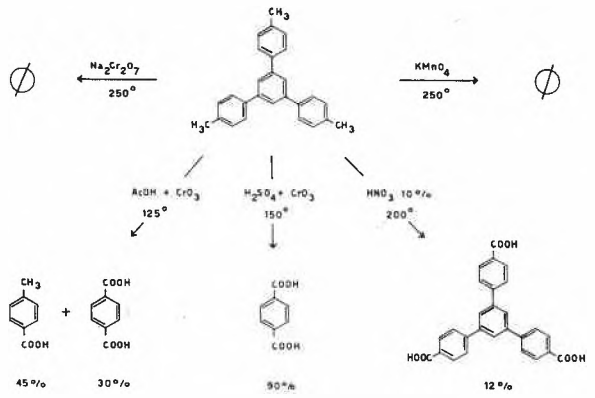


Abb. 3. Oxydation des Tritolylbenzols

d) p, p', p''-trisubstituierte Derivate

Nach früheren Arbeiten verläuft die mehrfache Substitution von Triphenylbenzol uneinheitlich. Zur Herstellung von definierten Trichlor-, Trinitro- und Triaminoderivaten geht man daher zweckmäßig von den entsprechenden substituierten Acetophenonderivaten aus. Nach diesem Weg haben FIERZ-DAVID und UEBERSAX[6] sowie WIZINGER und DEMIROK[7] das Tris-nitro- und Tris-aminophenylbenzol hergestellt. Wir verwendeten als Ausgangsprodukt das leicht herstellbare Tris-chlorphenylbenzol. Im Gegensatz zu Literaturangaben läßt sich letzteres mit Ammoniak leicht zu dem Triamin und mit Alkalien zu dem Trihydroxyderivat umsetzen. Letzteres wurde schon von WIZINGER durch Diazotierung und Verkochen des Triaminoderivats erhalten. Aus dem diazotierten Triamin wurden von den genannten Autoren wie auch von uns verschiedene Azofarbstoffe hergestellt.

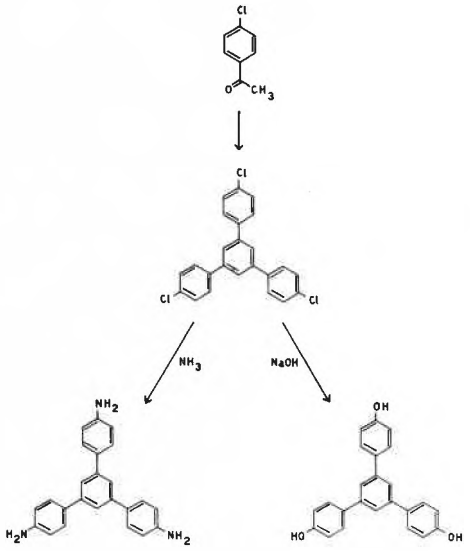


Abb. 4. Triamino- und Trioxytriphenylbenzol

[5] C. HOF, Diss., Freiburg im Breisgau 1888. A. CLAUS, *J. prakt. Chem. [2] 41* (1890) 408.

[6] H. ÜBERSAX, Diss. ETH 1949.

[7] N. DEMIROK, Diss. Universität Basel 1953.

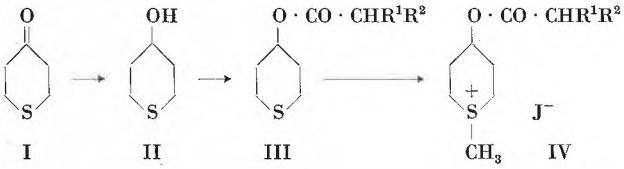
H. HOPFF, H. R. SCHWEIZER, A. GHERTSOS, A. HEER und A. SOLARSKY

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH

Heterozyklische Sulfoniumsalze. – Ein neuer Typ hochwirksamer Parasympathikomimetika und Parasympathikolytika*

Die Arbeit, über die hier referiert wird, stellt eine Fortsetzung der früher publizierten Arbeiten unserer Arbeitsgruppe über die Chemie der pharmakodynamisch aktiven Sulfoniumsalze dar[1].

Durch Reduktion des 4-Penthiofanons (I)[2] mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Äther wurde in einer Ausbeute von 82% 4-Penthiofanol (II) erhalten, das bisher nur durch analoge Reduktion nach MEERWEIN dargestellt worden war[3]. Dieser zyklische Alkohol (Sdp. 84–85°/1,8 Torr, Smp. 49°) wurde durch folgende kristalline Derivate charakterisiert: *p*-Nitrobenzoylderivat (Smp. 112°), *p*-Toluolsulfonylderivat (Smp. 90 bis 91°) und Methojodid des *p*-Toluolsulfonylderivats (Smp. 134° Zers.).



I II III IV

Durch Acylieren des 4-Penthiofanols (II) mit Essigsäureanhydrid in wasserfreiem Pyridin bei Zimmertemperatur wurde in einer Ausbeute von 82% das 4-Acetoxypenthiofan III ($R^1 = R^2 = H$; Sdp. 91°/8 Torr) erhalten. Bei der Umsetzung mit überschüssigem Methyljodid entsteht das kristalline Methojodid IV ($R^1 = R^2 = H$), das aus Methanol kristallisiert und bei 129° schmilzt.

Ausgehend vom Alkohol II und Propionsäureanhydrid wurde analog in Pyridin bei 100° das 4-Propionoxypenthiofan III ($R^1 = CH_3$, $R^2 = H$; Sdp. 102° / 9 Torr) erhalten, das ein kristallines Methojodid IV ($R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, Smp. 118° aus Methanol) bildet.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

[1] M. PROTIVA und O. EXNER, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 16* (1951) 689, *19* (1954) 524, 615. M. PROTIVA und J. O. JÍLEK, *ibid. 19* (1954) 614. M. PROTIVA und E. ADLEROVÁ, *ibid. 22* (1957) 1066. M. PROTIVA und Mitarbeiter, *Československ. Farmac. 6* (1957) 425.

[2] E. A. FEHNEL und M. CARMACK, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 1813. H. M. E. CARDWELL, *J. Chem. Soc. 1949*, 715.

[3] R. F. NAYLOR, *J. Chem. Soc. 1949*, 2749.

Durch Umsetzung des 4-Penthiofanols (II) mit Diphenylacetylchlorid in siedendem Benzol wurde in 76% Ausbeute das 4-Diphenylacetoxypenthiofan III ($R^1 = R^2 = C_6H_5$; Sdp. 174–175°/0,4 Torr; Smp. 52°, Kristalle aus Äther-Petroläther) dargestellt. Das Methojodid IV ($R^1 = R^2 = C_6H_5$; Smp. 148°, aus Methanol).

In ähnlicher Weise wurde aus II und dem Phenylcyclohexylessigsäurechlorid das 4-Phenylcyclohexylacetoxypenthiofan III ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C_6H_{11}$; Sdp. 180 bis 184°/0,4 Torr; Smp. 86°, aus Petroläther) erhalten, das ein Methojodid IV ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C_6H_{11}$; Smp. 102°, aus Äthanol-Äther) bildet.

Alle vier dargestellten 4-Acyloxypenthiofaniumjodide (IV) wurden von Herrn Dr. Votava und Frau Metyšová in der Pharmakologischen Abteilung unseres Instituts pharmakologisch bewertet[4]. Die zwei erstgenannten Ester gehören in die Gruppe der Parasympathikomimetika, was mit der Voraussetzung übereinstimmt. Eine hervorragende Wirksamkeit in dieser Richtung besitzt das Acetoxyderivat IV ($R^1 = R^2 = H$), das am isolierten Rattendarm in seiner Kontraktionswirkung sogar das Acetylcholin übertrifft und in einer Gabe von 10 μg je kg eine starke Kontraktion des Kaninchendarms beim Versuch *in vivo* bewirkt.

Der Diphenylessigsäureester und der Phenylcyclohexylessigsäureester IV ($R^1 = R^2 = C_6H_5$ und $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C_6H_{11}$) sind dagegen (wieder im Einklang mit der Voraussetzung) Parasympathikolytika. In Versuchen am isolierten Darm sowie an narkotisierten Kaninchen weisen sie fast denselben Wirkungsgrad wie das «Hexadiphensulfoniumjodid»[5] auf. Zum Unterschied zu diesem besitzen sie jedoch eine geringere antisekretorische Wirksamkeit, so daß bei ihnen ein selteneres Auftreten unerwünschter Nebenwirkungen, die sich z. B. bei Atropin so ausgeprägt bemerkbar machen, zu erwarten ist.

[4] J. Metyšová und Z. Votava, Parasympathikomimetische und spasmolytische Wirksamkeit von 4-Thiacyclohexanolderivaten. Vortrag anläßlich der Physiologischen Tagung in Prag am 25. Januar 1958.

[5] J. O. Jílek und M. Protiva, *Československ. Farmac. 6* (1957) 113. Z. Votava und J. Šrámková, *ibid. 3* (1954) 238. R. Ronský, *Praktický Lékař 37* (1957) 643.

M. Protiva und E. Adlerová
Forschungsinstitut für Pharmazie und Biochemie, Prag

Préparation d'un étalon de ThB (^{212}Pb)*

La détermination de l'âge absolu d'un minéral thorifère par la méthode au plomb peut se faire à partir du rapport chimique Pb/Th. Houtermans[1] a proposé une simplification de cette méthode. Rendant inutile une mesure de la teneur en thorium du minéral ainsi qu'une détermination quantitative du plomb, la «méthode du ThB» consiste à déterminer le rapport Pb/Th par le rapport ThB/Pb. La méthode présuppose que le thorium est en équilibre avec ses descendants de telle sorte que du rapport ThB/Pb on peut déduire le rapport Pb/Th.

La mesure du ThB dans la solution du minéral peut s'obtenir par le dénombrement des particules α de son descendant, le ThC' (^{212}Po) à l'aide de la plaque photographique.

Elle peut s'obtenir également par la mesure, dans des compteurs à liquide, de l'activité β^- de son descendant immédiat le ThC (^{212} Bi). L'activité β^- propre au ThB est énergétiquement trop faible pour être enregistrée dans nos compteurs.

Nous avons adopté ce second procédé qui a été decrit en détail ailleurs[2,3].

Les compteurs à liquide utilisés doivent être étalonnés à l'aide d'une solution standard renfermant une activité ou un nombre connu d'atomes de ThB.

Un tel standard peut être préparé de différentes manières.

Nous avons adopté la méthode qui consiste à séparer le Th et son isotope, le RdTh du restant de leur famille (fig. 1). Dans la solution ainsi constituée et dont il faut déterminer la teneur en Th, le ThB recroît. Connaissant l'instant où s'est effectuée la séparation, on peut déduire à tout moment, grâce à la courbe d'évolution d'activité (fig. 2), la quantité de ThB qui a recru.

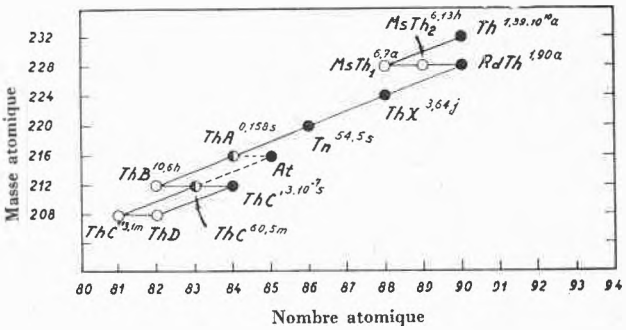


Fig. 1. Famille du thorium

Le $MsTh_2$ (^{228}Ac) qui recroît également dans la solution avec une vitesse appréciable ($T = 6{,}13$ heures) introduit une activité β^- parasite qui doit être éliminée au moment des mesures. Dans ce but, on extrait le ThB de la solution par la dithizone, après addition de plomb inactif[4,5].

* Reçu le 22 février 1958.

[1] F. G. Houtermans, *Sitz.-Ber. Heidelberger Akad. Wiss. Math.-Naturwiss. Kl., 2. Abt. 1951*, 123–36.

[2] H. R. von Gunten, Thèse Université de Berne, 1955.

[3] F. Begemann, W. Buser, H. R. von Gunten, F. G. Houtermans, *Chimia 8* (1954) 259.

[4] G. Bouissières et C. Ferradini, *Anal. Chim. Acta 4* (1950) 610.

[5] F. Begemann, H. v. Buttlar, F. G. Houtermans, N. Isaac et E. Picciotto, *Bull. Centre Phys. Nucléaire Université libre Bruxelles 37* (1952).

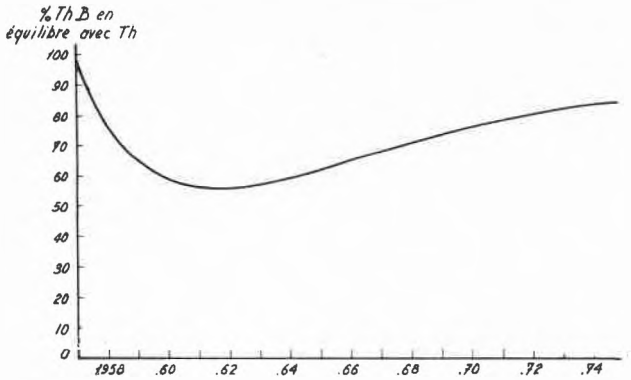


Fig. 2. Evolution de l'activité du ThB. Séparation décembre 1956

Nous avons préparé un étalon de ThB à partir d'un minéral du Congo belge, la thorite de Kasika (Kivu) qui réunit toutes les conditions nécessaires[6]. Th et RdTh s'y trouvent certainement en équilibre et la faible teneur en U (encore réduite par les nombreuses purifications) garantit l'absence dans la solution standard des radio-isotopes du Pb recroissant à partir de l'Io (^{230}Th).

Technique expérimentale

A. Mise en solution du minéral

Une prise de 15 g de thorite est attaquée par HCl et HNO_3. On filtre la solution obtenue. Le résidu, après traitement à l'aide de HF et H_2SO_4, est soumis à des fusions successives avec HSO_4K et $CO_3K_2 + CO_3Na_2$. Le dernier résidu est dissous dans de l'acide tartrique à 10 %.

B. Purification

Le thorium est purifié par une série de précipitations comportant les stades suivants:

1° Précipitations du fluorure

3 précipitations successives à l'aide de HF. Les fluorures obtenus sont dissous dans une solution saturée de $(NO_3)_3Al$.

2° Précipitations de l'iodate

2 précipitations successives à l'aide de IO_3K. Les iodates sont remis en solution dans HNO_3 concentré et chaud. Le dernier précipité est dissous dans HCl concentré, avec addition d'un peu de SO_3Na_2.

3° Précipitation de l'hydroxyde

La précipitation se fait à l'aide de NaOH. L'hydroxyde est dissous dans HCl et le *p*H de la solution amené à 0.

4° Précipitation de l'oxalate

2 précipitations par $C_2O_4H_2$ solide. Le précipité est dissous à l'aide d'une solution d'oxalate ammonique. Nouvelle précipitation par HCl. Le second oxalate formé est remis en solution par traitement avec HNO_3 chaud.

5° Précipitation de l'hydroxyde

2 précipitations par NaOH, suivies de dissolutions dans NO_3H.

6° Séparation du $MsTh_1$ résiduel

3 précipitations de SO_4Ba produits par addition d'ions Ba^{++} et SO_4^{--} entraînent le $MsTh_1$ qui aurait pu échapper aux précédentes purifications.

7° Précipitation de l'hydroxyde

Pour éliminer les ions SO_4^{--}, 9 précipitations successives de l'hydroxyde.

8° Concentration

La solution nitrique provenant de la dissolution du dernier hydroxyde est évaporée jusqu'à l'apparition des premiers cristaux de nitrate de thorium. La cristallisation se poursuit en frigo. Les eaux mères sont décantées, évaporées et remises à cristalliser au froid.

Pour éliminer l'acide nitrique, les cristaux obtenus sont dissous dans H_2O et la solution évaporée à sec. Le processus est répété trois fois.

C. Titre de la solution étalon

Les eaux mères résiduelles de la deuxième cristallisation sont portées à 250 ml.

Le titre en thorium de cette solution a été mesuré à Bruxelles et à Berne par différents procédés.

1° Bruxelles

1 ml de solution évaporée à sec et calcinée	6,05 mg ThO_2/ml
5 ml de solution évaporée à sec et calcinée	6,13 mg ThO_2/ml
1 ml de solution par précipitation et calcination de l'oxalate	6,04 mg ThO_2/ml
Colorimetrie au «Toron» par comparaison avec une solution de «Th-specpure» à 545 mμ	6,13 mg ThO_2/ml

2° Berne

10 ml de la solution évaporée à sec et calcinée	6,18 mg ThO_2/ml
Moyenne pondérée	6,13 mg ThO_2/ml

D. Test de pureté

La solution étalon a été soumise à une série de tests permettant de vérifier sa teneur en impuretés, notamment en fer, uranium et plomb.

Le fer a été mesuré à la rhodanine K.

L'uranium, après séparation du Th, par chromatographie sur colonne de cellulose à l'aide d'une solution d'éther dans l'acide nitrique, a été déterminé par fluorimétrie.

Le plomb, extrait à la dithizone, a été dosé par polarographie.

Les teneurs en ces différentes impuretés sont les suivantes:

$$Fe < 0{,}05\ {}^0/_{00}$$
$$U < 0{,}001\ {}^0/_{00}$$
$$Pb \leq 0{,}02\ {}^0/_{00}$$

L'étalon est conservé sous forme de nitrate de thorium. Pour la calibration des compteurs à liquide, on en prépare une solution dont une partie aliquote est utilisée pour la détermination de sa teneur en thorium, le restant servant à l'extraction du ThB.

Nous remercions l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires et la Commission suisse pour la science atomique pour le soutien financier accordé à ces recherches, et le Dr Picciotto qui a dirigé ce travail.

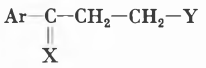
H. R. von Gunten
Laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université de Berne

D. Ledent
Laboratoire de Minéralogie de l'Université Libre de Bruxelles

[6] G. Poulaert, *Chimia* 12 (1958) 116.

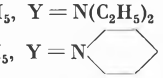
Nitrogen Systems. Part XIV[1]: The Synthesis of 1-Guanyl-Pyrazolines*

In a previous communication[2] the reaction of some Mannich bases (I *a*, *b*, *c*,) with aminoguanidine nitrate was regarded as leading to a common pyrazoline i.e. 1-guanyl-3-phenyl-Δ^2-pyrazoline nitrate (II *a*). An alternative vinyl hydrazone formulation (III *a*) is possible for this substance and was not then considered. Evidence is now adduced to show that the reaction product, m.p. 232–233° (with decomposition) is really the pyrazoline (II *a*).



I *a** Ar = C_6H_5, Y = $N(CH_3)_2$

*b** Ar = C_6H_5, Y = $N(C_2H_5)_2$

*c** Ar = C_6H_5, Y = 

*d** Ar = Br- , Y = $N(CH_3)_2$

*e** Ar = β-$C_{10}H_7$, Y = $N(CH_3)_2$

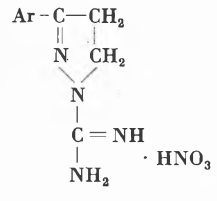
*f** Ar = C_6H_5, X = $\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3\ I^{\ominus}$

g Ar = C_6H_5, X = NOH, Y = $N(CH_3)_2$

h Ar = C_6H_5, X = NOH, Y = $\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 \cdot I^{\ominus}$

j Ar = C_6H_5, X = NOH, Y =

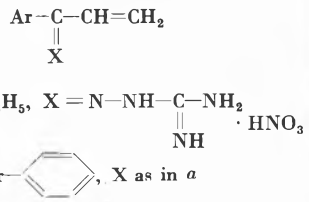
Those symbols starred (*) have X = O



II *a* Ar = C_6H_5

b Ar = Br-

c Ar = β-$C_{10}H_7$



III *a* Ar = C_6H_5, X = N—NH—C(=NH)—NH_2 · HNO_3

b Ar = Br-, X as in *a*

c Ar = β-$C_{10}H_7$, X as in *a*

d Ar = C_6H_5, X = O

e Ar = C_6H_5, X = NOH

Its infra-red and ultra-violet absorption spectra are not conclusive, and in addition the material and certain of its derivatives proved too insoluble in the usual solvents to permit satisfactory nuclear magnetic resonance (N.M.R.) measurements. Unambiguous synthesis from the known pyrazoline (IV *a*)[3] finally clarified the situation.

3-Phenyl-Δ^2-pyrazoline (IV *a*) was prepared by an established procedure[3] and then it was allowed to react with an equimolar quantity of S-methyl-isothiouronium nitrate (V) in aqueous ethanolic solution. The mixture was refluxed for 6 hours and afforded an 80 % yield of II *a*, on cooling and work-up. The identity of this material and that derived from the Mannich bases was confirmed by mixed m.p. and by concurrence of spectroscopic data.

The synthetic procedure involving alkylation of IV *a* could also have produced the isomeric 1-guanyl-5-phenyl-Δ^2-pyrazoline nitrate (VI *a*). The fact that none of this was isolated suggests that IV *a* alkylates largely without any migration of the double bond[4]. This non-mobility of the double bond in IV *a* may be caused by its conjugative stabilization, as suggested in VII.

The products from the two modes of synthesis are not invariably identical, as was confirmed when the reactions of the Mannich bases I *d* and I *e* were studied. The products from the interaction of these two substances and aminoguanidine nitrate had m.p.s. of 161 to 162° and 152 to 154° respectively whereas the corresponding isomers prepared by the alkylations of IV *b*[5] and IV *e*[5] with V had respective m.p.s. of 220° and 241 to 242°. The isomeric pairs each analyzed satisfactorily for the appropiate guanylpyrazoline structures, the lower m.p. isomers possessing a water of hydration however. Neither the infra-red nor ultra-violet absorption data were definitive enough to permit unequivocal structure determination[6]. Some of the latter data are summarized in Table I, and in the absence of more complete information, no structural decision can yet be made.

Table I

	λ_{min}	log ε	λ_{max}	log ε	other bands	log ε
I (*a*,*b*,*c*)†	–	–	246	4.10	279*	3.13
II *a*†	223.5**	4.18	285	4.36	–	–
II *b*††	221	4.26	222	4.27	227.5*	4.13
	250	3.58	292.5	4.40	297–303°	4.39
	–	–	–	–	313*	4.19
III *b*††	229.5	3.67	257.5	4.29	–	–

† In aqueous solution. †† In ethanolic solution.

* Shoulder. ** Inflexion point. ° Plateau.

Phenyl vinyl ketone (III *d*), itself prepared by the pyrolysis of the hydrochloride of I *a*, formed II *a* in meagre yield when treated with aminoguanidine nitrate. A further sample of III *d* when treated with semicarbazide hydrochloride or thiosemicarbazide formed the hydrazones (VIII *a*) and (VIII *b*) respectively, of m.p. 171° and 162 to 164°, of 2-phenyl-6-benzoyl-

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 21. März 1958.

[1] Part XIII: F. L. Scott, *Chem. & Ind. 1958*, in press.

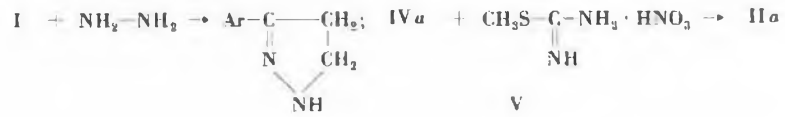
[2] F. L. Scott and J. Reilly, *ibid. 1952*, 907.

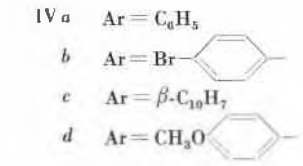
[3] See the interesting paper of S. G. Beech, J. H. Turnbull and W. Wilson, *J. Chem. Soc. 1952*, 4686, and references therein.

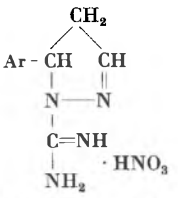
[4] Compare T. L. Jacobs, in R. C. Elderfield's *Heterocyclic Compounds*, Wiley, New York 1957, Vol. 5, p. 107 et seq.

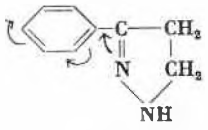
[5] The compounds (IV *b*) and (IV *c*) have not apparently been previously described in the literature. We prepared them by the reaction of the appropiate Mannich bases and hydrazine hydrate in ethanol. The solid reaction products obtained after workup of the reaction liquors were sensitive to air oxidation (in fact IV *d* was pyrophoric), and so were not purified, but were immediately taken up in ethanol and treated with V. While IV *b* alkylated poorly, IV *c* reacted with V to afford an 80 % yield of product.

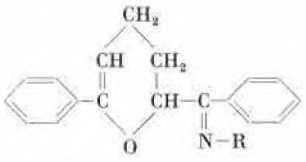
[6] The following points are pertinent: (*a*) all four compounds are too insoluble for N.M.R. measurements, (*b*) the pair derived from the Mannich bases and aminoguanidine nitrate dissolve in warm water with frothing and the warm solutions reduce neutral potassium permanganate solution very readily, (*c*) the pair derived by alkylation of IV *b* and IV *c* resemble II *a* in being high-melting, in their mode of melting i.e. with vigorous gas evolution (which the lower melting point pair do not exhibit) and in their reacting less readily with $KMnO_4$ than the lower m.p. isomers. The correspondence in U.V. data is opposite to the similarities just listed and hence the dilemma remains.

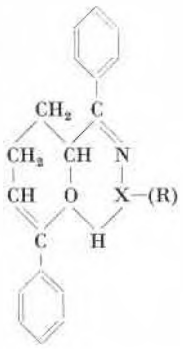


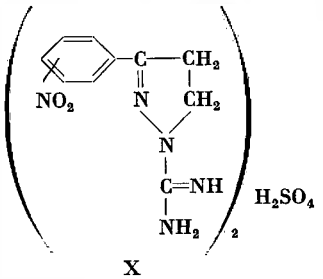


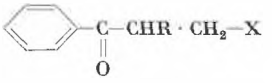












Δ-tetrahydropyran[7]. The reaction of III*d* with nitroaminoguanidine proved anomalous and formed a substance of m.p. 180° with an empirical formula $C_3H_6N_4O_2$. The U.V. spectra of the derivatives of VIII*d* prepared, displayed an interesting anomaly. Thus the K-bands[8] of VIII*c*, *a* and *b* did not undergo a relative bathochromic shift as expected[9] but instead all three coincided with a peak at 243 mμ. There was a hyperchromic trend however with the respective ε_{max} values at 29,600, 32,600 and 49,700. A similar situation occurred with the weaker B-bands[8], all three of which displayed a plateau, 272 to 281 mμ, with the respective ε_{max} values at 3,400, 2,650 and 4,880. The identity of the K-band peaks may arise from the steric requirements of structures such as VIII A.

Some preliminary experiments were performed on the mechanism of the reaction of Mannich bases with hydrazines and related compounds. The first approach involved the reaction of the liquid base (IX*a*) with D-tartaric acid to form a crystalline D-tartarate salt, m.p. 114 to 115°, $[\alpha]_{H_2O}^{26.5}$ $D = + 13.4°$. When an aqueous solution of this salt was neutralized (to *p*H 7), ether extracted, and the ether evaporated, a yellow oil resulted. This, when dissolved in ethanol and treated whith hydrazine afforded a pyrazoline liquor wherein all of the optical activity was lost ($[\alpha]_{H_2O}^{26.5}$ $D = + 0.87$)[10]. A second approach involved the following preliminary reactions: (i) simultaneous reaction of the base (I*f*), hydroxylamine hydrochloride and sodium carbonate in aqueous solution at 50 °C for 15 minutes. This yielded VIII*c* m.p. 124 to 125°, in 85% yield, and suggests that even though the oximation and elimination reactions of (I*f*) are both rapid, the latter competes successfully as a first step to yield (III*d*). This then dimerizes and oximates. (*ii*) Stepwise condensation of (I*a*) and hydroxylamine hydrochloride to give (I*g*), which then with methyl iodide yields (I*h*). This on treatment with an equimolar amount of sodium hydroxide at 50° for 20 minutes yielded III*e* in 60% yield, m.p. 118 to 120°[11]. A mixture of VIII*c* and III*e* melt from 88 to 95°. The vinyl character of III*e* was confirmed by its ability to add morpholine to yield I*j* in 70% (crude) yield[12]. The final step in this approach involves addition of an N-deuterobase to III*e*, followed by base closure studies. These will be reported on later.

Finally, some of the chemistry of II*a* was investigated. It readily formed a red picrate m.p. 265°, a solid free base, m.p. 103 to 105° and both N-benzoyl and N-phenylthioureido derivatives. When treated with an equimolar quantity of bromine in acetic acid for 24 hours at room temperature it was recovered in 70% yield and had metathesized to a hydrobromide salt, m.p. > 300°, in ca. 20% yield. When it was dissolved in concentrated sulphuric acid at 0° it formed a dark coloured solution. After 15 minutes standing at 0° when this liquor was poured onto ice it deposited a 40% yield of a yellow solid, m.p. 280 to 282°, whose analysis suggests structure X. The most significant feature of II*a*'s behaviour was its stability towards aminolysis and solvolysis. Thus after refluxing for 9 hours in ethanolic solution in the presence of one equivalent of aniline it was recovered quantitatively. When refluxed without further solvent in an excess of aniline some decomposition did occur as ammonia was evolved, however II*a* was recovered to the extent of 65% and no other identifiable product could be isolated. Its ethanolysis rate

[7] Compare (*a*) K. Alder, H. Offermanns and E. Rüden, *Chem. Ber. 74* (1941) 905, 920, 926, and (*b*) Z. Kyi, *Scientia Sinica* (Peking) *4* (1955) 297, *Chem. Abstr. 50* (1956) 11 347 i; (*c*) C. W. Smith, D. G. Norton and S.A. Ballard, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 5280.

[8] See E. A. Braude and F. Nachod, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New York 1955, p. 131 et seq.

[9] Compare e.g. E. A. Braude and F. Sondheimer, *J. Chem. Soc. 1955*, 3754 and references therein.

[10] This loss in optical activity most probably occured during the neutralization, racemization being caused by enolization of the ketonic function.

[11] Cf. Z. Kyi and W. Wilson, *J. Chem. Soc. 1953*, 798–802 and ref. 7*b*.

[12] Compare K. Bodendorf and G. Koralewski, *Arch. Pharm. 271* (1933) 101.

constant (sic), measured spectrophotometrically, at 100° was $< 2 \times 10^{-8}$ sec^{-1}. The lack of solvolytic reactivity displayed by II*a* is exactly in accord with the picture of pyrazole reactivity offered previously[13].

The solvolytic lability of N-acyl heterocycles related to the systems discussed above has received widespread investigation on a quantitative basis recently[14]. Perhaps some observations concerning such lability might be noted. First, the ring to which the acyl group is attached must be intrinsically weakly acidic i.e. it must form a stable anion. Partial (or total) reduction in general decreases the acidity of the ring and causes it to become basic. The acyl derivative should accordingly lose its lablity. This effect we have just demonstrated in the pyrazole case, but it should be equally applicable to the heterocyclic systems studied by others. Again while the additional obvious requirement that the ring nitrogen atom to be acylated must be secondary i.e. have a displacable hydrogen, limits the N-acyl-labile ring systems to certain five-membered heterocycles, some analogous acylonium complexes containing tertiary six-ring nitrogen heterocycles are known[15].

[13] F. L. Scott, *Chimia 11* (1957) 163.

[14] Compare the series of papers (1957 and earlier) by H. A. Staab in *Chem. Ber.* and *Liebigs Ann. Chem.*; T. C. Bruice et al., and M. L. Bender et al. in *J. Amer. Chem. Soc.*, and J. Baddiley et al. in *J. Chem. Soc.*, as well as ref. 13.

[15] Cf. e.g. F. L. Scott and M. T. Scott, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 6077, and ref. 33 therein.

Francis L. Scott* and Margaret T. Scott
Department of Chemistry, University of California at Los Angeles, Los Angeles 24, California, U.S.A.

* To whom requests concerning reprints are to be addressed. Present address; Pennsalt Chemicals Corporation, Whitemarsh Research Laboratories, P.O. Box 4388, Philadelphia 18, Pennsylvania, U.S.A.

Versuche zur Fraktionierung von Polysacchariden an Anionenaustauschern*

12. Mitteilung über Ionenaustauscher[1]

Ionenaustauscher sind wiederholt zur Entsalzung von Polysaccharidlösungen[2] verwendet worden, ohne daß dabei eine nennenswerte Aufnahme der Polysaccharide durch die Ionenaustauscher festgestellt worden ist. Hochmolekulare Pektinstoffe werden von üblichen Anionenaustauschharzen praktisch nicht aufgenommen, die monomere Galakturonsäure sowie niedermolekulare Oligomere werden jedoch leicht eingetauscht[3]. Polyelektrolyte, deren Makromolekeln wegen ihrer Größe nicht in den Austauscher hineindiffundieren können, werden lediglich an der äußeren Oberfläche festgehalten. Diese ist aber bei gewöhnlichen Austauschern zu gering, um größere Mengen von Polyelektrolyten zurückzuhalten.

Sehr feinkörnige Kationenaustauschharze mit großer Oberfläche haben sich zur chromatographischen Fraktionierung von gewissen Proteinen bewährt[4]. Noch geeigneter scheinen Cellulosederivate mit dissoziationsfähigen Gruppen zu sein, die dank ihrer leichten Zugänglichkeit weit größere Mengen von Proteinen festhalten können[5].

Im folgenden ist untersucht worden, ob saure Polysaccharide an sehr feinkörnigen Anionenaustauschern festgehalten werden und eventuell von neutralen Polysacchariden chromatographisch getrennt werden können. Neutrale Polysaccharide bilden zudem mit Borat negativ geladene Komplexe, die sich eventuell ebenfalls an Anionenaustauschern absorbieren lassen sollten. Es wurde daher auch versucht, ob sich feinkörnige Anionenaustauscher in der Boratform für die Fraktionierung von Mischungen von neutralen Polysaccharidgemischen eignen. Niedermolekulare Zucker sind bekanntlich[6] als Borsäurekomplexe an Anionenaustauschern chromatographisch getrennt worden.

Die Versuche wurden mit folgenden zwei Anionenaustauschern ausgeführt: Dowex I-X 10 (feiner als 400 mesh, stark vernetzt, Austauschkapazität 0,7 mäq/1 cm^3) und Dowex I-X 1 (50–100 mesh, schwach vernetzt, Austauschkapazität 0,35 mäq/1 cm^3). Die quantitative Bestimmung der Polysaccharide in den Eluaten erfolgte mit Anthron bzw. Carbazol (Pektin).

Versuche mit den Anionenaustauschern in der OH-Form zeigten, daß saure Polysaccharide adsorbiert werden. Eine Elution der Polysaccharide konnte aber weder mit NaOH- noch mit NaCl- oder Na_2SO_4-Lösungen erzielt werden.

20 mg Pektin konnten z.B. auf einer 2×30-cm-Säule von Dowex I-X 1 vollständig adsorbiert werden, während an einer $2 \times 5{,}7$-cm-Säule von Dowex I-X 10 maximal 25 mg Carrageen adsorbiert werden konnten. Die Verwendung der OH-Formen der Anionenaustauscher erwies sich jedoch für Fraktionierungsversuche als ungeeignet, da die adsorbierten Polysaccharide nicht mehr eluiert werden konnten. Zudem werden auch neutrale Polysaccharide wie Glykogen von Dowex I-X 10 stark adsorbiert.

Versuche mit der Boratform der Anionenaustauscher wurden ausgeführt in der Annahme, daß sich an der Harzoberfläche Polysaccharid-Boratkomplexe bilden, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Stabilität trennen lassen würden. Versuche mit Hefemannan und Glykogen zeigten aber, daß beide Polysaccharide stark adsorbiert

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 23. März 1958. Vgl. K. Steiner, Diplomarbeit ETH, 1957.

[1] 11. Mitteilung: J. Solms und H. Deuel, *Chimia 11* (1957) 311.

[2] z.B. J. Williams und E. Johnson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16* (1944) 23. G.H. Bixler, G. E. Hines, R. M. McGhee und R. A. Shurter, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 629.

[3] H. Deuel, J. Solms und L. Anays-Weisz, *Helv. Chim Acta 33* (1950) 2171.

[4] z.B. S. Moore und W. H. Stein, *Adv. Protein Chem. 11* (1956) 191.

[5] E. A. Peterson und H. A. Sober, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 751. H. A. Sober, F. J. Gutter, M. M. Wyckoff und E. A. Peterson, *ibid. 78* (1956) 756.

[6] J. X. Khym und L. P. Zill, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 2399, *74* (1952) 2090.

werden und selbst mit gesättigter Boraxlösung nicht eluiert werden können.

Da alkalisch reagierende Formen (Hydroxyl- oder Boratform) der Anionenaustauscher die Polysaccharide offensichtlich zu stark adsorbieren, wurden Versuche ausgeführt mit der Cl-Form von Dowex I-X 1 und Dowex I-X 10.

Pektin: An einer 2×20-cm-Säule von Dowex I-X 1 ließen sich insgesamt 23 mg Pektin adsorbieren, das sind 0,6%, bezogen auf die gesamte Austauschkapazität. Mit Dowex I-X 10 wurden an einer 2×5,5-cm-Säule 31 mg Pektin adsorbiert, entsprechend 0,85% der Austauschkapazität. Die H_2O-Eluate der Kolonnen waren pektinfrei (Carbazoltest negativ), enthielten aber Spuren von Substanzen, die mit Anthron reagierten und wahrscheinlich von Galaktanen und Arabanen herrühren, welche als Begleitstoffe in Pektinpräparaten vorkommen. Eine quantitative Abtrennung dieser neutralen Polysaccharide von Pektin war nicht möglich. Das Pektin ließ sich durch 1-*n* NaCl quantitativ eluieren, wobei die Bandenbreite an Dowex I-X 1 rund das Doppelte von derjenigen an Dowex I-X 10 betrug.

Carrageen: An einer 2×5,5-cm-Säule von Dowex I-X 10 ließen sich insgesamt 23 mg Carrageen adsorbieren, entsprechend einer Ausnützung der totalen Austauschkapazität von 0,64%, Dowex I-X 1 adsorbierte etwa viermal weniger Carrageen. Das Carrageen ließ sich mit NaCl-Lösungen nicht eluieren, eine teilweise Desorption gelang erst mit 0,1-*n* Na-Salicylatlösung.

Bei Perkolationsversuchen einer Reihe von neutralen Polysacchariden an Dowex 1-X 1 und I-X 10 in der Chloridform zeigte sich, daß wider Erwarten stets eine gewisse Fraktion der Polysaccharide adsorbiert wurde. Die adsorbierten Fraktionen konnten in allen Fällen mit 0,1-*n* NaCl eluiert werden. Von den folgenden Polysacchariden wurden in der angegebenen Reihenfolge steigende Mengen adsorbiert: Weizenpentosan, lösliche Stärke, natives Dextran, Hefemannan, Glykogen. Diese Fraktioniereffekte wurden sowohl mit Dowex I-X 1 als auch mit Dowex 1-X 10 erzielt. Es konnte noch nicht festgestellt werden, worauf diese Trenneffekte beruhen. Man könnte sich vorstellen, daß sich die Fraktionen nur in ihren Molekulargewichten unterscheiden, indem z.B. hochmolekulare Fraktionen aus sterischen Gründen stärker am Harz haften können. Es wäre aber auch möglich, daß die Polysaccharide chemisch uneinheitlich sind, indem die adsorbierten Fraktionen geringe Mengen von polaren Gruppen enthalten (z.B. Phosphatgruppen in Glykogen[7]), obschon die untersuchten Polysaccharide gewöhnlich als «neutral» betrachtet werden.

[7] M. Pantlischko und J. Matula, *M. Chem. 81* (1950) 179.

Versuche mit Dowex I-X 10 in der Sulfatform zeigten ein von der Chloridform verschiedenes Verhalten. Da die Selektivität von Dowex I für Sulfat etwa viermal größer ist als für Chlorid, sollten die Polysaccharide am Harz in der Sulfatform weniger stark haften. Erwartungsgemäß wurde bei Glykogen und Hefemannan ein geringerer Anteil der Polysaccharide adsorbiert. Eine quantitative Elution der adsorbierten Fraktionen wurde mit 0,1-*n* Na_2SO_4 erzielt. Pektin in geringer Konzentration wurde auch von der Sulfatform quantitativ adsorbiert und konnte mit 1-*n* Na_2SO_4 vollständig desorbiert werden. Gemische von sauren und «neutralen» Polysacchariden, z.B. Pektin und Glykogen, lassen sich daher zweckmäßig durch Elution mit 0,1-*n* bzw. 1-*n* Na_2SO_4 trennen.

Orientierende Versuche mit Dowex I-X 10 in der Chloridform, der mit Boraxlösung konditioniert wurde, ergaben ähnliche Trenneffekte wie die reine Chloridform des Austauschers.

Die bisherigen Versuche lassen darauf schließen, daß sich Fraktionierungen von Polysacchariden am erfolgreichsten an sehr feinen Anionenaustauschern (z.B. Dowex I-X 10) in der Chlorid- oder Sulfatform durchführen lassen. Infolge des geringen Adsorptionsvermögens der Austauscher für Polysaccharide müssen für präparatives Arbeiten entsprechend große Kolonnen verwendet werden.

Vielversprechender scheinen die von Sober *et al.*[5] in die Proteinchromatographie eingeführten chemisch modifizierten Cellulosepräparate zu sein.

Orientierende Versuche mit DEAE-Cellulose[5] zeigten, daß mit diesem Celluloseanionenaustauscher ganz erheblich größere Pektinquantitäten adsorbiert werden können als mit den beschriebenen Anionenaustauschern.

In einem Versuch mit einer 2,5×30-cm-Säule (5 g) von DEAE-Cellulose in der OH-Form konnten 0,884 g Apfelpektin (Veresterungsgrad 73%) adsorbiert werden. Die Elution mit NaCl-Lösungen verschiedener Konzentration gelang nur teilweise, da während der Elution eine partielle Verseifung des Pektins stattfand; die Verseifungsprodukte haften stärker am Austauscher. Versuche zur Trennung von Polysaccharidgemischen mit DEAE-Cellulose sind im Gange.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der Eidgenössischen Stiftung zur Förderung der schweizerischen Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung ermöglicht; wir danken bestens für diese Unterstützung.

K. Steiner, H. Neukom und H. Deuel
Agrikulturchemisches Institut der ETH Zürich

Chronique Chronik Cronaca

Dr. h.c. O. Zipfel 70jährig. Am 23. April vollendete Dr. h. c. Otto Zipfel, Delegierter des Bundesrates für Fragen der Atomenergie und langjähriger ehemaliger Delegierter für Arbeitsbeschaffung und wirtschaftliche Landesverteidigung, sein 70. Lebensjahr. Nach seinem Rücktritt als Delegierter für Arbeitsbeschaffung und wirtschaftliche Landesverteidigung wurde er im Jahre 1956 vom Bundesrat als Delegierter für die Bearbeitung aller Fragen der Atomenergie berufen. Es galt internationale Abkommen abzuschließen, den Verfassungsartikel und das kommende Bundesgesetz vorzubereiten sowie den Beschluß über die Förderung der Forschung zur Annahme zu bringen, Aufgaben, für deren erfolgreiche Lösung sich Direktor Zipfel mit

der ihm eigenen Tatkraft einsetzte. 1954 hat ihm die Universität Bern in Anerkennung seiner dem Lande geleisteten Dienste den Doktor *honoris causa* verliehen.

70e anniversaire du Professeur Paul E. Wenger

Le Professeur PAUL E. WENGER, Directeur des Laboratoires de Chimie Minérale, de Chimie Analytique et de Microchimie a fêté son 70e anniversaire le 27 avril dernier; il a aussi, cette année, 40 ans d'enseignement. Ingénieur-chimiste diplomé de l'Université de Genève, le Professeur WENGER obtint le titre de Docteur ès Sciences en 1911. Successivement Privatdocent en 1912, chef de travaux en 1918, il est nommé Professeur ordinaire de chimie analytique en 1933 et professeur de chimie minérale en 1956. Il assume la charge de Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Genève au cours des années 1946 à 1954. Depuis 1956, il est Recteur de l'Université de Genève. Le Professeur PAUL E. WENGER est l'auteur de plusieurs livres dont un traité de volumétrie et plusieurs ouvrages de chimie analytique qualitative. Il a publié plus de 170 travaux dans le domaine de la chimie minérale et de la chimie analytique. Ses recherches se sont d'abord portées sur la synthèse de l'ammoniaque. En 1930, il crée un laboratoire de microchimie, l'un des premiers en Suisse, et établit une série de méthodes de dosages, par exemple le glucose et l'acide urique dans l'urine, le calcium dans le sang. Il entreprend ensuite l'étude des réactifs analytiques en vue de leurs applications aux domaines de la macrochimie et de la microchimie, puis il effectue un choix de réactifs destinés à l'analyse qualitative minérale et plus particulièrement aux méthodes à la touche. Les résultats de ces travaux ont été publiés dans le deuxième et quatrième Rapport de la Commission des réactions et réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie. Il propose un processus permettant au moyen de l'analyse qualitative à la touche d'obtenir des résultats semi-quantitatifs. Il s'adonne ensuite à l'étude physico-chimique des réactifs analytiques afin de rendre plus aisée la mise au point des différentes méthodes analytiques. C'est ainsi qu'un certain nombre de constantes acide base, constantes de complexe, produits de solubilité ont été déterminés. Le Professeur PAUL E. WENGER a, entre autres, représenté notre pays dans diverses instances internationales en tant que membre de la Commission Internationale des Réactions et Réactifs Analytiques Nouveaux de l'Union Internationale de Chimie, secrétaire européen de la Section de Chimie Analytique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (1949) et Vice-Président de la Commission de normalisation du matériel de laboratoire de l'Union Internationale de Chimie, en juillet 1947. Le Professeur WENGER est titulaire de la médaille de la Société Chimique de France (médaille Lavoisier) et de la médaille des Universités de Liège, Gand et Bruxelles. Il est Docteur *honoris causa* de l'Université de Sao Paulo, membre d'honneur de la Société de Pharmacie et de Chimie de Sao Paulo et Chevalier de la Légion d'Honneur.

Professor Dr. O. Högl 60jährig

Am 30. April beging Prof. Dr. O. HÖGL, Chef der Lebensmittelkontrolle am Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern, seinen 60. Geburtstag. Nach Abschluß seiner Studien an der Abteilung für Naturwissenschaft der ETH, mit Chemie als Hauptfach, trat er 1921 als Chemiker in das kantonale Laboratorium in Zürich ein, das damals unter der bewährten Leitung von Professor BARAGIOLA stand. 1924 erwarb er das eidgenössische Lebensmittelchemiker-Diplom und 1928 den Doktorhut mit einer unter der Leitung von Professor BARAGIOLA ausgeführten Arbeit, betitelt: *Versuch einer Bilanz der Wirkungen verschiedener Weinbestandteile auf den Siedepunkt des Weines.* Nach zweijähriger Tätigkeit als Lehrer der Naturwissenschaften am bekannten Liceum Alpinum in Zuoz wurde er 1932 als Nachfolger von Professor NUSSBERGER zum Kantonschemiker des Kantons Graubünden gewählt, mit welcher Tätigkeit auch der ihm zusagende Chemieunterricht an der Churer Kantonsschule verbunden war. Beim Rücktritt von Professor WERDER im Jahre 1941 wurde er als Chef der Lebensmittelkontrolle an das Eidgenössische Gesundheitsamt berufen. Zugleich erhielt er von der Universität Bern einen Lehrauftrag für Lebensmittelchemie; zwei Jahre später wurde er zum Honorarprofessor ernannt. Als wissenschaftlich interessierter Lebensmittelchemiker und Professor der Lebensmittelchemie hat Professor HÖGL sich, dem vielseitigen Gebiet dieser Disziplin entsprechend, mit sehr verschiedenen Fragen befaßt. Von der Untersuchung des Weines, des Enzianbranntweines, zu derjenigen der Mineral- und Trinkwässer, von der Chemie der Frucht- und Traubensäfte zu derjenigen des Kaffees, der Weizenkeime, des Fleischextraktes, überall hat er wertvolle Beiträge zur Abklärung gewisser Fragen geliefert. In den letzten Jahren befaßt er sich vorwiegend mit der Frage der chemischen Zusätze zu Lebensmitteln sowie der Anwendung der chromatographischen Methoden in der Lebensmitteluntersuchung und in letzter Zeit auch mit der Radioaktivität der Lebensmittel. Von 1949 bis 1956 war Professor HÖGL Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie und präsidiert heute noch unter anderem die Schweizerische Lebensmittelbuch-Kommission.

Akademische Ehrungen. Die Royal Society hat vier ausländische Wissenschafter zu Mitgliedern der Gesellschaft gewählt. Es handelt sich um die Forscher Prof. Dr. A. STOLL (Basel), Prof. Dr. A. LWOFF (Paris), Prof. Dr. N. SEMENOW (Moskau) und Prof. Dr. G. G. SIMPSON (New York).

Universität Basel. Der Erziehungsrat des Kantons Basel-Stadt hat eine Neuregelung des Chemiestudiums beschlossen. Die neue Regelung sieht die Möglichkeit vor, die Grundausbildung in Chemie nach vierjähriger Studiendauer mit einem Diplomexamen abzuschließen. Die Doktorarbeit wird im Anschluß an das Diplom ausgeführt. Die Studiendauer beträgt in diesem Falle ungefähr sechs Jahre. Mit der Einführung des Chemiediploms an der Universität Basel erfolgt eine Angleichung an die Studienordnung anderer schweizerischer sowie ausländischer Hochschulen.

Universität Freiburg. An der Universität Freiburg wurde das erste Institut für Automation und betriebliche Verfahrensforschung *(Operations Research)* in der Schweiz gegründet. Es bezweckt die Förderung der Grundlagenforschung auf diesem neuen Wissensgebiet und gleichzeitig die praktische Ausbildung in der Programmierung elektronischer Rechenautomaten sowie die Lösung praktischer Aufgaben für Verwaltung und Industrie nach den modernen Methoden der Verfahrensforschung. Zum Leiter des Instituts wurde Prof. Dr. BILLETER ernannt.

Eidgenössische Arzneimittelkommission. Der Bundesrat hat vom Rücktritt von Prof. Dr. med. W. LÖFFLER als Mitglied der Kommission unter Verdankung der geleisteten Dienste Kenntnis genommen. Zu seinem Nachfolger wurde Prof. Dr. med. ROBERT HEGGLIN, Direktor der Medizinischen Universitätsklinik in Zürich, ernannt.

42. Schweizer Mustermesse. Die 42. Schweizer Mustermesse, die nach elftägiger Dauer am 22. April zu Ende ging, kann als große Vertrauenskundgebung für die schweizerische Arbeit angesprochen werden. Mit rund 760000 Besuchern wurde eine neue Höchstzahl erreicht. Im Auslanddienst wurden 12936 Besucher aus 93 Ländern registriert. Die Gesamtzahl der ausländischen Besucher wird auf mindestens 30000 geschätzt. Nach den Ergebnissen der mündlichen Umfrage an den Ständen hat der geschäftliche Erfolg die Erwartungen vielfach noch übertroffen. Die 43. Schweizer Mustermesse wird vom 11. bis 21. April 1959 stattfinden.

Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel. Der Verwaltungsrat hat an seiner Sitzung vom 17. April 1958 folgende Beförderun-

gen vorgenommen. Zu Direktoren: Dr. R. Fischer, Dr. O. Isler, PD Dr. A. Pletscher. Zu stellvertretenden Direktoren: PD Dr. F. Studer, O. Tillmanns. Zu Vizedirektoren: J. A. Döring, Dr. J. R. Frey, Dr. F. Gallinger, Ing. H. Gmür, Dr. R. M. Kunz, Dr. G. Reggiani, W. Siefert, W. Spahr.

Max-Planck-Medaille. Anläßlich der Feiern zum 100. Geburtstag des großen deutschen Physikers Max Planck in Berlin ist an Wolfgang Pauli, Physikprofessor an der ETH, in Anerkennung seiner Arbeiten über die Quantentheorie die Max-Planck-Medaille verliehen worden.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 22. Mai: Professor D. J. Cram (University of California, Los Angeles), Thema noch offen. – 5. Juni: Prof. Dr. S. Ochoa (University of New York), Biosynthesis of Nucleic Acid.

Berner Chemische Gesellschaft. 29. Mai: Dr. M. Sanz (Laboratoire Central, Hôpital Cantonal de Genève), Grundlagen und praktische Durchführung der quantitativen Ultramikro-Analyse. – 12. Juni: Prof. Dr. S. Ochoa (University of New York), Biosynthesis of Nucleic Acid.

Chemische Gesellschaft Zürich. 21. Mai: Prof. Dr. O. Ch. v. Schmidt (Chemisches Institut der Universität Heidelberg), Über die Konstitution und Entstehung von Gallotanninen und Ellagengerbstoffen. – 4. Juni: Prof. Dr. S. Ochoa (University of New York), Biosynthesis of Nucleic Acid.

Photographisches Kolloquium ETH, Zürich. 29. Mai 1958: Dr. R. Stettler (wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Kern & Co. AG, Aarau), Photographische Systeme mit veränderlicher Brennweite (17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Dechema-Tätigkeitsberichte 1957. Die Tätigkeitsberichte der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen sind erschienen. Sie geben Auskunft über die Arbeiten der Dechema auf wissenschaftlich-technischem Gebiet und über die Tätigkeit der Max-Buchner-Forschungsstiftung. Im Anhang ist ein Verzeichnis der im Jahre 1956 auf dem Gebiet der chemischen Technik und angrenzender Fachgebiete erschienenen Dissertationen enthalten. Der Bericht ist kostenlos erhältlich bei der Dechema, Frankfurt am Main 7, Postfach.

Achema 1958. Die 12. Ausstellungs-Tagung für chemisches Apparatewesen findet im Rahmen des Europäischen Treffens für Chemische Technik 1958 vom 31. Mai bis 8. Juni in Frankfurt am Main statt. Die Ausstellungsfläche umfaßt 65000 m² in 14 Hallen sowie ein Freigelände von 4700 m². Die Fachgebiete der Achema-Tagung 1958 entsprechen den großen Fachgebieten des chemischen Apparatewesens für Wissenschaft und Technik: Laboratoriumstechnik, Meß-, Regelungs- und Automationstechnik, Werkstofftechnik und Betriebstechnik. Auf dem Gebiet der Betriebstechnik sind Pumpen und Armaturen sowie Verpackungstechnik in Spezialgruppen zusammengefaßt. Besondere Ausstellungsgruppen sind der Kernwissenschaft und -technik, der Forschung und Literatur sowie der Chemietechnik gewidmet. Diesen Fachgebieten sind auch die 97 Diskussionsvorträge der Achema-Tagung zugeordnet, die von Wissenschaftern und Fachleuten der Technik aus acht Ländern in drei Vortragssälen der Achema-Kongreßstadt gehalten werden.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Sommertagung

Samstag, den 21. Juni, in Baden und Würenlingen

Thema: Das schweizerische Reaktorzentrum

1. Teil: Kursaal Baden

9.30 Uhr Begrüßung durch Dr. R. Sontheim, Direktor der Reaktor AG

Anschließend Kurzvorträge über:
Allgemeine Aspekte des Reaktorbaus (Dr. H. Albers)
Chemische Probleme beim Betrieb von Kernreaktoren (Dr. P. Graf)
Metallurgie der Spaltstoffelemente (dipl.-Ing. A. F. Steinegger)
Chemische Spaltstoffaufbereitung (Dr. P. Baertschi)
Neuere Entwicklungen in der Produktion von Radioisotopen (Dr. P. Tempus)
Vorführung von zwei Kurzfilmen

2. Teil: Besuch der Anlagen der Reaktor AG

14.00 Uhr Abfahrt im Autocar nach Würenlingen
Besichtigung der Anlagen der Reaktor AG
etwa 16.00 Uhr Rückfahrt nach Baden

Den Mitgliedern wird Ende Mai eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte zugestellt

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Lehrbuch der Chemie, 1. Teil: *Anorganische Chemie*. Von W. HÜCKEL. 7. Auflage. XXII + 753 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1957. Gebunden DM 22.–. – Die vorliegende Darstellung der anorganischen Chemie zeichnet sich durch besondere Sorgfalt und Gründlichkeit aus. Dem Leser wird ein geschickt ausgewähltes Tatsachenmaterial – im Rahmen einer Anfängervorlesung – anschaulich vorgeführt. An passender Stelle sind die wichtigsten Begriffe der allgemeinen Chemie unter Berücksichtigung ihrer historischen Herleitung erörtert. Die konsequent induktive Darstellung führt aber zu einer gewissen Weitschweifigkeit. Trotz des beträchtlichen Umfanges bleiben viele modernere Anschauungen unerwähnt, deren Kenntnis auch dem Anfänger zugemutet werden darf (Brönstedts Säure-Base-Theorie, chemische Bindung u. a.). Die Bezeichnungen sollten den neuen Nomenklaturregeln gelegentlich etwas besser angepaßt sein. Trotz dieser kleinen Mängel ist das HÜCKELsche Lehrbuch ein didaktisches Meisterwerk. Seine Lektüre kann jedem Anfänger bestens empfohlen werden. *P. Schindler*

Bacterial Fermentations. The First Book in the Series «Ciba Lectures in Microbial Biochemistry». Von H. A. BARKER. 95 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1957. Gebunden. – Im handlichen Buch vermittelt der Autor auf Grund langjähriger eigener Arbeiten die wesentlichsten Grundzüge einiger wichtiger Gärungen. Das Buch wurde in drei Kapitel aufgeteilt. Im ersten Kapitel werden die methanbildenden Bakterien eingehend besprochen. Im zweiten Kapitel wird der Chemismus der Buttersäure-Butanol-Gärung geschildert. Das dritte Kapitel befaßt sich mit dem biologischen Abbau stickstoffhaltiger Verbindungen. Auf die großtechnische Anwendung und praktische Seite dieser Gärungen wird nicht eingegangen. Die zahlreichen vereinfachten chemischen Formulierungen geben eine etwas schematische Darstellung der recht komplizierten Abbaureaktionen, was den Chemiker vielleicht nicht voll befriedigt. Das Buch ist flüssig und klar geschrieben und kann jedem, der mit den eingangs erwähnten bakteriologischen Abbauprozessen in Berührung kommt, bestens empfohlen werden. *W. A. Hüsler*

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im März 1958, verglichen mit März 1957, sowie kumulativ für Januar bis März 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppe	März 1958	März 1957	Januar bis März (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	51 999	47 633	153 293	146 702
b) Chemikalien*	17 596	17 918	46 038	48 356
c) Farbwaren	21 310	27 638	62 902	80 344
d) Fette, Öle usw.**	2 930	3 324	7 646	8 506
Total	93 835	96 513	269 879	283 908

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, für den Monat März 1958, verglichen mit März 1957, sowie kumulativ für Januar bis März 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Kategorien	März 1958	März 1957	Januar bis März (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Maschinen	139 712	121 830	372 257	354 579
Fahrzeuge	9 307	5 757	25 657	18 919
b) Uhren	100 504	110 878	247 917	279 916
Instrumente und Apparate	45 045	42 673	121 040	116 305
c) Chemische Erzeugnisse	93 835	96 513	269 879	283 908
d) Textilien	95 740	97 795	260 095	265 885
e) Erzeugnisse diverser Industrien	109 320	108 379	299 397	300 034
Total	593 463	583 825	1 596 242	1 619 546

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat März 1958, verglichen mit März 1957, sowie kumulativ im ersten Quartal 1958, verglichen mit dem ersten Quartal des Vorjahres, auf:

Warengruppe	März 1958	März 1957	Januar bis März (kumulativ) 1958	1957
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	10 693	10 829	32 978	35 420
b) Chemikalien*	29 553	28 685	80 362	89 949
c) Farbwaren	4 181	5 227	12 535	16 718
d) Fette, Öle usw.**	5 909	11 874	18 357	34 177
Total	50 336	56 615	144 232	176 264

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Spanien: Der Waren- und Zahlungsverkehr mit Spanien war in den letzten Jahren – und ist es immer noch – dadurch gekennzeichnet, daß die schweizerischen Exporte die Einfuhren aus Spanien stark überwiegen. Während sich der Wert der eingeführten spanischen Güter um die 60-Millionen-Grenze bewegte, näherten sich die schweizerischen Exporte bis zum Jahre 1957 der 160-Millionen-Grenze. Diese Diskrepanz zwischen den Einfuhr- und Ausfuhrwerten bewirkte, daß sich der spanisch-schweizerische Clearingverkehr immer schwieriger gestaltete. Zwar wurde ein Teil des Exportes außerhalb des gebundenen Zahlungsverkehrs abgewickelt. Immerhin war über den Clearing noch ein Exportüberschuß zu begleichen, für welchen zusätzliche Mittel geschaffen werden mußten. Es hat sich in den letzten Jahren als zweckmäßig erwiesen, solche Bemühungen zwischenstaatlich zu koordinieren. Anfang März fanden in Bern mit Spanien Wirtschaftsverhandlungen statt, welche am 20. März 1958 durch die Unterzeichnung eines Protokolls zum Abschluß gelangten. Die bisher geltenden Kontingente der Liste A (Liste der schweizerischen Exporte nach

Spanien) wurden für die Dauer von 1958 in gleicher Höhe erneuert. Die Besprechungen betrafen auch die zusätzlichen Einzahlungen in den Clearing, die notwendig sind, um das erreichte Exportvolumen schweizerischer Erzeugnisse nach Spanien ohne Störungen im Ablauf des Zahlungsverkehrs auf der bisherigen Höhe zu halten.

Wenn auch die Normalkontingente der Liste A und folglich auch diejenigen der Chemiepositionen für das Jahr 1958 wiederum keine Erhöhung erfahren konnten, so besteht doch die berechtigte Hoffnung, daß sich die Abwicklung der Exporte im Rahmen der Vertragskontingente für 1958 rascher realisieren läßt und nicht wie bisher erst in den ersten Monaten des folgenden Jahres.

Das Protokoll vom 20. März 1958 legt fernerhin fest, daß die frühere Zone des spanischen Protektorats in Marokko nicht mehr zum spanischen Wirtschaftsgebiet gerechnet wird.

Benelux-Staaten: Am 1. Mai 1957 wurde zwischen der Schweiz und den Benelux-Staaten, als wirtschaftliche Einheit, ein Abkommen abgeschlossen, welches die einzelnen mit diesen Ländern früher vereinbarten bilateralen Waren- und Zahlungsabkommen zu ersetzen hatte. Dieses Handelsabkommen wurde unverändert um ein Jahr, bis zum 31. März 1959, verlängert.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

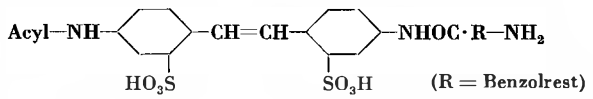
Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Saure Monoazofarbstoffe

Ciba AG, Basel:

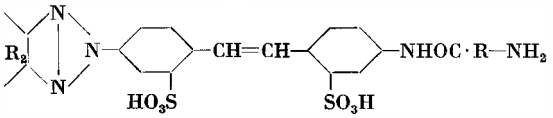
326554 (54). Kupplung von Diazoverbindungen von Aminen der Formel



(R = Benzolrest)

mit von löslichmachenden Gruppen freien Acetoacetyl-aminobenzolen. Reine, grünstichiggelbe Töne auf tierischen, insbesondere aber auf pflanzlichen Fasern. Sehr lichtecht.

326555 (54). Idem, aber mit der Diazoverbindung von Aminen der Formel



(R_2 = Naphtalinrest).

2. Dis- und Polyazofarbstoffe

Sandoz AG, Basel:

324676 (54). Aus 4,4'Tetrazo-tetramethyl-diphenyl, einer Oxynaphtalindisulfonsäure und einem Oxybenzol oder Oxynaphtalin. Für Wolle, Seide, Leder und Polyamide. Reine rote Töne, sehr waschecht.

Compagnie Française des Matières Colorantes, S.A., Paris:

326173 (P 53). Aus einer Tetrazoverbindung, 1 Mol einer Naphtolsulfonsäure und 1 Mol eines Methyl-phenyl-pyrazolons, das eine Sulfonamidgruppe trägt. Für Wolle, Seide und Polyamidfasern; sehr lichtecht.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

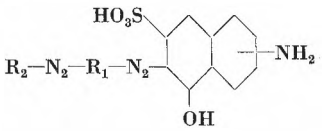
326961 (P 53). Kupplung einer 1-Diazo-8-oxynaphtalinsulfonsäure mit einem Amin, Weiterdiazotierung und Kupplung mit einem Amin, Weiterdiazotierung und alkalische Kupplung mit einer Aminonaphtolsulfonsäure. Auf Baumwolle graue lichtechte Töne, ätzbar.

3. Beizenfarbstoffe

a) Für Baumwolle

Sandoz AG, Basel:

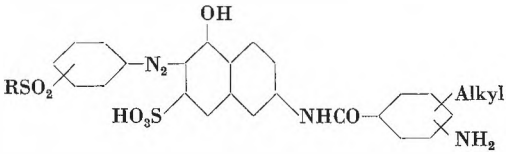
323915 (54). Polyazofarbstoffe der Stilbenreihe, durch Kondensation von 4,4'-Dinitro-1,1'-stilben-2,2'-disulfonsäure mit einem Gemisch einer Verbindung der Formel



und einer Amino-mono- oder -disazoverbindung. Echte Töne, durch Metallisieren noch echter werdend.

326171 (54). Kupferbare Disazofarbstoffe aus 1 Mol einer Trihalogentriazinverbindung, 2 Mol einer J-Säure und 2 Mol eines 2-Diazo-1-oxybenzols. Gute Affinität zur Faser, echte rote Töne.

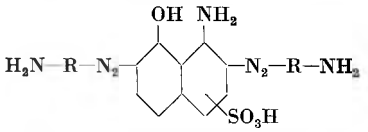
326959 (53). Aus 1 Mol des Farbstoffes der Formel



und 1 Mol einer eine Acylaminogruppe tragenden 1-Naphtol-3-sulfonsäure und Metallisierung. Echte rote Töne.

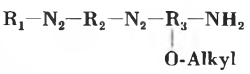
326960 (54). Behandlung von Polyazofarbstoffen aus 1 Mol eines Tetrazodiphenyls, 1 Mol eines Azofarbstoffes aus einem diazotierten Aminophenol und J-Säure und 1 Mol einer Kupplungskomponente der Naphtalinreihe mit einem metallabgebenden Mittel. Klare echte blaue Töne, ätzbar.

326963 (54). Tetrazotierung eines Farbstoffes der Formel



und Kupplung mit 2 Mol einer Aminoazoverbindung. Nachgekupfert echte Grautöne.

326965 (54). Kupplung der Diazoverbindung des Aminoazofarbstoffes der Formel



mit einem Aminoazofarbstoff aus einem Diazobenzol und J-Säure und Metallisierung. Echte Grautöne.

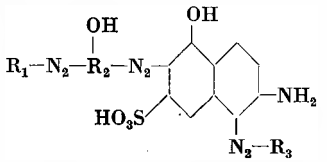
Imperial Chemical Industries Limited, London:

325463 (P 53). Aus 1 Mol *o,o'*-Dioxy-tetrazodiphenyl, 1 Mol 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure, 1 Mol 2-N-arylamino-5-naphtol-7-sulfonsäure und Kupferung. Echte rötlichblaue Töne, beständig gegen Knitterfestausrüstung.

325840 (P 53). Disazofarbstoffe aus tetrazotiertem *o,o'*-Dioxydiphenyl, 1 Mol 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure, 1 Mol einer 2-Benzoylamino-5-naphtol-3,7-disulfonsäure und Behandlung mit kupferabgebenden Mitteln. Lichtechte rotblaue Töne.

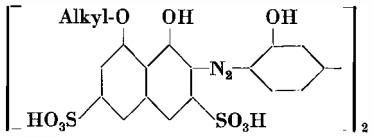
Ciba AG, Basel:

325841 (54). Kupferung von Farbstoffen der Formel



worin bedeuten: R_1 einen fünfgliedrigen Heteroring, R_2 den Rest einer Mittelkomponente, R_3 einen Benzol- oder Naphtalinrest, unter Bildung eines Triazolringes. Echte Töne auf natürlicher und regenerierter Cellulose sowie auf Wolle, Seide und Leder.

326172 (54). Kupferung von Farbstoffen der Formel



Reine echte Töne.

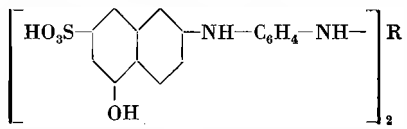
326553 (P 54). Aus in *o*-Stellung zur Oxygruppe kuppelnden Oxynaphtalinen und Diazoverbindungen von Aminodisazofarbstoffen, welche einen 5 gliedrigen Heteroring mit mindestens 2 Heteroatomen tragen. Für tierische und insbesondere pflanzliche Fasern. Nachgekupfert echte Schwarztöne.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

325842 (54). Kupplung von 4,4′-Tetrazodiphenyl mit 1-Alkoxy-8-oxynaphtalinsulfonsäure und Metallisierung. Echte blaue Töne.

J. R. Geigy AG, Basel:

326168 (53). Metallisierbare Tetrakisazofarbstoffe, durch Kupplung von Diazoverbindungen von Aminoazofarbstoffen bestimmter Konstitution mit einer Verbindung der Formel



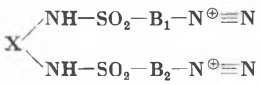
worin R ein Brückenglied bedeutet, das mit Hilfe von sauren funktionellen Gruppen des Kohlenstoffs die N-Atome der Phenylaminogruppen verknüpft. Echte Färbungen.

327727 (53). Kupplung von Tetrazo-diphenyl, das in *o, o′*-Stellung zur Metallkomplexbildung befähigte Gruppen enthält, mit einer Oxynaphtalinsulfonsäure und einem Monoazofarbstoff aus einem Oxynaphtalin und einer Diazoverbindung. Metallisierbar. Echte graue Töne.

b) Für Wolle

J. R. Geigy AG, Basel:

323605 (53). Kupplung von Tetrazoniumverbindungen der Formel



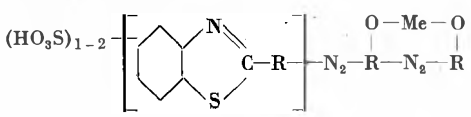
worin B_1 und B_2 Reste der Benzol- oder Naphtalinreihe, X einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest bedeuten, mit 2 Mol Azokomponenten und Metallisierung. Für Wolle, Lacke, Leder und Polyamide. Lichtechte gelbe, orange und braune Töne.

324677 (54). Kupplung einer Diazoverbindung der Benzolreihe, die in *o*-Stellung eine Sulfonsäureamidgruppe trägt, welche am N durch einen organischen Rest substituiert ist, welcher einen zur Teilnahme an der Komplexbildung befähigten Substituenten aufweist, mit einer solchen Komponente, die in Nachbarstellung zu einer HO-Gruppe kuppelt, und Metallisierung. Auch für Leder und Lacke.

Ciba AG, Basel:

324199 (53). Kupplung von Tetrazoverbindungen von Diaminodisazofarbstoffen mit einem Diphenylrest, mit 2 Mol 8-Oxychinolin. Für Wolle, Seide und Leder; metallisierbar.

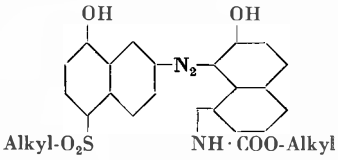
327284 (54). Farbstoffe der Formel



Me bedeutet Cu oder Ni. Für Wolle, Seide, Leder sowie Cellulose. Interessante, echte Töne.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

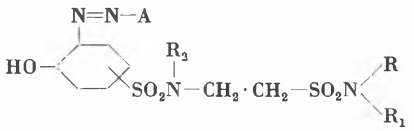
325843 (P 53). Chromierung des Farbstoffes der Formel



derart, daß auf 1 Mol des Azofarbstoffes 0,5 bis 0,7 Atome Cr entfallen. Graue, sehr echte Töne.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

326170 (P 53). Behandlung von *o,o′*-Dioxyazofarbstoffen der Formel

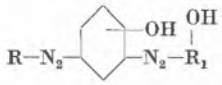


worin A den Rest einer Kupplungskomponente, R und R_1 Alkyl oder Wasserstoff und R_2 Alkyl bedeuten, mit chromabgebenden Mitteln. Wasch- und lichtechte Töne.

326559 (P 53). Dioxyazomethine, durch Kondensation von *o*-Oxycarbonylverbindungen der allgemeinen Formel HO—R—C(H)=O (R = aromatischer Rest) in Gegenwart chromabgebender Mittel mit aromatischen *o*-Oxyaminoverbindungen. Wasserlöslich, trotz Fehlens saurer Reste. Rote bis bordeaux Töne.

Sandoz AG, Basel:

326962 (54). Metallisierung von zwei verschiedenen Azofarbstoffen, wovon der eine der Formel



entspricht und eine wasserlöslich machende Gruppe enthält. Wasserlöslich. Echte Grün- und Brauntöne.

327286 (54). Kupplung von 2-Diazo-1-oxybenzol mit einem 1-Oxyacylamino-7-oxynaphtalin. Echte Töne, metallisierbar.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

327283 (P 53). Behandlung von *o,o′*-Dioxy-azofarbstoffen, welche die Gruppe $-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$ enthalten, mit Chromkomplexverbindungen von aromatischen *o*-Oxycarbonsäuren. Gutes Ziehvermögen aus neutralem Bad. Sehr naßecht. Die beim Färbeprozeß entstehende Vinylsulfongruppe verbindet sich mit dem Wollkeratin.

4. Für Kunstseide

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

323606 (P 53). Wasserunlösliche Farbstoffe aus 5-Diazo-1,2,4-thiodiazolen und solchen Komponenten, die weder Sulfonsäure- noch Carboxylgruppen enthalten. Für halb- und vollsynthetische Fasern, Lacke und Kunststoffe. Klare lichtechte Töne.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt am Main:

324678 (P 53). Kupplung der Umsetzungsprodukte aus Styroloxyd und aromatischen Aminen mit Diazoniumsalzen. Für Acetatseide, Nylon, Perlon und Terylen.

5. Für Leder

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

325462 (P 53). Kupplung von Tetrazodiphenylmethan-dicarbonsäuren mit zwei gleichen oder verschiedenen Kupplungskomponenten, wovon mindestens eine eine Pyrazolonsulfonsäure ist und Metallisierung. Kräftige Rottöne.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

326169 (P 52). Aus 1 Mol eines tetrazotierten Diamins, 1 Mol einer 1-Amino-8-oxynaphtalinsulfonsäure (sauer), 1 Mol einer Diazo- oder Diazoazoverbindung und 1 Mol eines 3,3′-Dioxydiphenylamins, das einseitig bereits gekuppelt sein kann. Satte Oberflächenfärbungen.

6. Pigmente

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

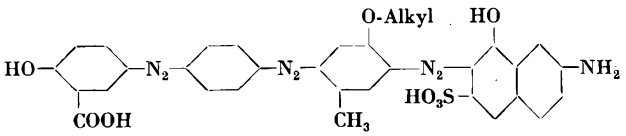
326552 (P 52). Aus 4,4'-Tetrazo-3,3'-dichlordiphenyl und 1-Acetoacetylamino-4-chlor-2,5-dimethoxy- oder -äthoxybenzol. Gelbe Pigmente von hoher Farbkraft. Für Kunstseide und graphischen Druck, sehr lichtecht.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

326964 (P 53). Kupplung von 1-Diazo-2,4-dinitrobenzol mit einem o-Alkoxy-arylamid der 2,3-Oxynaphtoesäure. Für Lacke sowie für graphischen und textilen Pigmentdruck. Sehr lichtecht.

Ciba AG, Basel:

327285 (54). Behandlung von Farbstoffen vom Typ

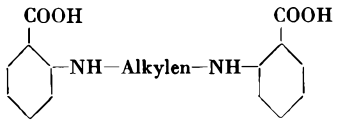


mit kobalt-, nickel- oder kupferabgebenden Mitteln.

7. Andere

Compagnie Française des Matières Colorantes, Paris:

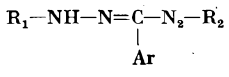
322993 (P 53). Kondensation einer Diazo- oder Tetrazoverbindung mit einer Verbindung der Formel



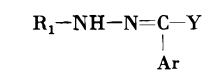
in nicht saurem Milieu. Zur Herstellung von unlöslichen Farbstoffen auf der Faser.

Société Carbochimique, S.A., Bruxelles:

323320 (P 52). Formazan-Farbstoffe der Formel



durch Behandeln eines Hydrazons der Formel



(Y = verseifbarer Rest) mit verseifenden Mitteln und Kondensation mit einem Diazoniumsalz eines aromatischen Amins. Für tierische, pflanzliche und synthetische Fasern sowie als Pigment.

Ciba AG, Basel:

325461 (53). Acylierung der Sulfonsäureamidgruppe von Azofarbstoffen mit solchen Acylierungsmitteln, die einen über eine SO_2- oder CO-Gruppe gebundenen, ein Halogenatom enthaltenden Alkylrest tragen. Bewirkt bessere Waschechtheit. Für Wolle, Seide und Polyamide.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Saure Wollfarbstoffe

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

326966 (P 52). Man diazotiert die Umsetzungsprodukte von 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure mit aromatischen Aminen und spaltet die Diazogruppe ab. Echte klare Töne.

Sandoz AG, Basel:

326557 (54). Umsetzung von 5-Acylamino-1,9-isothiazolanthronen (Acyl = Rest einer Halogenfettsäure) mit Alkalimetallsulfiten. Gelbe Töne auf Wolle, Seide und Polyamiden; Polyacrylnitrile sind nach der Cupro-Ionen-Methode zu färben.

326558 (54). Behandlung von 3'-Benzoyl-4-alkylsulfonyl- oder -arylsulfonylamino-1,9-anthrapyridon-2-sulfonsäure mit einem hydrolysierenden Mittel. Scharlachrote Töne.

2. Küpenfarbstoffe

a) Acylaminoanthrachinone

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

323610 (54). Kondensation von 2-Phenyl-4,6-dichlor-1,3,5-triazin mit 2 Mol 1,4-Diamino-2-acetylaminoanthrachinonen. Auf Cellulose und Polyamiden blaue Töne.

b) Andere Ringsysteme

Ciba AG, Basel:

323608 (53). Verschmelzen von 1-Aminoanthrachinon mit höchstens der vierfachen Menge Alkaliphenolat, wobei man die Schmelze durch Zusatz von Wasser rührbar hält.

326968 (54). Halogenierung von ringförmigen Carbonylverbindungen, wie Anthrachinonylamino-benzanthronen, in einer wasserfreies Aluminiumchlorid enthaltenden Schmelze. Zum chlorechten Färben und Bedrucken von Cellulose.

327728 (54). Behandlung von 1,4-Diamino-anthrachinonen, die in 2-Stellung einen 5- oder 6 gliedrigen Ring mit 2 Heteroatomen aufweisen, wovon eines ein ausschließlich ringförmig gebundenes N-Atom ist, mit einem die 4-ständige Aminogruppe in eine Acylaminogruppe überführenden Mittel. Für tierische und pflanzliche Fasern und für Polyamide. Echte graue bis blaue Töne.

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt:

323609 (54). Kondensation von Benzthiazolcarbonsäuren mit 3,4-Phtaloyl-2-aminoacridon. Gute Löslichkeit, echte blaue Töne auf Cellulose.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

325465 (P 53). Isodibenzanthron. Durch Umsetzen von Bz_1-Halogenbenzanthron mit Alkalisulfiden und Behandeln des entstandenen Benzanthronylsulfids in der gleichen Schmelze mit alkalischen Kondensationsmitteln.

3. Leukoester

Durand & Huguenin AG, Basel:

326967 (54). Veresterung von schwer veresterbaren Anthrachinon-Küpenfarbstoffen in Gegenwart eines Diäthylcyclohexylamins.

4. Für Kunstseide

Sandoz AG, Basel:

323321 (54). Acylierung von 1-Amino-4-oxyanthrachinonen mit funktionellen Derivaten niedrigmolekularer Methoxyfettsäuren, in denen der Ätherrest durch mindestens zwei Methylengruppen von der HOOC-Gruppe entfernt ist. Rauchgasechte Töne auf Acetat- und Polyesterfasern.

323322 (54). Kondensation von 1,4-Dioxy-anthrachinonen mit 2-Cyanäthylamin. Auf Acetat- und Polyesterfasern rauchgasechte rotviolette Töne.

323611 (54). Umsetzung eines 1-Halogen-2-nitrobenzol-4-sulfonsäureamids mit Aminen. Auf Acetat-, Polyamid- und Polyesterfasern echte, reine, grünstichige Gelbtöne.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

323607 (P 52). Umsetzung von 1,4-Diamino-anthrachinonen mit im Kern substituiertem Cyclohexylamin. Für Celluloseester- und Polyamidfasern. Gutes Ziehvermögen.

Ciba AG, Basel:

323916 (53). Aus o-Halogen-nitro-arylen, welche in *p*-Stellung zum Halogenatom einen durch Veresterung in eine Sulfonsäureestergruppe überführbaren Rest enthalten, durch Veresterung und Ersatz des Halogenatoms durch eine Aminogruppe. Unlöslich in Wasser. Zum Färben von Acetat-, Polyvinylchlorid- und Polyesterfasern sowie von Ölen und Lacken. Gute Echtheiten.

324679 (53). Kondensation von 1,5-Dioxy-4,8-dinitro-anthrachinon oder von 1,8-Dioxy-4,5-dinitro-anthrachinon mit durch Oxyalkylgruppen substituierten Aminobenzolen. Dabei werden die Nitrogruppen durch Oxyalkyl-phenylaminogruppen ersetzt. Verwendbar als Pigmente zum Färben von Celluloseestern, Polyamiden und Polyestern. Blaue Töne.

325082 (54). Umsetzung von 1,5-Dioxy-4,8-dinitro-anthrachinon oder 1,8-Dioxy-4,5-dinitroanthrachinon mit einem primären Amin, dessen N-Atom an ein zyklisches C-Atom gebunden ist, so daß mindestens eine Nitrogruppe durch den Rest des Amins ersetzt wird. Verwendbar als Pigmente zum Färben von Celluloseestern, Polyamiden, Polyestern. Blaue Töne.

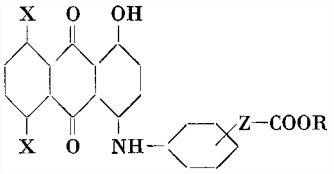
325464 (53). Dioxy-di-(arylamino)-anthrachinone, durch Umsetzung von Anthrachinonen mit zwei α-ständigen Oxygruppen und zwei α-ständigen, durch Arylaminogruppen ersetzbare Substituenten, mit 2 Mol eines Phenylamins. Verwendbar als Pigmente und zum Färben von Celluloseestern, Polyamiden und Polyurethanen. Licht- und gasecht.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt am Main:

324441 (P 53). Umsetzung von Aminoanthrachinonen mit Styroloxyd oder dessen alkyl-substituierten Derivaten. Echte Töne auf Acetatseide, Polyamid- und Polyesterfasern.

Imperial Chemical Industries Limited London:

326556 (P 53). Umestern eines Glykols mit einem Alkylester der Formel



worin bedeuten: ein X Hydroxyl, das andere X Nitro, Z einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 2 C, durch Erhitzen. Blaue echte Töne auf Acetatseide und Polyesterfasern.

C. Andere Farbstoffe

1. Phtalocyanine

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

323612 (P 53). Durch Umsetzung von Phtalocyaninsulfochloriden mit 4-Amino-4′nitrodiphenylamin-2′-sulfonsäure. Klare echte Grüntöne auf Leder und Papier.

Interchemical Corporation, New York:

326560 (54). Aus Monochlorphtalsäureanhydrid, Dichlorphtalsäureanhydrid, Harnstoff und Kupferchlorür, in Gegenwart von Ammoniummolybdat. Für Druckzwecke, sehr lichtecht.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

327730 (P 52). Umsetzung von in alkalischen Mitteln löslichen Phtalocyanin-Kobaltkomplexen mit Polyaminen. Auf Substraten zu echten, tiefblauen Färbungen entwickelbar.

2. Schwefelfarbstoffe

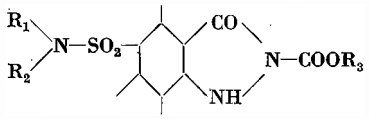
Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt:

327729 (P 53). Phtalocyanin-Schwefelfarbstoffe, durch Einwirkung von Hydroxylamin und Chlorsulfonsäure auf Phtalocyanine und Reduktion. Grüngraue bis blaugraue Töne, lichtecht.

3. Andere

Imperial Chemical Industries Limited, London:

322621 (P 52). Indazolone der Formel



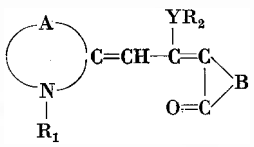
worin R_1 und R_2 Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest, R_3 Alkyl bedeuten, durch Einführung der Carbalkoxygruppe in die 2-Stellung des entsprechenden Indazolons. Verwendbar als Farbkuppler für photographische Zwecke, gibt mit Diäthylaminoanilin purpurrote Töne.

Ciba AG, Basel:

324680 (53). Oxazinfarbstoffe, durch Kondensation von organischen Verbindungen, welche mindestens zwei mit Aminogruppen reaktionsfähige Halogenatome aufweisen, wie Halogenide von Terephtalsäure und Fumarsäure, Cyanurchlorid, einerseits mit aminogruppenhaltigen Oxazinen und andererseits mit oxazinringfreien Aminen. Auf Leder, Seide, Wolle, Polyamide, Pypier usw. reine lichtechte Töne.

Agfa Aktiengesellschaft für Photofabrikation, Leverkusen-Bayerwerk:

325083 (P 52). Neutrocyanine, durch Umsetzung von Merocyaninen der Formel



worin R_1 = Alkyl, Aryl oder Aralkyl
R_2 = H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl
A und B = Glieder eines 5gliedrigen heterozyklischen Ringsystems und
Y = O, S oder Se bedeuten,

mit primären oder sekundären Aminen. Für photographische Halogensilberemulsionsschichten sowie für Textilien.

Leuchtstoffe

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH, München:

323917 (P 52). Durch verschiedene Strahlungsarten anregbarer Leuchtstoff, enthaltend eine Komplexverbindung eines Erdalkalifluorids und eines Erdalkalisilikates mit einem Zusatz von 4-wertigem Titan als Aktivator. Für elektrische Entladungslampen.

Kunstseide

Imperial Chemical Industries Limited, London:

323561 (P 53). Schmelzspinnverfahren, bei welchem der Druck, mit dem die Spinnmasse durch die Düsen gepreßt wird, noch zum Dichten des Spinnkopfes benützt wird.

W.C. Heraeus GmbH, Hanau am Main:

323563 (P 53). Spinndüse, bestehend aus einer Legierung, die Platin und 10 bis 30 % Iridium enthält. Sehr korrosionsfest.

VEB Thüringisches Kunstfaserwerk «Wilhelm Pieck», Schwarza:

323870 (P 54). Verfahren zum Schmelzspinnen, unter Verwendung von mit Einbuchtungen versehenen Düsenöffnungen, so daß ein Faden mit profiliertem Querschnitt entsteht. Solche Fäden weisen verbesserte textile Eigenschaften auf.

Courtaulds Limited, London:

324629 (P 53). Aufbringen von Flüssigkeit auf Kunstfasern, die schraubenförmig über ein Walzenpaar laufen, auf die eine Walze und Abstreifen auf diejenige Seite der Walze, auf der das Fadenpaket von der Walze abläuft, wobei die vom Abstreifer gesammelte Flüssigkeit auf das Fadenpaket übertragen wird.

326495 (P 53). Verspinnen von Viscose in Gegenwart kleiner Mengen eines 2-Mercapto-benzthiazols. Gibt Fäden mit ungekerbter Oberfläche und geringem Wasseraufnahmevermögen.

Inventa AG für Forschung und Patentverwertung Luzern, Luzern:

326113 (53) Gekräuselte Stapelfaser. Ein frisch gesponnenes Faserkabel wird verstreckt, gewaschen und mit einem Feuchtigkeitsgehalt von mehr als 5 % und einer Einzugsgeschwindigkeit von mehr als 100 m/min in eine Stauchkräuselkammer eingeführt.

The Dow Chemical Company, Midland:

326492 (53). Verspinnen einer wässerigen, ein Salz eines mehrwertigen Metalls enthaltenden Polyacrylnitrillösung und Behandlung der Fäden vor dem Trocknen mit einer Substanz, welche die Metallionen komplex zu binden vermag, bis der Salzgehalt auf 0,2 % gesunken ist.

327226 (53). Fäden aus Polyacrylnitril. Die frisch gesponnenen Fäden werden im Gelzustand zwecks Koagulierung mit Ionenaustauschern behandelt.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

326493 (P 53). Spinnlösung aus Polyacrylnitril, unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Glykolsäurenitril und einem Diester der Formel

$$CH_3(CH_2)_n \cdot COO \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot (CH_2)_n \cdot CH_3 \quad (n = 0 \text{ bis } 2).$$

Diese Lösungen neigen nicht zu Gallertbildung.

326494 (P 53). Scheuerfeste Fäden aus Polyacrylnitril. Bei ihrer Herstellung wird der Lösung 2 bis 30 % Polyvinylacetat zugesetzt.

326912 (P 52). Gekräuselte Stapelfasern, durch heißes Verstrecken von frisch gesponnenen Fäden, Waschen unter Spannung, Behandeln mit Wärme und anschließendem Stauchen.

«Polymer» Industrie Chimiche S.p.A., Mailand:

326496 (P 53). Mit sauren Farbstoffen färbbare Faser, aus einer Mischung eines Vinylchloridpolymers und einem Polymer einer Pyridinverbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung in einer Seitenkette.

Spinnfaser Aktiengesellschaft, Kassel-Bettenhausen:

326913 (P 53). Öffnen eines nassen Zellwollvlieses, durch Verbiegung bis zu 180° unter gleichzeitigem Durchblasen von Luft von der konvexen Seite her.

J. A. Benckiser GmbH, Ludwigshafen am Rhein:

327227 (P 52). Mittels Pigmentfarbstoffen färbbare Reyonfaser. Der Spinnlösung werden in alkalischem Medium lösliche Komplexbildner, z. B. kondensierte Phosphate, zugesetzt. Verbessert die Echtheit der Ausfärbungen.

Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke:

327670 (54). Zusatz von Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen zu Viscoselösungen, Behandeln mit Oxydationsmitteln und Verspinnen. Die Farbstoffteilchen haben eine Größe von weniger als 5 μ.

E. Meyer

CHIMIA

Volumen 12 Fasc. 6 1958 Pag. 159–190

200 Jahre Geigy

Im Jahre 1958 feiert die J. R. Geigy AG, Basel, das Jubiläum des 200jährigen Bestehens. Dies ist ein außergewöhnliches Ereignis, da die Unternehmen, die auf eine zweihundertjährige Geschichte zurückblicken können, nicht zahlreich sind. Auf dem Gebiete der Chemie ist die Firma Geigy vielleicht die älteste, die sich in ungebrochener Kontinuität zu einem Chemieunternehmen entwickelt hat. Die nachfolgenden Ausführungen stützen sich großenteils auf die beiden Jubiläumsbücher: *Geschichte des Geigy-Unternehmens von 1758–1939*, ein Beitrag zur Basler Unternehmer- und Wirtschaftsgeschichte von Dr. ALFRED BÜRGIN, und *Geigy heute*, die jüngste Geschichte, der gegenwärtige Aufbau und die heutige Tätigkeit der J. R. Geigy AG, Basel, und der ihr nahestehenden Gesellschaften.

Porträt des Gründers JOHANN RUDOLF Geigy im Kreis seiner Familie, links sein Sohn und Nachfolger HIERONYMUS (Porträt von ANTON DEBILY, 1782)

Geschichte des Geigy-Unternehmens

Als 1758, also zur Zeit Ludwigs XV. und Friedrichs des Großen, JOHANN RUDOLF GEIGY, Sproß einer seit über hundert Jahren in Basel ansässigen Familie, seine Drogen- und Materialwarenhandlung im «Hause zum Reischenberg» an der Freien Straße eröffnet, unterstehen Handel und Gewerbe in Basel noch ganz der strengen Aufsicht der Zünfte. Indessen sind bereits die Anfänge einer Industrie erkennbar: es ist die Seidenweberei, die gegen Ende des 18. Jahrhunderts in Basel und Umgebung bereits 9000 Menschen beschäftigt, und auf der sich damals Wohlstand und Bedeutung der Stadt gründet. Bereits zu jener Zeit ist Basel auch ein Zentrum des Drogenhandels, und 1810 steht die Firma Geigy nach der Größe des Warenlagers an vierter Stelle der Basler Drogenhändler. Der Kampf gegen die engen Beschränkungen der Zunftordnung, in dem J. R. GEIGY damals praktisch steht, wird gleichzeitig von vielen führenden Geistern der Epoche auch in Wort und Schrift gegen die

veralteten wissenschaftlichen und politischen Theorien geführt. In Basel ist es vor allem ISAAC ISELIN, der die aus Frankreich stammende Lehre des Physiokratismus leidenschaftlich vertritt und sie, den schweizerischen und baslerischen Verhältnissen anpassend, von der Landwirtschaft auch auf Handel und Gewerbe ausdehnt.

Nach JOHANN RUDOLF übernimmt HIERONYMUS GEIGY die Leitung der Firma, und 1824 bis 1856 ist es CARL GEIGY, der ihre Geschicke lenkt. Es ist die Zeit, da der Basler Professor CHRISTOPH BERNOULLI als bedeutender Lehrer die Ideen des Liberalismus verkündet. Unter der Führung von CARL GEIGY beginnt die Firma, die 1846 bereits 43 für sie tätige Vertreter in Europa zählt, mit der Herstellung von Farbdrogen; er erweitert also das Tätigkeitsgebiet über den bloßen Handel hinaus, zunächst auf rein handwerklicher Grundlage, seit 1856 unter Verwendung von Maschinen mit Dampfantrieb. Deutlich kommt in dieser Entwicklung zum Ausdruck, wie die Textilindustrie, damals neben der Uhrenindustrie die bedeutendste, zur Anregung zweier neuer Industriezweige geführt hat, der chemischen und der Maschinenindustrie. Neben dem Fabrikanten ist CARL GEIGY ein typischer Handelsherr und Politiker: er beteiligt sich an der Gründung von Banken, ist Präsident der Centralbahngesellschaft, Experte in Eisenbahnfragen und Mitglied des Großen und des Kleinen Rates der Stadt Basel.

Die Entdeckungen der physikalischen und chemischen Forschung werden in zunehmendem Maße industriell verwertet, Wissenschaft und Industrie treten in enge Beziehung. Mit dem Wachstum der Unternehmen drängen sich soziale und wirtschaftspolitische Fragen immer mehr in den Vordergrund: die Epoche des Hochkapitalismus geht ihrer vollen Entfaltung entgegen. In dieser Zeit, von 1856 bis 1901, steht JOHANN RUDOLF GEIGY-MERIAN an der Spitze der Firma. Mit der Aufnahme der Fabrikation von Anilinfarben wird diese zum Großunternehmen. Die Erfolge des 1888 von ihm gewonnenen genialen Chemikers TRAUGOTT SANDMEYER bringen dem Unternehmen Berühmtheit auf dem Gebiete der Wollfarbstoffe. Die Extraktion natürlicher Farbstoffe verliert allmählich an Bedeutung. Wie sein Vater ist auch GEIGY-MERIAN Mitglied zahlreicher Verwaltungsräte, aktiver Politiker und spielt als Nationalrat eine bedeutende Rolle im damaligen öffentlichen Leben. 1883 beruft er seinen Neffen CARL KOECHLIN-ISELIN in die Leitung des Unternehmens, damit den Rahmen des engsten Familienkreises sprengend. 1901 wird die Firma zur Aktiengesellschaft; in der Führung des Unternehmens tritt erstmals eine Arbeitsteilung ein. Die internationale Handelspolitik erzwingt die Verlagerung von Produktionsstätten ins Ausland. Vereinbarungen mit der schweizerischen und ausländischen chemischen Industrie werden notwendig. Der Ausbau zum Konzern beginnt. Aus dem leitenden Handelsherrn entwickelt sich der Manager, aus dem patriarchalischen Arbeitsverhältnis eine gesetzlich geregelte Beziehung zwischen Arbeitgeber und Arbeitnehmer.

Das Wachstum des Unternehmens äußert sich auch in der Ausdehnung des Produktionsgebietes: während sich Geigy bis 1930 fast ausschließlich der Fabrikation von Textilfarbstoffen und Gerbstoffen widmete, wendet es sich nun sukzessive der Textilveredlung, dem Textilschutz, der Schädlingsbekämpfung und den pharmazeutischen Produkten zu. 1938 beträgt der Farbstoffanteil umsatzmäßig noch 90 %, 1952 ist er erstmals unter 50 % gesunken. 1941 erringt die Firma mit dem DDT, das Dr. PAUL MÜLLER 1948 den Nobelpreis für Physiologie und Medizin einbringt, über den Kreis seiner Abnehmer hinaus Weltruhm.

Geigy heute

Heute umfaßt die Produktion der J. R. Geigy AG folgende, entsprechend den Verkaufsabteilungen in vier Hauptgruppen zusammengefaßte Erzeugnisse:

I. Farbstoffe und Gerbstoffe
  a) Farbstoffe für die Textilindustrie
    Farbstoffe für Cellulosefasern
    Farbstoffe für animalische Fasern
    Farbstoffe für Halbwolle
    Farbstoffe für Acetatseide und synthetische Fasern
    Farbstoffe für den Zeugdruck
  b) Farbstoffe, Gerbstoffe und Hilfsmittel für die Lederindustrie
    Farbstoffe für die Lederindustrie
    Synthetische Gerbstoffe
    Hilfsmittel für die Lederindustrie

II. Chemikalien und Pigmente
  a) Hilfsmittel und Veredlungsprodukte für die Textilindustrie
    Mottenschutzmittel
    Optische Aufheller
    Netz-, Wasch- und Dispergiermittel
    Färbereihilfsmittel
    Weichmachungsmittel
    Komplexbildner
  b) Farbstoffe und Hilfsmittel für die Papierindustrie
    Farbstoffe für die Papierindustrie
    Hilfsmittel für die Papierindustrie
  c) Pigmente, Spezialfarbstoffe und Chemikalien für verschiedene Industrien
    Pigmente und Spezialfarbstoffe
    Chemikalien für verschiedene industrielle Zwecke

III. Pharmazeutika
    Antihistaminika
    Antikoagulantia
    Antiseptika
    Desinfizientia
    Chemotherapeutika
    Nervina
    Antirheumatika
    Varia
    Pharma-Farben

IV. Schädlingsbekämpfungsmittel
  a) Wirksubstanzen
    Insektizide
    Akarizide
    Fungizide
    Herbizide
    Rodentizide
    Insekten abhaltende Mittel

Präparate zur Beeinflussung des Mineralstoffhaushaltes von Pflanzen (Chelate)
Fremde Substanzen

b) Anwendungsgebiete und Handelspräparate
Pflanzenschutz
Materialschutz
Hygiene

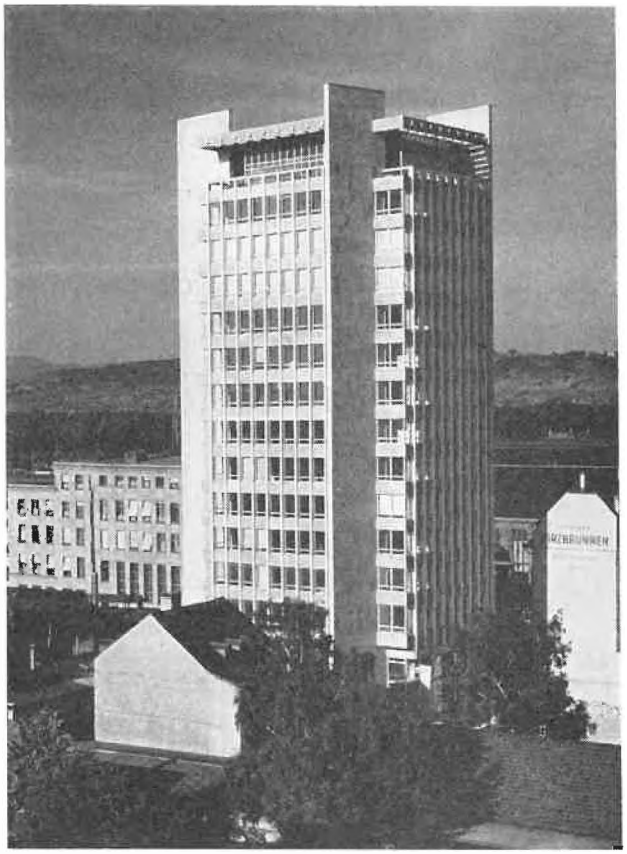
In der englischen Tochtergesellschaft werden außerdem Chemikalien für Kunststoffe hergestellt.

Mit der Entwicklung zum Weltunternehmen hat sich immer mehr die Notwendigkeit einer einwandfreien Planung und Organisation von Forschung, Fabrikation, Verkauf und Verwaltung gezeigt. Besonders deutlich wird dies bei der Entdeckung des DDT, das inmitten des Zweiten Weltkrieges mit der vergrößerten Seuchengefahr und dem erhöhten Erntebedarf auf dem Markt erscheint: in der ganzen Welt ist die Nachfrage nach diesem Produkt gewaltig und stellt die Firma vor schwierige, insbesondere auch patent-, marken- und lizenzrechtliche Probleme.

Vor dem Zweiten Weltkrieg verfügt Geigy über vier Tochtergesellschaften mit Hauptfunktionen, nämlich die Geigy Company Inc., New York, die Geigy Colour Company Ltd., Manchester, die Produits Geigy S.A., Huningue, und die Geigy S.A., Milano; dazu das rechtlich nicht selbständige Werk Grenzach. Ferner besitzt die Firma in der Schweiz, in Deutschland, in Italien und in England insgesamt sieben Filialgesellschaften; außerdem ist sie an den Gemeinschaftswerken der damaligen Basler Interessen-Gemeinschaft (Ciba, Sandoz, Geigy) in Seriate (Italien), Clayton (England) und Cincinnati (USA) beteiligt sowie an zwei Schweizer Fabriken. Unmittelbar vor Ausbruch des Krieges werden noch eine Tochtergesellschaft in Brasilien und die wichtigen Geigy-Werke Schweizerhalle AG gegründet.

Während des Krieges erfolgen Neugründungen und Beteiligungen in Spanien, Portugal, England, Frankreich und Schweden. Nach Kriegsende entschließt sich das Unternehmen, gezwungen durch die neu aufgetretenen handels-, zoll-, finanzpolitischen und kaufmännischen Schwierigkeiten, innerhalb von weniger als zwei Jahren zur Gründung von zwölf neuen Gesellschaften, u. a. in Paris, Casablanca, Buenos Aires, Montreal, Mexiko, Johannesburg und Sydney, denen vorwiegend der Verkauf und die Wahrung der Interessen obliegt. Es entsteht der eigentliche Konzern, der in den nachfolgenden Jahren organisatorisch gefestigt und durch Erwerb einer Fabrikationsstätte in der Gegend von Providence (USA) sowie durch Gründung von Verkaufsorganisationen in Deutschland und Österreich, einer Produktionsgesellschaft in McIntosh (Alabama), der Suhrid Geigy Private Ltd. in Indien und eines Stützpunktes in Honkong auf den heutigen Stand gebracht wird.

Nach wie vor übt das Stammhaus (Basel und Schweizerhalle) in Forschung einerseits, Verkauf und Verwaltung andererseits zentrale, koordinierende Funktionen aus. Dies kommt schon darin zum Ausdruck, daß unter den 2813 hier beschäftigten Personen das Verhältnis zwischen Arbeitern, Wochenlöhnern und Betriebsangestellten zu kaufmännischen und technischen Angestellten den kleinen Wert von 1,7 : 1 aufweist. Es spiegelt sich aber auch in der Zunahme von Forschungs- und Verwaltungsgebäuden wider, die heute den eigentlichen Fabrikationsbetrieb im Basler Rosental ringförmig umschließen.



Das Bureauhochhaus der J. R. Geigy AG in Basel für verschiedene Verkaufsabteilungen

Der Personalbestand des gesamten Konzerns beträgt heute rund 8000. Trotz dieser mächtigen Entwicklung wird das Verhältnis von Mensch zu Firma weiterhin stets gepflegt, wofür die Sozialaufwendungen der Firma deutlich sprechen. Die Stiftungskapitalien für alle sozialen Stiftungen zusammen betrugen im Jahre 1957 rund 80 Millionen Franken. Arbeiterwohnungen, Stipendien, Ausbildungsinstitutionen, sportliche und gesellschaftliche Anlässe – sie alle sollen dazu beitragen, Arbeits- und Verantwortungsfreude, Sinn für Gemeinschaft und Zusammengehörigkeit, gegenseitiges Verständnis und menschliche Achtung zu fördern. Hier liegt ein Pfeiler des Geigy-Unternehmens, das heute mit Stolz auf seine 200jährige Vergangenheit zurückblicken kann. *O.*

Dokumentation in der Chemie

An der Winterversammlung 1958 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 8. Februar 1958 in Bern kam das Thema «Dokumentation in der Chemie» zur Sprache. Mit der ausführlichen Wiedergabe sollen die interessanten Ausführungen der drei Referenten einem weiteren Kreise zugänglich gemacht werden.

Die allgemeine Bedeutung der Dokumentation

Von Ernst Rickli, Bern
Generaldirektion PTT, Sekretär der Schweizerischen Vereinigung für Dokumentation

Wer in Wissenschaft, Forschung oder Technik tätig ist, schätzt die großen Vorteile des fachlichen Schrifttums, weil er ohne dieses nicht mehr auskommt. Es ist aber zu einer wahren Flut angestiegen, und es stellt sich in zunehmendem Maße die Frage, wie diese mit einem verantwortbaren Aufwand an Zeit und Geld noch bewältigt werden kann.

Nach der Erfindung des Buchdrucks um das Jahr 1440 herum sind der Verbreitung des Wissens, der Ergebnisse geistigen Schaffens, neuer Erkenntnisse usw. bald weiteste Tore geöffnet worden. Denn auf die ersten Bibeldrucke folgte rasch das weltliche *Buch*. Und im Jahr 1665, also etwas mehr als hundertfünfzig Jahre später, brach eine weitere Epoche an mit dem Erscheinen der ersten wissenschaftlichen *Zeitschrift*, dem *Journal des savants*, das von Denis de Sallo als wissenschaftlich-kritische Monatsschrift gegründet wurde. Einen dritten wichtigen Meilenstein in der Entwicklung der wissenschaftlichen Literatur setzte das Jahr 1791, als Frankreich durch sein Gesetz über die gewerbliche Erfindung mit der bisherigen Auffassung brach und dem Recht des Erfinders den Weg zu den allgemeinen Menschenrechten bahnte. Zu Buch und Zeitschrift gesellte sich in der folgenden Entwicklung die *Patentschrift*.

Buch, Zeitschrift und Patentschrift dienen heute unzweifelhaft der Information aller irgendwie interessierten Kreise. Auch wenn diese drei Publikationsarten unter ganz verschiedenen Gesichtspunkten miteinander verglichen werden, so ergeben sich doch stets bestimmte, für jede von ihnen typische Merkmale. Schon in der äußern Form unterscheiden sie sich deutlich voneinander, desgleichen in ihrer Aufmachung, im Sprachstil, im unmittelbaren Zweck, im Aktualitäts- wie im Dauerwert. Der Aktualitätswert ist bei der Patent- und bei der Zeitschrift betonter als beim Buch. Hingegen kommt diesem im allgemeinen größerer Dauerwert zu. Buch und Zeitschrift verfolgen aktive Ziele, man orientiert den Leser, damit er vom Gebotenen, von neuen Erkenntnissen und Erfahrungen Gebrauch machen kann. Die Patentschrift tendiert in die Gegenrichtung. Sie teilt das mit, was geschützt werden soll, also das, was der Leser nicht verwerten darf. In diesem Sinne dominiert hier die passive Seite der Information.

Man spricht allenthalben von *Literaturflut*. Wie sieht diese aus? Nach einer Statistik der Unesco[1] brachten 45 Länder, die statistische Unterlagen lieferten, 1954 zusammen 216286 Werke heraus; die Weltproduktion wird für dieses Jahr auf 270000 bis 290000 Titel geschätzt, oder 10 bis 15 % mehr als unmittelbar vor dem Zweiten Weltkrieg. Über Mathematik und Naturwissenschaften (= Gruppe 5 der Internationalen Dezimalklassifikation) kamen 12644 neue Werke in den Handel, wovon ein Viertel allein in der UdSSR.

Bei den Zeitschriften haben wir weniger konkrete Angaben. Zwar enthält die *World List of Scientific Periodicals*[2] für die Jahre 1900 bis 1950 rund 50000 Titel.

Professor Eppelsheimer[3] schätzte vor nicht langer Zeit, daß jährlich etwa 30000 Jahrgänge ernst zu nehmender wissenschaftlicher Zeitschriften mit rund 3 Millionen Aufsätzen erscheinen. Und Professor Pfender[4] stellte fest, daß das naturwissenschaftliche und technische Schrifttum – als Ausdruck der gewaltigen Entwicklung der Naturwissenschaften und der Technik, die eines der wesentlichen Charakterzüge unseres Zeitalters sei – sich seit etwa hundert Jahren ungefähr alle zwanzig Jahre verdoppelt.

Forschung, Wissenschaft und Technik verhalten sich zur Literatur wie kommunizierende Gefäße. Einen guten Anhaltspunkt über den Literaturanfall in der Chemie und ihren Randgebieten geben uns die *Chemical Abstracts*, die im Jahr 1957 rund 130000 Artikel usw. referierten und über 5000 Fachzeitschriften erfaßten.

In die Millionen gehen ebenfalls die Patentschriften. Für Deutschland, Frankreich, Großbritannien und die USA allein erreichen sie zusammen die Zahl von rund 6,5 Millionen[5].

Der letzte Krieg brachte noch einen weitern Akzent in die wissenschaftliche Publizistik. Die vielen dringenden und komplizierten Probleme, die in den verschiedensten Sektoren auftauchten, ließen sich in kürzester Zeit nur

[1] Unesco, *Book Production 1937–1954 and Translations 1950–1954*, Paris s.d.

[2] *World List of Scientific Periodicals 1900–1950*, 3rd edition, London 1952.

[3] H.W. Eppelsheimer, Die Dokumentation als Organisation geistiger Arbeit, in *Nachr. Dok. 1* (1950) 4.

[4] M. Pfender, Dokumentation der Technik, in *Nachr. Dok. 6* (1955) 93.

[5] K. Fuchs, Was erwartet die Technik von der Patentdokumentation? in *Nachr. Dok. 8* (1957) 169.

mit einem ausgedehnten wissenschaftlichen Apparat lösen. In den USA z. B. wurden deshalb besondere Forschungslaboratorien geschaffen, aber auch viele Aufträge an Universitäten und wissenschaftliche Einrichtungen weitergegeben. Diese legten die Ergebnisse ihrer Arbeiten in Berichten (Reports) nieder. Konnten diese anfänglich aus Geheimhaltungsgründen nicht in Zeitschriften abgedruckt werden, so war es später schon wegen ihrer großen Zahl nicht mehr möglich.

Die Armed Services Technical Information Agency z. B. hatte Ende 1956 einen Bestand von rund 1,5 Millionen derartiger Reports[6]. Der jährliche Zugang wird auf etwa 200000 geschätzt. Diese Berichte enthalten höchst wichtige Angaben und werden in der Literatur oft auch zitiert, sind aber für Interessenten außerhalb der USA vielfach nur mit großen Schwierigkeiten zu beschaffen. Aus der UdSSR ist diese Quelle sozusagen hermetisch verschlossen.

Zur zahlenmäßigen Menge kommen noch andere erschwerende Momente. So treten, durch die Entwicklungen seit dem Zweiten Weltkrieg vermehrt begünstigt, z. B. als Folge der Autarkiebestrebungen, der Industrialisierung von Agrarländern, der Emanzipation der farbigen Völker usw., bedeutende Verschiebungen in den literarischen Produktionsgebieten auf. Rußland stand 1954 mit rund 20 % aller Titel weit an der Spitze aller Länder[1]. An dritter Stelle folgte, wenn wir Deutschland als eine Einheit nehmen, schon Japan. Rußland verzeichnete mehr neue Buchtitel als alle englischsprechenden Völker zusammen. Bei dieser sprachlichen Ausweitung, welche die Vorrangstellung der westeuropäischen Sprachen zunehmend abschwächt, wird es immer schwieriger, die gesamte wissenschaftliche Literatur auszuschöpfen. Deshalb muß je länger je mehr die Brücke der Übersetzung eingeschoben werden.

Dabei ist interessant, daß 1954 zwar am meisten Bücher übersetzt wurden, die in englischer Sprache erschienenen waren, daß aber von den aus den Gebieten Mathematik, Naturwissenschaften und angewandte Wissenschaften übersetzten Werken 40% auf russische entfielen. Der Hauptgrund liegt darin, daß diese zum größten Teil in Polen, in der Tschechoslowakei sowie in Bulgarien und Ungarn in die eigene Landessprache übertragen wurden.

Ohne den Kontakt mit der Weltliteratur ist heute keine rationelle Forschung, keine wissenschaftliche Tätigkeit denkbar, kann aber auch kein Industrieunternehmen von Gewicht und Geltung mehr bestehen. Denn die nationale Basis allein ist dafür zu schmal. An die Literatur über Mathematik und die Naturwissenschaften hat die Schweiz z. B. 1954 mit 118 neuen Werken bloß 1,07 % beigesteuert[1]. Anderseits ist hervorzuheben, daß es keine Bibliothek gibt, die das gesamte Schrifttum lückenlos sammeln könnte, und wohl auch keine Spezialbibliothek, welche die gesamte Literatur über ihr Fachgebiet restlos zur Verfügung hätte.

Zur Bewältigung der Literatur, zur Erfassung und Erschließung selbst des Schrifttums, das man nicht selber besitzt, hat sich das entwickelt, was wir heute *Dokumentation* nennen. Sie wird sehr ungleich definiert.

Dr. Møller[7], der verstorbene Direktor der Hochschulbibliothek in Kopenhagen, sagte von ihr, ohne eine erschöpfende Definition geben zu wollen, daß es eine ihrer hauptsächlichsten Aufgaben sei, eine Übersicht über den Zuwachs an menschlichem Wissen zu schaffen, so daß der Interessierte aus Wirtschaft und Technik das Material leichter finde, das er brauche. Professor Pietsch vom Gmelin-Institut umschreibt die Dokumentation in der Festgabe für Professor Carl Bilfinger[8] dahin, daß darunter die Verfahrensweisen verstanden werden, die das Sammeln, Registrieren, Aufbereiten nach sachlichen Gesichtspunkten und Zurverfügungbringen von Dokumenten zum Gegenstand habe, sei es in ihrer unmittelbaren Form als Zeitschrift, Zeitung oder Buch, sei es in Form referateartiger Auszüge oder aber durch Erfassung von wesentlichen Inhaltsteilen in Form von Stichwörtern. Die von der Fédération internationale de documentation, der Dachorganisation der nationalen Dokumentationsvereinigungen, angenommene Umschreibung lautet: Auswertung und Nachweis von Dokumenten aller Art zur Unterrichtung über den Stand der Erkenntnisse und Erfahrungen.

Die Dokumentation begann mit der Bibliographie und trat mit dem Referateblatt, das in der Chemie mit dem *Chemischen Zentralblatt* schon 1778 einsetzte, in eine neue Periode ein. Einen weitern bedeutsamen Schritt nach einer noch umfassenderen, neuen Form der Dokumentation hin versuchten 1893 in Brüssel die beiden Wissenschafter Henri La Fontaine und Paul Otlelet. Ihnen schwebte eine Weltzentrale nicht bloß für den Nachweis von Literatur, sondern auch von andern Dokumenten über alle möglichen Sachgebiete vor. Das war indessen zu weit gegriffen und ließ sich nicht verwirklichen. Aber die Idee der Dokumentation schlug doch Wurzeln. Einen bahnbrechenden Auftrieb erhielt sie nach dem Ersten Weltkrieg, als die Wirtschaftskrisen und der verschärfte Konkurrenzkampf zur Rationalisierung, zur Anwendung weniger kostspieliger Arbeitsvorbereitungen, zur bessern Nutzbarmachung der Erfahrungen anderer und damit zur planmäßigern Auswertung der Literatur und ihrer raschern Bereitstellung zwangen. Der Impuls kam aus jenen Kreisen, die für ihre Berufsarbeit möglichst kurzfristig über den neuesten Stand der Wissenschaft, der Produktion, der technischen Entwicklungen usw. auf ihrem Arbeitsgebiet unterrichtet sein mußten. Eine noch größere Beschleunigung der Entwicklung brachte der Zweite Weltkrieg. Es steht heute außer Zweifel: die Forschung in der Literatur ist billiger als die Forschung im Laboratorium.

Lucie Lewton[9] berichtet, man habe in den USA festgestellt, daß eine gründliche Vorstudie anhand der Literatur eine Einsparung von 10% an Zeit und Geld bedeute. Und in der Tat, Zeit und Geld sind heute so gebieterische Faktoren, daß es sich nicht mehr rechtfertigen ließe, sich bei Problemen aufzuhalten, die andere bereits gelöst und in der Literatur dargelegt haben.

[6] Vgl. dazu auch: *Searching the Chemical Literature*, Washington 1951, S. 70 ff. Ball und Flagg, *Searching United States Government Documents*.

[7] A. J. Møller, Wissenschaft und Dokumentation, in *Nachr. Dok.* 5 (1954) 1.

[8] E. Pietsch, Dokumentation und Wissenschaft, SA aus dem Max-Planck-Institut für öffentliches Recht, Heft 29, Köln 1954.

[9] L. O. Lewton, The Art of Searching the Literature, in *J. Chem. Educat. 28* (1951) 487.

Grundsätzlich ist Dokumentation in jeder Materie möglich. Aber das Interesse an ihr ist je nach Gebiet, je nach der betrieblichen Notwendigkeit usw. recht ungleich. Es ist besonders lebendig in den Naturwissenschaften und hier vorab im weiten Gebiet der Chemie, dann in der Technik, in der Medizin sowie in den Sozialwissenschaften, jedoch in viel geringerem Maße z. B. in den Geisteswissenschaften. Dokumentation kann sich ferner grundsätzlich mit allem befassen ohne Rücksicht auf die äußere Form.

Es können also sein: Schriftträger aller Art (Buch, Zeitschrift, Einzeldokument), beliebige Schriftarten (gedruckt, vervielfältigt, handgeschrieben usw.), Bildträger (Bilder, Zeichnungen, Photos, Filme usw.), phonetische Dokumente (Schallplatte, Tonband usw.) und schließlich sogar Gegenstände, wie sie namentlich in Museumssammlungen vorhanden sind. Weil die Dokumentation praktisch so viel umfaßt und in ihrer Anwendung stets den Bedürfnissen angepaßt werden muß, ist es schwierig, über sie Allgemeingültiges auszusagen.

Die Dokumentation hat zwei Komponenten. Die eine ist die bereitstellende, informierende Tätigkeit durch das Sammeln, Aufschließen und Nutzbarmachen, die andere ist die verwertende Tätigkeit. Das erscheint einfach, aber dahinter verbirgt sich eine ganze Anzahl von Problemen. Denn es geht, ganz grob skizziert, darum: Was und wie sammeln wir, wie erreichen wir das Material, wie erschließen wir es auf die beste, unserm Bedürfnis entsprechende Art, was ist wirtschaftlich zu verantworten? Und noch mehr: Wie orientieren wir den Betrieb, wie stellen wir die Ergebnisse am zweckmäßigsten zur Verfügung, wie weit haben wir überhaupt für die Nachfragen aller Art bereit zu sein? Es kann hier nicht näher auf diese Punkte eingegangen werden. Sie deuten jedoch an, daß es weitgehend Organisationsfragen sind, daß aber auch noch manche andere Momente damit zusammenhängen. Die Dokumentationsaufgaben sind in der Regel vielseitig und stellen entsprechende Ansprüche an die Bearbeiter. Deshalb darf die frühere Gewohnheit, hier irgendwen einzusetzen, keine Geltung mehr haben. Eine Dokumentationsstelle ist nur dann voll leistungsfähig und dementsprechend nur dann lohnend, wenn qualifizierte Kräfte darin arbeiten. Zu kostspielig ist auch die Zersplitterung aus Eigenbrötelei. Grundsätzlich sollte mindestens die Leitung der Dokumentation zentralisiert sein, damit wenigstens eine vernünftige Koordination zwischen den Einzelstellen gesichert bleibt. Schließlich ist es nicht gleichgültig, wem man in der Hierarchie eines Betriebs usw. die Dokumentation zuweist. Die Dokumentationsstelle ist, wenn Ordnung herrschen soll, auf die Autorität leitender Personen angewiesen; sie sollte deshalb möglichst hoch, in unmittelbarer Nähe der obersten Leitung eingefügt werden.

Die Dokumentation ist zweifellos in der Lage, einen beachtlichen Beitrag an die Rationalisierung der Arbeiten in Forschung, Betrieb und Verwaltung zu leisten. In ihrem weiten Sinne ist die Dokumentation sogar eine Art Existenzfrage für manche Betriebe geworden. Im Gegensatz zu den restlos erfaßbaren Kosten ist ihr Nutzen jedoch weder laufend meßbar noch einigermaßen zuverlässig schätzbar. Es braucht gewöhnlich krasser Beispiele oder Vorkommnisse, um überhaupt an ihren wirtschaftlichen Wert erinnert zu werden. Sie ist heute schon so umfassend, ausgedehnt und vielfältig, daß man ihr nicht mehr freien Lauf lassen kann, sondern sie selbst bereits rationalisieren muß, soll sie leistungsfähig bleiben. Das geschieht durch verschiedene Mittel und Wege, wie:

a) Beschränkung auf das wirkliche Notwendige und Ausnützung der Möglichkeiten zur Zusammenarbeit mit andern Stellen.
b) Zweckmäßige Wahl der Methoden und Techniken. Sie müssen so ausgesucht werden, daß mit dem geringsten Aufwand ein optimaler Nutzen erreicht wird, und zwar nicht bloß für den Augenblick, sondern auf lange Sicht.
c) Einsatz von geeigneten technischen Hilfsmitteln unter Anpassung an den Einzelfall, wobei wir zur Hauptsache unterscheiden können: aa) Hilfsmittel zur photographischen Wiedergabe, wie Photokopie, Mikrofilm usw. Diese stellen selbst wieder ihre besondern Probleme der Aufnahmetechnik, der Auswertung, Aufbewahrung u. dgl. bb) Hilfsmittel zur raschern Selektion, wie Rand- und Sichtlochkarten, vollautomatische Karten (Hollerith, IBM usw.) und gemischte Systeme, wie Lochkarten mit Mikrofilmaufnahmen, die allein schon zu einer vielschichtigen Materie geworden sind. cc) Hilfsmittel zur raschen Verarbeitung und Speicherung, wie die sogenannten Elektronengehirne, mit denen wir ganz neue Wege beschreiten.
d) Normung, so namentlich der Formate für Karteien, Normung der Abkürzungen, wofür ein Normblatt der Schweizerischen Normen-Vereinigung besteht, Normung von Zeilenlängen, damit Texte auf normalisierte Karten geklebt werden können, Normung von Filmbreiten, von Filmlesegeräten, der Lochung und der Zwischenräume bei Randlochkarten und anderes mehr.

Jede Dokumentationsstelle muß diese Probleme mehr oder weniger verfolgen. Es darf auch hier keinen Stillstand geben.

Ein Zentralproblem jeder Dokumentation bildet die Ordnungsmethode. Wer sammelt, muß das Material sachgemäß klassieren. Die richtige Wahl der Methode ist entscheidend. Denn mit der guten oder schlechten Ordnung steht oder fällt die Dokumentation. Für die Literatur liegt das Hauptgewicht in der Regel auf dem Sachkatalog, der die Unterlagen nach Materien zusammenfaßt. Je nach den Verhältnissen eignet sich dazu der Schlagwortkatalog, der im Aufbau jenem einer Enzyklopädie ähnlich ist, eine Systematik z. B. mit Zehner-Teilung wie die Internationale Dezimalklassifikation oder eine andere bestehende Lösung, wie Unitherm, Koordinierte Klassifikation usw. Je spezieller und abgegrenzter ein Sammelgebiet ist, um so näher kann ein eigenes System liegen; es braucht zu seiner Ausarbeitung aber viel Weitblick und gründliche Kenntnis der Materie. Jede Wahl muß gut überlegt sein, und es ist zu berücksichtigen, daß es kein System gibt mit nur Vorteilen. Jedes hat auch gewisse Schwächen. Für Bücher ist zum Sachkatalog in der Regel ein Autorenkatalog zu empfehlen. Daneben können Sonderkarteien, in denen das Material nach besondern Gesichtspunkten herausgearbeitet wird, die Sucharbeiten ganz beträchtlich erleichtern.

Keine Dokumentationsstelle kann heute isoliert arbeiten, weil sie, wie schon angetönt, unmöglich alles erfassen oder besitzen kann, über das sie orientiert sein sollte. Irgendwie ist jede auf die Unterstützung durch andere Stellen angewiesen, sei es für die Mithilfe bei der Literaturbeschaffung im Original oder in Kopie, für den Austausch von Ergebnissen und von Informationen oder auch für den Erfahrungsaustausch. Die *Zusammenarbeit* ist heute ein ganz wesentlicher Faktor zur Rationalisierung der Dokumentation geworden. Sie gestattet, die Anschaffungen und die Auswertung mehr auf die Hauptgebiete zu konzentrieren und Randgebiete weniger zu berücksichtigen, also die verfügbaren Mittel zweckmäßiger einzusetzen. Auch die Lösung organisatorischer Probleme, die sich (wenn auch unauffällig, doch ständig) stellen, wird dadurch erleichtert, ebenso die Wahl der von Fall zu Fall geeigneten Dokumentationsmittel. In verschiedenen Sektoren ist die Zusammenarbeit auf nationaler und internationaler Ebene organisiert.

So besteht in der Schweiz der Gesamtkatalog bei der Landesbibliothek in Bern, der den Standort von rund 2 Millionen ausländischen Werken und von 40 000 ausländischen Zeitschriften in schweizerischen Bibliotheken nachweist. Dieser Gesamtkatalog beruht auf der freiwilligen Zusammenarbeit der Bibliotheken und Dokumentationsstellen. Eine wichtige Funktion erfüllt sodann der Literaturnachweis bei der Bibliothek der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, der Literaturlisten über bestimmte Sachgebiete zusammenstellt und seine Dokumentationszettel über Elektrotechnik und verwandte Gebiete abonnementsweise als Kartei abgibt. Wir haben ferner in unserer Vereinigung die Arbeitsteilung in der Dokumentation der Textilveredlung, indem die Bearbeitung der einschlägigen Fachzeitschriften auf eine Anzahl Referenten verteilt ist; ihre Literaturauszüge werden klischiert und als Karten abgegeben, damit diese Arbeiten für alle Interessenten nur einmal besorgt werden müssen. Auch international ist der Austausch von Literaturkarten in vollem Gang.

Die Zusammenarbeit bedarf einer gewissen Lenkung. Aus diesem Grunde haben sich in den meisten Ländern die Dokumentationsstellen zu Interessengemeinschaften zusammengeschlossen. In der Schweiz geschah dies durch die Gründung der *Schweizerischen Vereinigung für Dokumentation*. Sie zählt heute rund 200 Mitglieder, wozu Industriefirmen, Gesellschaften aus Handel und Verkehr, Sekretariate von Körperschaften, Verwaltungen und Bibliotheken sowie Einzelpersonen gehören. Die Vereinigung fördert den Erfahrungsaustasch durch Arbeitstagungen und andere Veranstaltungen, sucht für ihre Mitglieder Werke und Dokumente, die im Gesamtkatalog bei der Landesbibliothek nicht nachgewiesen sind, und vermittelt aus allen Kontinenten Mikrofilme und Photokopien von Zeitschriftenaufsätzen u. dgl. in der Zahl von jährlich rund 6000 Seiten. Sie unterhält verschiedene Fachausschüsse, so für die Ausbildung von Dokumentalisten, für Klassifikationsfragen, für Normungsbestrebungen im Bibliothek-, Buch- und Zeitschriftenwesen, für technische Hilfsmittel, für die mechanische Selektion und schließlich für Fragen des Werkarchivs und Werkmuseums. Daneben berät sie ihre Mitglieder in allen Dokumentationsfragen.

International haben sich die Dokumentationsvereinigungen zusammengeschlossen im *Internationalen Verband für Dokumentation (Fédération internationale de documentation)* mit Sekretariat im Haag, der den Erfahrungsaustausch ebenfalls in einer Anzahl von Fachausschüssen, an Konferenzen und Tagungen pflegt und jene Probleme zu lösen sucht, die auf dem Boden der internationalen Verständigung geregelt werden müssen. Diese Bestrebungen werden namentlich nachhaltig durch die Unesco unterstützt.

Dokumentation darf nie Selbstzweck werden, sonst verläßt sie den Boden des sachlich und wirtschaftlich Vertretbaren. Sie muß den Bedürfnissen ihrer Benützer folgen, sie muß kommende Entwicklungen herausfühlen, um bereit zu sein, aber trotzdem im Rahmen der tatsächlichen Möglichkeiten bleiben. Diese sind überall wieder anders, und ihnen muß man sich anpassen. Deshalb gibt es für die Dokumentation, ich möchte sogar sagen zum Glück, keine Einheitsmuster. Aber das muß stets und überall Leitgedanke sein: So einfach wie möglich. An das möge jeder denken, der sich jetzt oder später mit Dokumentation befaßt.

Dokumentation in der chemischen Industrie

Von E. Auer
Ciba AG, Basel

Grundsätzlich unterscheiden sich die Aufgaben und Methoden der Dokumentation in der chemischen Industrie nicht von denjenigen anderer Unternehmen. Was die Situation auf dem chemischen Sektor jedoch besonders kennzeichnet, ist das unvergleichlich stärkere Anwachsen des Schrifttums, verglichen mit anderen Fachgebieten. Hier ist es besonders dringlich, dem Fachmann in Forschung, Betrieb und Verwaltung durch den ständig wachsenden Papierwald den Weg zu bereiten.

Wichtig ist, daß die Literatur oder wenigstens die Hinweise darauf möglichst rasch an den Wissenschafter herangetragen werden. Der im Unternehmen tätige Chemiker, Pharmakologe, Mediziner und Ingenieur hat nicht nur die Pflicht, sich über den neuesten Stand in Wissenschaft und Technik zu informieren, sondern auch ein Anrecht, hierüber so weit wie möglich auf dem laufenden gehalten zu werden. Dieses «gewußt, daß» ist die erste grundlegende Stufe der Dokumentation. Die Mittel hiezu

sind vor allem Zeitschriften, Patentschriften, Bücher und Dissertationen, um nur die wichtigsten Informationsträger zu nennen.

Welche Wichtigkeit einer umfassenden Informationsmöglichkeit in unserem Unternehmen beigemessen wird, geht aus der großen Zahl der abonnierten Zeitschriften hervor. Gegenwärtig beläuft sich diese auf 971.

Jede Zeitschriftennummer wird bei uns in einer mit dem vorgezeichneten Zirkulationsweg versehenen Mappe *einzeln* zirkulieren gelassen, d. h. jede Zeitschrift hat ihren individuellen Kreislauf. Dieses Zirkulationssystem hat sich gut bewährt. Von den wichtigsten Zeitschriften werden gleich mehrere Exemplare, teilweise sogar über zehn, abonniert. Dies erlaubt uns, eine Zeitschrift gleichzeitig in mehrere individuelle Zirkulationswege zu leiten.

Um dem Informationsbedürfnis unserer Mitarbeiter noch mehr zu genügen, gehen wir noch einen Schritt weiter. Seit mehreren Jahren werden von den einschlägigsten Zeitschriften die Inhaltsverzeichnisse der neu eingegangenen Hefte im Photokopieverfahren vervielfältigt und direkt an die interessierten Stellen verteilt, um diese so rasch als möglich auf neu erschienene Arbeiten aufmerksam zu machen. Sämtliche Zeitschriften liegen während vierzehn Tagen zur Einsicht in der Bibliothek auf. Von denjenigen Zeitschriften, die in mehreren Exemplaren abonniert sind, wird das sogenannte Bibliotheksexemplar sofort nach Erscheinen, die übrigen erst nach erfolgter Zirkulation aufgelegt.

Neuanschaffungen von Büchern und Dissertationen sowie die Neuabonnierung von Zeitschriften werden von der Bibliotheksleitung durch monatlich erscheinende Bulletins bekanntgegeben. Diese Verzeichnisse umfassen sämtliche Literatur, die von irgendwelcher Stelle unseres Unternehmens auf dem Platze Basel angeschafft worden ist. Gewährleistet wird die völlige Erfassung dadurch, daß sämtliche Bestellungen über die Bibliothek erfolgen müssen und daß keine Rechnung für Bücher oder Zeitschriften ohne Visum der Bibliotheksleitung beglichen werden darf.

Eine der wesentlichsten Informationsquellen besteht in den Patentschriften. Für ein industrielles Unternehmen bilden sie geradezu das Rückgrat jeglicher Dokumentation. Sie geben einen Hinweis auf die Arbeitsrichtungen der Konkurrenz, meist auch über die Wichtigkeit, welche einer Erfindung beigemessen wird, und grenzen die neuen Erkenntnisse vom bisherigen Erfahrungsgut, dem sogenannten Stand der Technik, ab. Die Nichtbeachtung eines in das Arbeitsgebiet fallenden Patentes kann sehr schwerwiegende Folgen, insbesondere patentrechtlicher Natur, nach sich ziehen.

Dieser besonderen Stellung der Patentschriften wurde in unserer Firma von Anfang an gebührend Beachtung geschenkt. Wir beziehen regelmäßig die einschlägigen Patentschriften folgender Industrieländer: Deutschland, England, Frankreich, Österreich, den Vereinigten Staaten von Amerika und der Schweiz, und zwar seit Bestehen eines Patentgesetzes in diesen Ländern. Diese Auswahl ergibt sich aus der Überlegung, daß eine wichtige Erfindung sicher in mindestens einem dieser Länder patentiert worden ist. Der Bezug der Patentschriften erfolgt teils durch Abonnierung auf die entsprechenden Klassen, teils durch Bestellung anhand der offiziellen Patentblätter dieser Länder. Außerdem werden die Patentblätter und Patentberichterstattungen von weiteren rund zwölf Ländern durchgesehen und die Patente von Fall zu Fall bestellt.

Zur Illustrierung des reichen Anfalls an Patentliteratur sei erwähnt, daß allein seit 1930 über 350000 Patentschriften bei uns eingegangen sind. Gegenwärtig beträgt der jährliche Zuwachs rund 20000.

Patentschriften werden von uns normalerweise in nur einem Exemplar bezogen. Einzig bei den deutschen Auslegeschriften und neuerdings bei amerikanischen Patenten machen wir eine Ausnahme. Von ersteren werden Abschriften erstellt und vervielfältigt. Mit diesen Vervielfältigungen werden übrigens auch die anderen Basler chemischen Firmen und die Bibliothek der ETH beliefert.

Bei den amerikanischen Patenten wurden zusätzlich sogenannte *Mikrokarten* abonniert. Diese Mikrokarten geben die amerikanischen Patente vollständig in mikroreproduzierter Form wieder. Bei einer Dimension von 7,5 × 12,5 cm umfaßt eine Karte 30 Seiten (Abb. 1).

Durch den Bezug dieser Mikrokarten erreichen wir zweierlei:

1. kann in die amerikanischen Patentschriften Einsicht genommen werden, auch wenn diese selbst noch in Zirkulation sind.

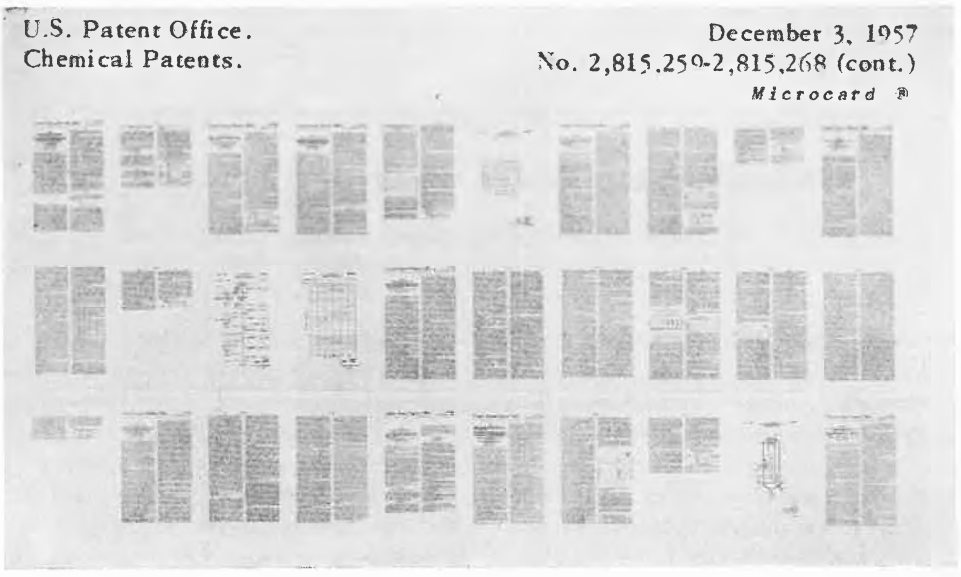


Abb. 1. «Microcard»

2. können in späteren Jahren, wenn der Platzmangel wieder einmal akut wird, die eigentlichen Patentschriften durch diese Mikrokarten ersetzt werden.

Vorläufig haben wir uns auf den Bezug von Mikrokarten amerikanischer Patente beschränkt. Solche Mikrokarten werden heute bereits von verschiedenen Zeitschriften und Nachschlagewerken hergestellt. Nachteilig wirkt sich allerdings aus, daß für das Studium der Karten Lesegeräte herangezogen werden müssen.

Erschließung der Literatur

Im Vorhergehenden wurde in großen Zügen dargelegt, wie die umfangreiche Fachliteratur möglichst rasch an unsere Mitarbeiter herangetragen wird. Dies allein kann natürlich nicht genügen. Auch die größten Zeitschriften-, Bücher- und Patentschriftenbestände nützen kaum etwas, wenn sie nicht ständig griffbereit gehalten werden.

Hier beginnt die eigentliche Dokumentationsarbeit, die Erschließung der Literatur. Der Kernpunkt jeglicher Dokumentation läßt sich durch die beiden Wörtchen «gewußt, *wo*» am eindeutigsten charakterisieren. *Gewußt, wo* und *gewußt, ob* plötzlich aktuell werdendes Tatsachenmaterial im umfangreichen Schrifttum niedergelegt ist, hiezu die Mittel bereitstellen, um ohne Zeitverlust zum Ziele zu kommen, das ist *die* dringliche und immer schwieriger werdende Aufgabe. Wohl stehen die wertvollen Referate-Organe wie die *Chemical Abstracts* und das *Chemische Zentralblatt* mit ihren Autoren-, Sach- und Formelregistern zur Verfügung. Sie vermögen aber leider nicht immer den Anforderungen zu genügen. Nachteilig ins Gewicht fallend ist der oft sehr beträchtliche zeitliche Verzug in der Berichterstattung. Bis zum Erscheinen der entsprechenden Register verstreicht ebenfalls kostbare Zeit, innert welcher die einschlägigen Literaturstellen nur mühselig festgestellt werden können. Es ist allerdings zu erwarten, daß die Dienste der beiden Referatenorgane im Laufe der nächsten Jahre eine wesentliche Verbesserung erfahren. Diese wird möglich sein durch eine koordinierte Zusammenarbeit. Es ist bedauerlich, daß bis heute diese beiden Institutionen in der Erschließung des chemischen Schrifttums absolut getrennt marschiert sind. Dieser Doppelspurigkeit wird in naher Zukunft durch eine Arbeitsteilung gesteuert werden, wie einem kürzlich gehaltenen Referat des Sekretärs der «Internationalen Union für reine und angewandte Chemie» (IUPAC), entnommen werden konnte*.

Die dokumentarische Auswertung von Zeitschriften in unserem Unternehmen ist bis heute fast ausnahmslos den direkt interessierten Stellen überlassen worden. Dieser Zustand ist einerseits wegen der damit verbundenen Doppelspurigkeit bedauerlich, und es ist zu hoffen, daß sich für die Auswertung, Referaterstellung und Klassifizierung zukünftig eine bessere Koordinierung finden läßt. Andererseits ist aber zu bedenken, daß die Interessengebiete sich nur teilweise überschneiden, ja vielfach derart spezifisch sind, daß die einzelnen Dokumentationsstellen ihren besonders gelagerten Bedürfnissen eher Rechnung tragen können. Weitgehend sind hiezu Sicht- und Randlochkarteien aufgebaut worden. Über Arbeitsweise mit diesen mechanisch selektiven Karteien wird an anderer Stelle dieser Zeitschrift berichtet.

Eine besonders zu erwähnende Auswertung erfahren die medizinischen Zeitschriften. Hier werden in erster Linie diejenigen Arbeiten erfaßt, die unsere pharmazeutischen Spezialitäten und andererseits die entsprechenden Konkurrenzprodukte betreffen. Eine Auswertung von Zeitschriften auf dem Textilgebiet und Abgabe von Referaten erfolgt neuerdings auch durch unsere Färberei- und Textilapplikationsabteilung.

Eine Dokumentation besonderer Art ist die Erfassung und Registrierung der Laboratoriums- und Betriebsvorschriften sowie die Registrierung aller auf ihre pharmazeutische Wirksamkeit oder technische Verwendung geprüften Präparate. Außerdem werden alle in unserem Unternehmen vorhandenen Zwischenprodukte, sowohl die zugekauften als auch die in Betrieb oder Laboratorium hergestellten, zentral durch eine Kartei erfaßt. Die Registrierung erfolgt einerseits nach Bruttoformeln, andererseits nach funktionellen Gruppen, vorläufig noch in einer Stellkartei.

Patentdokumentation

Entsprechend der Bedeutung von Patentschriften für jegliches industrielle Unternehmen ist dieser Dokumentationszweig schon früh besonders gefördert worden. Bereits im Jahre 1906 wurde in der Ciba die Wichtigkeit einer eigenen Patentdokumentation erkannt und mit der dokumentarischen Auswertung und Registrierung der Patentschriften begonnen. Die sachliche Unterteilung der Kartei erfolgte nach den eigenen Bedürfnissen, ohne Anlehnung an irgendwelches andere System, wobei nicht nur die chemischen, sondern in weitgehendem Maße auch die anwendungs- und verfahrenstechnischen Gesichtspunkte maßgebend waren. Die Gliederung wurde immer mehr verfeinert, so daß wir heute auf dem gesamten Gebiet der Chemie rund 300 Rubriken und über 2500 Unterrubriken führen. Um möglichst von vielen Gesichtspunkten aus den Patentgegenstand erfassen zu können und die Sucharbeit bei Recherchen entsprechend zu erleichtern, werden je nach Umfang des Patentes bis zu zehn und noch mehr Referatkarten hergestellt und einzeln in die in Frage kommenden Sachgruppen eingeordnet.

Die Erstellung des Auszuges geschieht in der Weise, daß in der Patentschrift durch den Sachbearbeiter lediglich die wichtigen Teile des Textes selektiv unterstrichen werden. Hierauf werden auch die Standortsangaben der zu erstellenden Karten vermerkt. Eine Hilfskraft schreibt nun die Nummer und Daten der Patentschrift sowie die unterstrichenen Textteile und Formeln auf eine Matrize. Nach Kontrolle durch den Sachbearbeiter werden die Karten entsprechend der Anzahl der Standorte vervielfältigt und diese ebenfalls durch eine Hilfskraft in die Karteirubriken eingeordnet.

Die erstellten Auszüge dienen gleichzeitig zur Herausgabe eines internen, halbmonatlich erscheinenden *Berichtes über neue Patente*. Dieser Bericht geht auch unseren Auslandswerken zu und kann – weil einseitig beschriftet und in Karten trennbar – an diesen Stellen wiederum zum Aufbau von Registraturen verwendet werden.

* Vortrag von Dr. R. Morf von der Basler Chemischen Gesellschaft vom 16. Januar 1958: *Pläne für die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Chemie* (vgl. *Chimia 12* [1958] 94).

Die für die Erstellung von Auszügen angewandte Methode bringt es mit sich, daß je nach Herkunft der Patentschrift das Referat in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt ist. Diese Mehrsprachigkeit wirkt sich jedoch kaum störend aus. Eingereiht werden die so erstellten Referatkarten innerhalb der betreffenden Sachgebiete alphabetisch nach Patentinhaber und innerhalb des gleichen Namens nach steigender Priorität. Die Ordnungsmerkmale werden gut sichtbar am oberen Kartenrand angegeben (Abb. 2).

Die einander entsprechenden Patente mit gleichem Erfindungsgegenstand, die vom gleichen Inhaber in den verschiedenen Ländern entnommen worden sind, werden alle auf die gleiche Referatkarte des erstregistrierten Patentes notiert. Es wird also kein neues Referat erstellt.

Durch die Erfassung der zugehörigen Patente auf *einer* Karte bietet unsere Registratur die vorteilhafte Möglichkeit, leicht feststellen zu können, ob und wieweit eine Firma die gleiche Erfindung in mehreren Ländern patentiert hat, was anhand der Referatezeitschriften nicht oder nur unvollständig und mit größter Mühe nachgewiesen werden kann.

Der heutige Umfang unserer Patentregistratur beläuft sich auf rund 400000 Referate. Gegenwärtig teilen sich sechs Chemiker in diese Dokumentationsarbeit.

Nach erfolgter Registrierung gelangen die Patentschriften erneut in Zirkulation und werden hierauf getrennt nach Ländern in numerischer Folge in der Hauptbibliothek aufgestellt.

Für unsere Patentdokumentation haben wir die Gliederung nach der internationalen Dezimalklassifikation als ungünstig erachtet. Leistet uns die DK bei der Erfassung unserer Bücherbestände wertvolle und bewährte Dienste, so kann sie den speziellen Bedürfnissen der spezifisch chemischen Dokumentation nicht genügen. Der große Nachteil liegt vor allem darin, daß die offizielle Festlegung der DK-Zahlen sehr stark hinter der schwunghaften Entwicklung der Chemie nachhinkt. Wir sind uns aber auch bewußt, daß unser derzeit noch praktiziertes Registriersystem einer Modernisierung und Anpassung an die neuen Dokumentationstechniken bedarf. Einerseits ist die Mehrfachablegung der Karten mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden, andererseits sind wir bei einer Fragestellung an die Registratur absolut abhängig von der einmal festgelegten Begriffskombination. Diese Begriffskombination können wir aber auch nur beschränkt berücksichtigen, soll die Mehrfachablegung der Karten nicht ins Uferlose steigen.

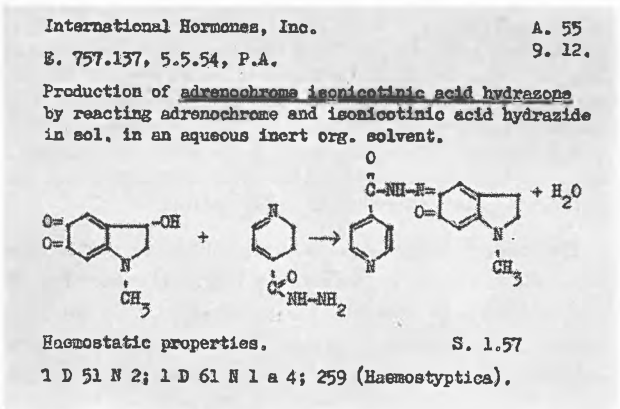


Abb. 2. Registraturkarte (verkleinert)

Mit der herkömmlichen Stellkartei wird daher eine rationelle Dokumentation von Patentschriften und auch der übrigen Literatur kaum mehr möglich sein. Zur Lösung der Aufgabe sind mechanische Hilfsmittel zu berücksichtigen, die aber auch eine grundlegende Änderung in der Klassifizierungstechnik bedingen. Seit Jahren haben wir die Entwicklung auf diesem Gebiet aufmerksam verfolgt. Die Vor- und Nachteile der hiefür entwickelten Hilfsmittel waren gegeneinander vorsichtig abzuwägen, denn die Umstellung bedingt umfangreiche Vorarbeiten; vor allem die Aufstellung eines die Möglichkeiten mechanischer Hilfsmittel voll ausschöpfenden Begriffsschlüssels bedarf einer sorgfältigen Planung.

Neuere Dokumentationsmethoden

Gemeinsames Merkmal für jedes auf mechanische Selektivität basierende und seine Möglichkeiten auswertende Verfahren ist die Anwendung des Prinzips der gleichwertigen Begriffseinheiten. Gleichwertig heißt in diesem Fall keine Unter- oder Überordnung. Begriffseinheit oder Begriffselement will besagen, daß auf eine geeignete, praktisch kaum mehr zu differenzierende Aussage zurückgegangen und vor allem von jeglicher Fixierung von Begriffskombinationen abgesehen wird. Wie weit diese Zergliederung in Begriffselemente durchzuführen ist, kann nicht in feste Regeln gefaßt werden. Dies hängt weitgehend davon ab, wie spezifisch ein Sachgebiet erfaßt werden soll.

Begriffselemente für organische Verbindungen sind z. B. Ringgröße, Ringanordnung, Art und Zahl von Heteroatomen, Substituenten, deren Stellung und Bindungsart.

Prägen wir nun diese Begriffselemente optisch oder mechanisch in einen «Nachrichtenträger», sei dies ein Film, eine Karte oder ein Band, so lassen sich diese einzeln oder in beliebiger Kombination wieder ansprechen. Wir erhalten dadurch die Möglichkeit einer mehrdimensionalen Fragestellung, die bei einer herkömmlichen Stellkartei ausgeschlossen ist. Die Zahl der möglichen Kombinationen ergibt sich bei n Begriffen aus der Formel $K = 2^n - 1$. Bei z. B. 5 einzeln festgelegten Begriffselementen erhalten wir somit bereits 31, bei 10 schon 1023 Möglichkeiten einzelner oder kombinierter Fragestellungen.

Welche technischen Möglichkeiten haben wir nun heute, um nach diesen Prinzipien eine mechanisch ansprechbare Kartei anzulegen? Für umfangreiches Dokumentationsmaterial, wie es z. B. bei uns anfällt, kann nur ein maschinelles Verfahren in Frage kommen, das genügend rasch, d. h. in der Stunde mindestens etwa 25000 Karten, durchzukämmen vermag. Die Verwendung von Randloch- und anderen nur manuell zu bedienenden Karten fällt außer Betracht, denn bei 50000 Karten oder Referaten wird deren Auswahl bereits äußerst umständlich und zeitraubend.

Im wesentlichen ist bei den zurzeit im Handel oder noch in Entwicklung befindlichen maschinellen Einrichtungen zu unterscheiden nach:

optisch-elektronischen Film-Verfahren und
mechanisch-elektronischen Lochkartenverfahren.

Eine weitere Möglichkeit besteht im Einsatz von Magnetbändern.

Unter den optisch-elektronisch arbeitenden Verfahren sind namentlich das sogenannte «Filmorex»-System[1,2] zu nennen, andererseits das von Kodak entwickelte «Minicard»-Verfahren[1,3]. Beide haben gemeinsam, daß sie mit photographisch zu arbeitendem Filmmaterial operieren und daß auf ein und demselben Filmstück sowohl das Referat oder sogar das Dokument selbst als auch die verschlüsselten und wieder selektierbaren Begriffe aufgenommen werden können.

Wir haben uns eingehend mit dem Filmorex-System beschäftigt, konnten uns aber schließlich doch nicht für dessen Einführung entschließen, und zwar aus Gründen, die aus den nachfolgenden Darlegungen über maschinelle Lochkarten hervorgehen werden. Immerhin sei die Arbeitsweise dieses Systems kurz erläutert. Vorerst sind alle Begriffe in einer Schlüsselliste in fünfstellige Zahlen zu übersetzen. Diese Übersetzung von Begriffen in Zahlen bedarf einer sehr sorgfältigen Systematik. Mit einer fünfstelligen Zahl haben wir eine Differenzierungsmöglichkeit nach 100000 Begriffen.

Jede einzelne Ziffer wird wiedergegeben durch eine Kombination von zwei klaren und drei schwarzen kleinen Feldern (Abb. 3).

Die Umsetzung der Begriffszahlen in diese *klar/schwarz*-Felder erfolgt vorerst auf ein schwarzes, nichtreflektierendes Papier mittels Handlocher. Die Aufnahmefähigkeit beträgt bis zu 25 solcher fünfstelliger Begriffszahlen. Das so gelochte Blatt wird nun mittels einer photographischen Spezialkamera gleichzeitig mit dem entsprechenden Dokument oder Referat auf 35-mm-Film aufgenommen.

Nach Entwicklung des Filmes wird dieser in einzelne Abschnitte von 60 mm Länge, den sogenannten Mikrofiches, zerlegt. Diese Mikrofiches können nun ungeordnet abgelegt werden und sind bereit für eine beliebige Selektion innerhalb der festgelegten Begriffe. Die Selektion erfolgt elektronenoptisch mittels eines zu den aufgenommenen *schwarz/klar*-Feldern komplementären Lichtrechens, der entsprechend den gewählten Begriffszahlen eingestellt ist.

Das Selektionsgerät arbeitet mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 600 Mikrofiches pro Minute, dies entspricht einem Durchgang von 36000 pro Stunde.

Das Filmorex-System wird seit etwa vier Jahren im Centre national de la Recherche Scientifique in Paris mit Erfolg verwendet. Seine Vorteile liegen in der Übersichtlichkeit, Einfachheit und den relativ günstig liegenden Kosten der hiezu notwendigen Einrichtungen, außerdem auch darin, daß bei der Selektion das gesuchte Dokument oder Referat in Form von Mikroaufnahmen *mit* anfällt.

[1] Fédération Internationale de Documentation (FID), *Manuel de Reproduction et de Sélection de Documents*, Den Haag 1953, und Supplemente, 1957 (4 Bände).

[2] J. Samain, *Filmorex. Une nouvelle Technique de Classement et de Sélection des Documents et des Informations*, Paris (Prospekt 1956).

[3] J. W. Kuipers, A. W. Tyler und W. Myers, A Minicard System for Documentary Information, *Amer. Documentation 8* (1957) 246–68.

Nachteilig wirkt sich aus, daß ausschließlich ein Zahlenschlüssel Anwendung finden kann, d. h. *alle* Begriffe in fünfstellige Zahlen übertragen werden müssen. Außerdem kann bei einer einmal ausgefertigten Aufnahme kein Nachtrag erfolgen. Schließlich sind bei diesem System eine Tabellierung oder andere, über die eigentliche Selektion des Materials hinausgehende Operationen kaum möglich. Diese Nachteile mögen dazu beigetragen haben, daß sich das Filmorex-System bis dahin kaum durchzusetzen vermochte.

Aber auch das Kodak-Minicard-Verfahren[1,3] dürfte kaum eine große Verbreitung finden. Dieses System basiert auf dem gleichen Prinzip wie Filmorex, ist aber wesentlich mehr ausgebaut worden und noch in ständiger Weiterentwicklung begriffen.

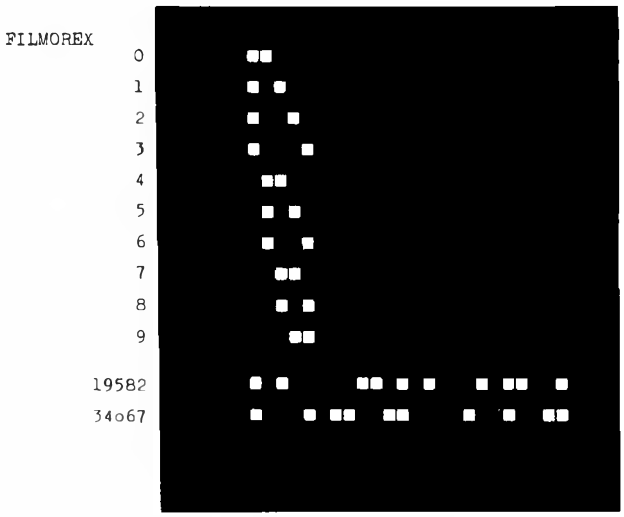


Abb. 3. Filmorex-Zahlenvercodung

Als Mittel dient eine Filmkarte im Format von nur 16 mal 32 mm, die neben dem Verschlüsselungsfeld ebenfalls Klartexte bei einer Verkleinerung von 1 : 60 aufzunehmen vermag. Die für das Minicard-Verfahren notwendigen Einrichtungen sind außerordentlich umfangreich, liegen aber erst als Prototypen vor.

Maschinelle Lochkartenverfahren

Gegenüber den vorstehend skizzierten photoelektrischen Systemen haben die maschinellen Lochkartenverfahren in den letzten paar Jahren mehr und mehr Eingang in Dokumentationsstellen gefunden. Dies ist um so bemerkenswerter, als noch keine der hiezu zur Verfügung stehenden Lochkartenmaschinen speziell für Dokumentationszwecke gebaut worden sind. Vielmehr sind sie für die Lösung von statistischen, rechnerischen und anderen Aufgaben der Betriebsorganisation entwickelt worden. Hier beherrschen die Lochkarten ihr ursprünglich zugedachtes Einsatzgebiet. Daß sie auch ohne weiteres für Dokumentationszwecke herangezogen werden konnten, beweist erst recht ihre Vielseitigkeit.

Im Rahmen dieser Ausführungen ist es nicht möglich, auf alle maschinellen Lochkartensysteme, wie Bull,

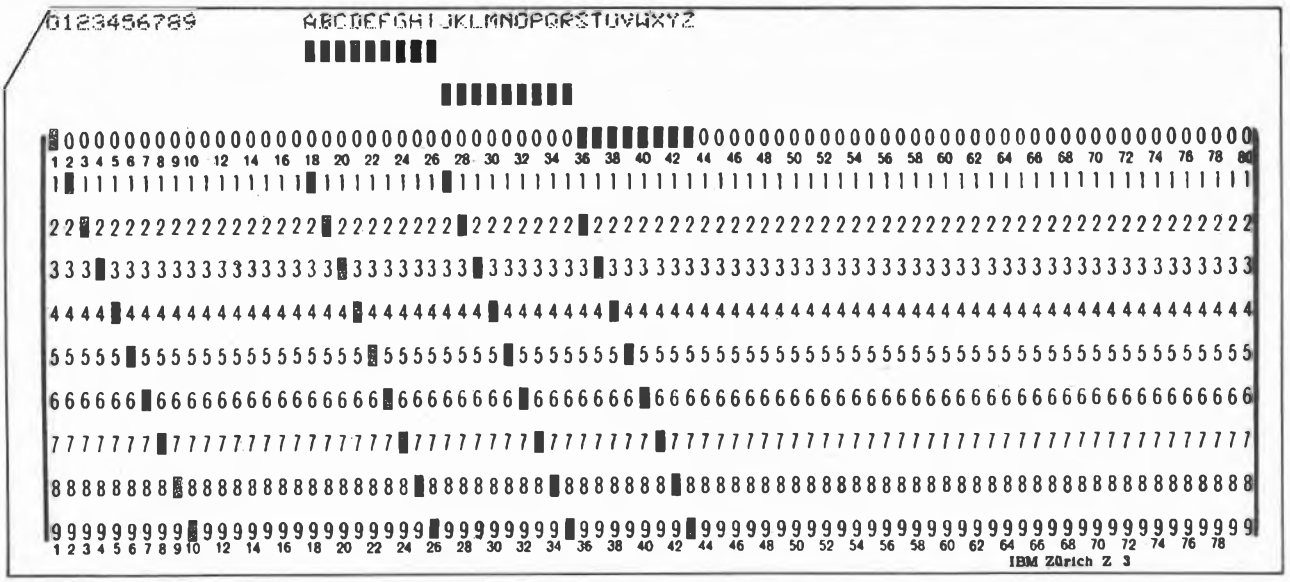


Abb. 4. IBM-Lochkarte (leicht verkleinert)

IBM, Powers (bzw. Remington Rand) und Samas einzugehen. Es sei daher lediglich der Einsatz von IBM-Lochkarten für Dokumentationszwecke näher erläutert.

Die IBM-Karte ist in je 80 Spalten oder Kolonnen und je 12 Zeilen unterteilt, wovon 10 Zeilen mit 0 bis 9 beziffert, die restlichen 2 unbeziffert sind und entweder mit 11, 12 oder X- und Y-Zeile bezeichnet werden. Dies ergibt über die ganze Fläche der Karte eine Gesamtzahl von 960 möglichen Lochstellen. Zahlen lassen sich durch *eine* Lochung, Buchstaben durch eine Kombination von zwei Löchern in der gleichen Spalte darstellen, und zwar stets so, wie Abb. 4 zeigt.

Die IBM-Lochkarten sind seit mehrern Jahren allen Telephonabonnenten der Schweiz in Form der Monatsrechnungen bekannt. Die darin enthaltenen Lochungen sind kein «Geheimnis», sondern lassen sich – neben PTT-internen Vermerken – leicht durch Unterlegen einer IBM-Karte mit Zahlenaufdruck interpretieren: Die betreffende Telephonnummer, der Rechnungsbetrag und der Rechnungsmonat ist dadurch ohne weiteres zu erkennen (Abb. 5).

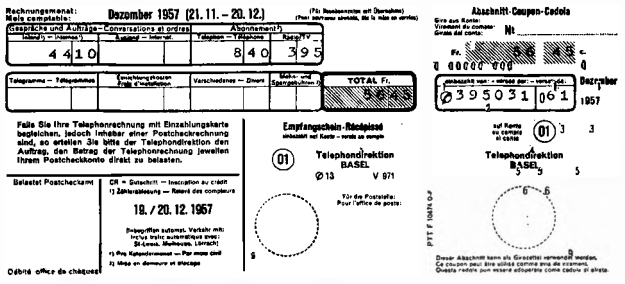


Abb. 5. Telephonrechnung-Lochkarte

Die Telephonnummer ist nun nichts anderes als die eindeutige Adresse des Telephonapparates, der Rechnungsbetrag nichts anderes als Ausdruck oder Begriff einer der Funktionen des Telephonabonnenten. Obgleich dieses Beispiel aus der Betriebswirtschaft stammt, ist es hier herangezogen worden, läßt es sich doch ohne weiteres auf die Dokumentation übertragen.

Ähnlich kann die «Adresse» von Literaturstellen ebenso direkt durch Zahlen ausgedrückt werden, denken wir z. B. an die laufende Nummer von Patentschriften oder die Angabe von Jahrgang und Seitenzahl einer Zeitschrift. Der Name einer Zeitschrift kann gekürzt durch Buchstaben wiedergegeben oder in eine Zahl übersetzt werden. Zur Verlochung von Sachbegriffen bestehen im wesentlichen zwei Möglichkeiten:

1. die Verschlüsselung in Zahlen und Zuweisung der Zahlen in bestimmte Lochfelder,
2. die direkte Zuordnung eines Begriffs zu einer Lochstelle.

Als Lochfeld wird die über mehrere Spalten belegte Fläche, als Lochstelle der sich aus einer bestimmten Lochspalte und Lochzeile ergebende Schnittpunkt bezeichnet.

Je mehr Spalten zu einem Lochfeld zusammengefaßt werden, desto größer wird die Zahlenkapazität, denn jede Spalte stellt je eine Dezimale dar. So genügt – um wieder auf das Beispiel der Telephonrechnung zurückzukommen – ein Lochfeld von acht Spalten, um sämtliche Telephonnummern der Schweiz eindeutig differenzieren zu können. Diese Eindeutigkeit ist aber nur dann gegeben, wenn innerhalb des Lochfeldes eine Spalte nur je einmal gelocht ist. Eine Überlagerung von zwei oder mehr Zahlen führt zu Vieldeutigkeiten. Ein mehrstelliger Zahlenschlüssel ist daher nur dann zu verwenden, wenn ein Lochfeld nur je mit einer mehrstelligen Zahl belegt werden muß. Andernfalls sind – um die Eindeutigkeit zu wahren – mehrere Karten anzulegen.

Die Handhabung eines reinen Zahlenschlüssels wird stets etwas umständlich bleiben. (Wie in einem Telephonbuch ist die Übersetzung von Begriffen in Schlüsselzahlen nachzuschlagen.) Demgegenüber bietet die direkte Zuordnung von Begriffen zu Lochstellen, trotz der

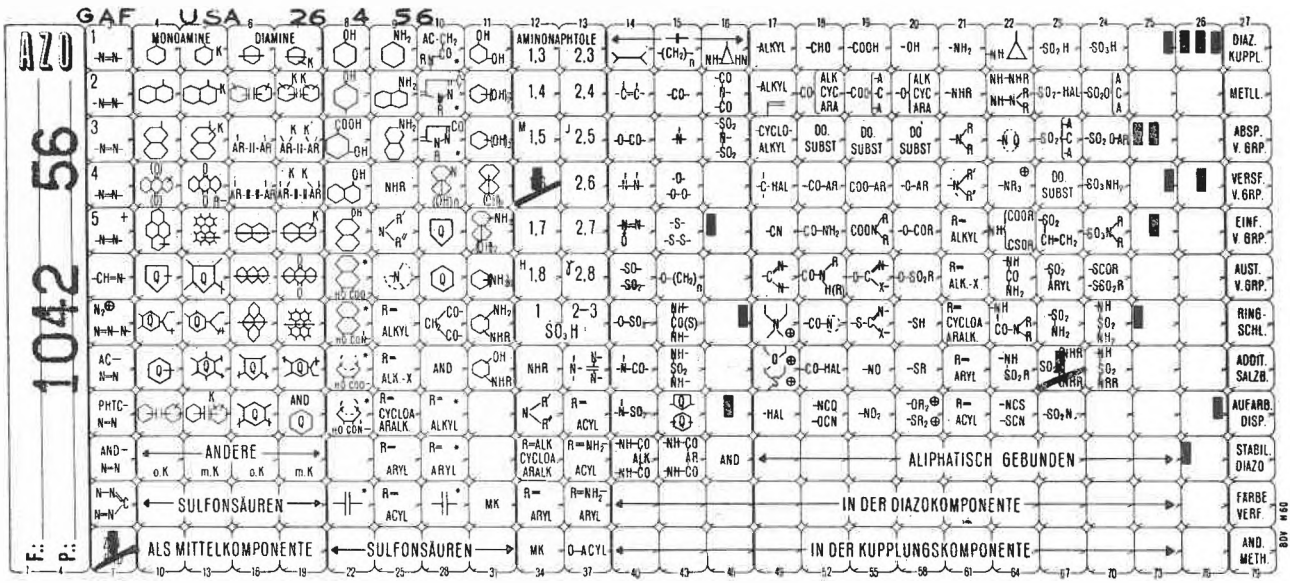


Abb. 6. Zeichenlochkarte (leicht verkleinert) für Azofarbstoffe der Firma Sandoz (Vorderseite)

zahlenmäßigen Einschränkung auf maximal 960 einzelne Differenzierungsmöglichkeiten, wesentliche Vorteile. Die Begriffe können in Form von Symbolen auf einer Vorlage, die die Aufteilung der Lochkarte vergrößert wiedergibt und als Lochvorlage dient, direkt vermerkt werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Zeichenlochkarten (auch unter der Bezeichnung Marc-Sensing bekannt), die z.B. Begriffssymbole aufgedruckt enthalten.

Als Beispiel eines Zahlenschlüssels sei derjenige des Gmelin-Instituts zur Erfassung anorganischer Verbindungen erwähnt[1,4].

Die Dow Chemical Co.[5] verwendet ebenfalls einen Zahlenschlüssel, und zwar zur Registrierung von organischen Verbindungen. Hiezu werden jedoch nicht Lochkarten, sondern Magnetbänder eingesetzt, und die Selektion erfolgt mittels einer elektronischen Rechenmaschine (Computer). Wie extrem dabei die Aufteilung in Einzelmerkmale und die Verschlüsselung in Zahlen erfolgt, geht daraus hervor, daß z. B. für die Verschlüsselung von Chininhydrochlorid allein insgesamt 82 Ziffern benötigt werden.

Zur Erfassung von Patentschriften auf dem Kunststoffgebiet ist von H. Danilof in der BASF ebenfalls ein umfangreicher Zahlenschlüssel ausgearbeitet worden[6,7]. Die Auswertung von Patentschriften nach diesem Schlüssel ist aber mit einem zu hohen Zeit- und Arbeitsaufwand verbunden.

Das Prinzip einer direkten Zuordnung von Begriffen zu Einzellochstellen wird vom Australischen Patentamt bereits seit 1947 für seine IBM-Kartei angewendet. Der Schlüssel hiezu ist jedoch erst kürzlich in einem Buch von Shera, *Progress Report in Chemical Literature Retrieval*[8] als Band I der Serie «Advances in Documentation» veröffentlicht worden.

Nach analogem Prinzip aufgebaut ist auch der Schlüssel von Kuentzel für die von der Wyandotte Chemicals Corp. in Verbindung mit der ASTM (American Society for Testing Materials) seit 1951 herausgegebenen Lochkarten über Infrarot-Absorptionsspektren[9]. Nach dem gleichen Prinzip, jedoch wesentlich sorgfältiger und umfassender, hat Steidle[10] der Firma Thomae seinen Schlüssel für organische Verbindungen ausgearbeitet.

In neuester Zeit ist von Kägi[11] bei der Firma Sandoz in Zusammenarbeit mit Frech ein Lochkartenschlüssel für die Erfassung von Farbstoffen (speziell von Azofarbstoffen) entwickelt worden. Hiezu werden Zeichenlochkarten verwendet, welche die chemischen und applikatorischen Begriffselemente auf der Karte gedruckt enthalten (Abb. 6)*.

Die zu erfassenden Begriffe werden mit einem Spezialstift oder einer leitenden Zeichentinte angezeichnet. Durch maschinelles Abtasten der Zeichen mit stromführenden Kontaktbürsten werden die Lochungen vollautomatisch im sogenannten Zeichenlocher vorgenommen.

* Für die freundliche Erlaubnis zur Abbildung sei Herrn Dr. Kaegi verbindlich gedankt.

[4] E. Pietsch, Aus der Arbeit am Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie, *Chimia 7* (1953) 49–57.

[5] A. Opler und T. R. Norton (Dow Chemical Corp.), New Speed to Structural Searches, *Chem. & Eng. News 34* (1956) 2812–6.

[6] H. Danilof und W. Heimerdinger, Die Lochkarte in der Patentliteratur, *Nachr. Dok. 3* (1952) 192–5.

[7] H. Danilof, Dokumentation chemischer Patentliteratur, *Angew. Chem. 68* (1956) 176–8.

[8] J. Shera, G. L. Peakes, A. Kent und J. W. Perry, *Advances in Documentation and Library Science*, Vol. I: *Progress Report in Chemical Literature Retrieval*, Interscience Publishers, New York/London 1957, 218 Seiten.

[9] L. Kuentzel, *Codes and Instructions for Wyandotte Punched Cards Indexing Infrared Absorption Spectrograms*, Sadtler & Son Inc., Philadelphia 1951, 15 Seiten.

[10] W. Steidle, Möglichkeiten der mechanischen Dokumentation in der organischen Chemie, *Pharmaz. Ind. 19* (1957) 88–93.

[11] K. Kägi und W. Frech, Der Einsatz der IBM Electronic Statistical Machine Type 101 in der Dokumentation, *Nachr. Vereinigung Schweiz. Bibliothekare u. Schweiz. Vereinigung Dokumentation 33* (1957) 1–11.

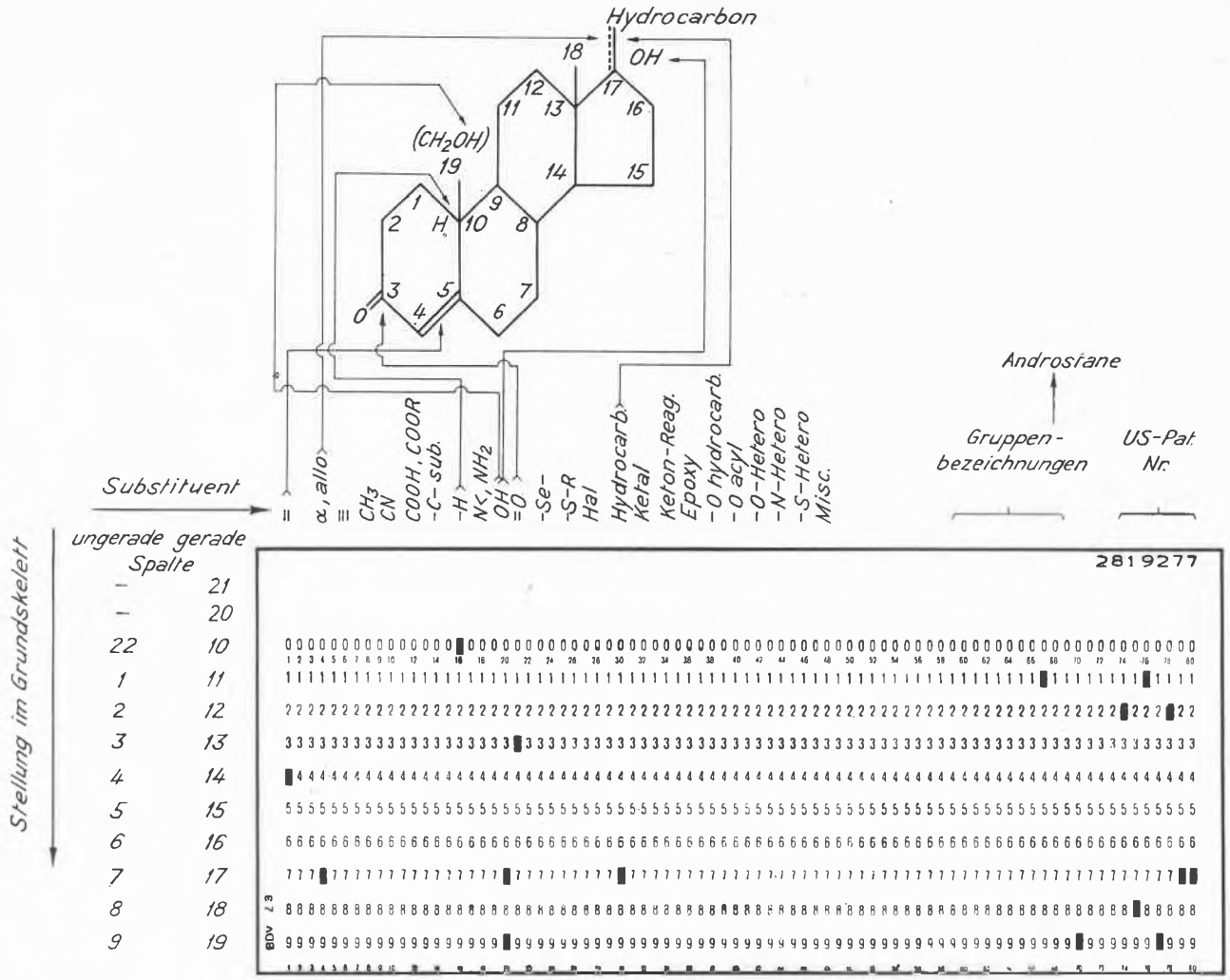


Abb. 7. Lochkarte (verkleinert) für US-Pat. Nr. 2819277 mit Interpretation

Ein interessantes Beispiel einer direkten Verschlüsselung chemischer Reaktionen haben STOETZER[12] und MÖHRING[13] der Bayerwerke in Leverkusen in ihren 1952 bzw. 1954 erschienenen Arbeiten dargelegt. Dabei wird die Lochzeile als Abszisse, die Lochspalte als Ordinate benützt. Auf der Abszisse sind die wichtigsten Substituenten aufgeführt, in der Ordinate die funktionelle Reaktion.

Z. B. wird die Verseifung einer CN-Gruppe zu COOH gekennzeichnet durch die Lochstelle im Schnittpunkt CN mit dem Begriff Eliminierung (–) und der Lochstelle im Schnittpunkt COOH mit dem Begriff Bildung (+). Auch hier werden Zeichenlochkarten eingesetzt.

Von der Firma Du Pont ist durch eine im vergangenen Jahre erschienene Arbeit von EDGE, FISHER und BANNISTER[14] bekanntgeworden, daß für die Erfassung chemischer Verbindungen ebenfalls IBM-Karten zum Einsatz gelangen, wobei teils eine direkte Zuordnung, teils ein Zahlenschlüssel verwendet wird.

Ein besonderer Markstein in der Geschichte der Dokumentation wird die Herausgabe von Maschinenlochkarten durch das Amerikanische Patentamt bilden. Dieses hat im Juli 1957 damit begonnen, vorerst auf sachlich eng begrenzten Gebieten fertig erstellte Lochkarten über amerikanische Patente zur Abonnierung anzubieten. Als erste Gruppe sind sämtliche bisher erschienenen amerikanischen Patente auf dem Steroidgebiet[15] bearbeitet worden. Deren Zahl beläuft sich auf rund 1500. Eine dieser Karten ist in Abb. 7 wiedergegeben und entsprechend interpretiert.

Die Zustellung dieser Lochkarten erfolgt außerordentlich rasch (innert einer Woche nach Erscheinen des Patentes).

Auf der Karte ist die im Lochfeld der Spalten 74 bis 80 auf den oberen Rand geschriebene Patentnummer zu erkennen. Die chemische Kennzeichnung erfolgt durch Lochung in den Spalten 1 bis 48 und 60 bis 67. Die Spalten 49 bis 59 sind nicht belegt und können zur Aufnahme weiterer Daten, wie z. B.

[12] W. STOETZER, Die Anwendung der IBM-Lochkarten in Sonderbereichen der organischen Chemie, *Nachr. Dok. 3* (1952) 189–92.

[13] J. MÖHRING, Dokumentation auf dem Gebiet der organischen Chemie unter Verwendung direkt verschlüsselter Hollerith-Karten für Zeichenlochung, *Nachr. Dok. 5* (1954) 132–6.

[14] E. EDGE, N. FISHER und L. A. BANNISTER (Du Pont de Nemours & Co.), System for Indexing Research Reports Using a Punched Card Machine, *Amer. Documentation 8* (1957) 275–83.

[15] J. FROME und J. LEIBOWITZ, A Punched Card System for Searching Steroid Compounds, *U.S. Patent Office Research and Development Rept. Nr. 7* (July 1957).

Anmeldedatum, Patentinhaber, herangezogen werden. Über die Bedeutung der restlichen Spalten 68 bis 73 wird vom Patentamt nichts ausgesagt. Sie dienen vermutlich internen Vermerken und der Kennzeichnung der Kartengruppe.

Durch die Karten wird das Steroidgrundskelett selbst nicht wiedergegeben, da dieses gleichfalls vorausgesetzt wird. Die Substituenten, Mehrfachbindungen, Konfigurationen und andere Merkmale werden nicht nur nach ihrer Art, sondern auch nach ihrer Stellung im Gerüst festgelegt. Die Zuordnung erfolgt koordinativ. Die Stellung eines Substituenten im Gerüst wird innerhalb je zwei Spalten gekennzeichnet. Die ungeraden Spalten umfassen die Stellungen 1 bis 9 und 22, die geraden die Stellungen 10 bis 21. Zur Erläuterung wurde ein möglichst einfaches Beispiel gewählt. Es ist daraus ersichtlich, wie viel bereits durch einige wenige Lochstellen ausgesagt wird.

Das Amerikanische Patentamt sieht vor, demnächst auch Kartenserien über Thiazinverbindungen, die als *tranquilizers* wirksam sind, und in einem späteren Zeitpunkt auch Lochkarten über Polymere herauszugeben. Das Vorgehen des Amerikanischen Patentamtes wird dem Einsatz von Lochkarten für Dokumentationszwecke bestimmt einen ungeheuren Auftrieb verleihen. Der Zeitpunkt wird *vielleicht* nicht allzu fern sein, wo die beiden großen Referatenorgane, die *Chemical Abstracts* und das *Chemische Zentralblatt*, diesem Beispiel folgen werden. Vergessen wir nicht, daß für jedes einzelne Fachgebiet ein gesonderter Kartenschlüssel aufgebaut werden muß und noch sehr viel Vorarbeit zu leisten ist, um das ganze Gebiet der wissenschaftlichen und technischen Chemie zu erfassen. Gegenwärtig sind wir in unserem Unternehmen damit beschäftigt, auch unsere Dokumentation auf Maschinenlochkarten umzustellen. Vor kurzem ist hiefür der Entscheid von maßgebender Stelle gefällt worden. Als Selektionsgerät wird uns die Elektronische Statistische Maschine IBM 101 dienen, die mit einer Geschwindigkeit von 27000 Karten in der Stunde nach verschiedensten Merkmalen sortiert. Sie gestattet sogar, mehrere Recherchen gleichzeitig durchzuführen. KÄGI[11] hat in seiner bereits erwähnten Arbeit die besondere Eignung der IBM 101 für Dokumentationszwecke speziell hervorgehoben. Sie entspricht allerdings noch *nicht* dem *Ideal*, denn diese Maschine ist ursprünglich für rein statistische Zwecke erbaut worden.

Wie *ideal* eine Maschine aber auch beschaffen sein mag, so müssen wir uns doch immer bewußt sein, daß sie stets nur ein Hilsmittel darstellt, um die Aufgaben der Dokumentation zu erleichtern. Mechanisch kann die Maschine uns dienstbar sein, die *geistige* Arbeit wird aber stets dem Menschen überlassen bleiben.

Weitere Literaturhinweise

1. *Monographien*

1.1 *Allgemeines*

American Chemical Society, *Literature Resources for Chemical Process Industries* (Advances in Chemistry, Series 10), Amer. Chem. Soc. Washington 1954, 582 Seiten.

American Chemical Society, *A Key to Pharmaceutical and Medicinal Chemistry Literature* (Advances in Chemistry, Series 16), Amer. Chem. Soc., Washington 1956, 254 Seiten.

American Chemical Society, *Training of Literature Chemists* (Advances in Chemistry, Series 17), Amer. Chem. Soc., Washington 1956, 44 Seiten.

S. C. Bradford, *Documentation*, Public Affaires Press, Washington 1950, 156 Seiten.

Gmelin-Institut, *Systematik der Sachverhalte*, Verlag Chemie, Weinheim 1957, 58 Seiten.

J. Shera, A. Kent und J. W. Perry, *Documentation in Action*, Reinhold Publishing Corp., New York 1956, 472 Seiten.

1.2. *Einsatz von mechanischen Hilfsmitteln, speziell von Maschinenlochkarten*

R. Casey und J. W. Perry, *Punched Cards*, 2. Auflage, Reinhold Publishing Corp., New York 1956.

Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 8: *Literature of Chemical Technology* (insbesondere: Mechanized Searching), S. 418–67, speziell S. 449–67 (Perry und Casey), The Interscience Encyclopedia, Inc., New York, 1952.

J. W. Perry, A. Kent und M. Berry, Machine Literature Searching, Interscience Publishers, New York 1956, 162 Seiten.

J. W. Perry und A. Kent, Documentation and Information Retrieval, Intersciences Publishers, Inc., New York 1957, 156 Seiten.

C. Lewis und W. Offenhauser, *Microrecording, Industrial and Library Applications*, Interscience Publishers Inc., New York 1956, 456 Seiten.

M. Scheele, *Die Lochkartenverfahren in Forschung und Dokumentation mit besonderer Berücksichtigung der Biologie*, Schweizerhart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1954, 114 Seiten.

2. *Zeitschriftenaufsätze*

2.1. *Allgemeines*

J. D. Bermal, The Supply of Informations to the Scientist: Some Problems of the Present Day, *J. Documentation 13* (1957) 195–208.

R. E. Fairbairn, Documentation. New Thinking Needed About Methods of Providing Information, *Chem. & Ind. 1957*, 645–8.

K. Fill, Dokumentation gehört zu den Führungsaufgaben, *Chem. Ind. 8* (1956) 289–91.

O. Frank, Zur Normung der Inhaltsfahne in Zeitschriften, *Nachr. Dokumentation 6* (1955) 180–1.

J. Hausmann, Ein Wort zur Dokumentation, *Kunststoff-Rdsch. 4* (1957) 56–7.

J. W. Perry, The Literature Chemist, *Chem. & Eng. News 28* (1950) 4530–2.

F. D. Schmitz, Ordnungs- und Klassifikationssysteme der Literaturdokumentation, *Nachr. Dokumentation 5* (1954) 61–5.

B. C. Vickery, Developments in Subject Indexing, *J. Documentation 11* (1955) 1–12.

2.2. *Einsatz von mechanischen Hilfsmitteln, speziell von Maschinenlochkarten*

Automated Searching, *Chem. & Eng. News 35* (1957) 89.

Mechanized System Launches. New Era for Literature Searching, *Chem. & Eng. News 30* (1952) 2806–10.

E. Aikele, Die Bedeutung der elektronischen Rechenmaschine und ihre Möglichkeiten für die Dokumentation, *Nachr. Dok. 3* (1952) 26–31.

E. Aikele, Wirtschaftlicher Einsatz von IBM-Lochkartenmaschinen bei der Dokumentation, *Nachr. Dok. 4* (1953) 92–8.

L. J. Anthony, Systems for Information Retrieval, *J. Documentation 13* (1957) 209–21.

H. Coblans, New Method and Techniques for the Communication of Knowledge, *Unesco Bull Libraries 11* (1957) 154–75.

S. W. Cochran (U.S. Patent Office), Recent Progress in Patent Classification, *Ind. & Eng. Chem. 40* (1948) 731–3.

W. Heimerdinger und E. Meyer, Patentrecherche mit Maschinenlochkarten, *VDI-Z. 99* (1957) 821–8.

S. KIRSCHNER, A Simple, Rapid System of Coding and Abstracting Chemical Literature Using Machine-Sorted Punched Cards, *J. Chem. Educat. 34* (1957) 403–5.

G. KIRSCHSTEIN, Zur Frage der Verschlüsselung in der automatischen Dokumentation, *Nachr. Dok. 5* (1954) 137–40.

E. LÜCK, Lochkarten und ihre Verwendung zur Literaturdokumentation in der galenischen Pharmazie, *Pharmaz. Ind. 19* (1957) 46–50.

A. OPLER, Dow Refines Structural Searching, *Chem. Eng. News 35* (19. 8. 1957) 92–6.

E. PIETSCH, Wie ist eine große Dokumentationsstelle für die Fachgebiete der Naturwissenschaften aufzubauen? Die Lochkarte in der Dokumentation, *Nachr. Dok. 2* (1951) 116–24.

E. PIETSCH, Mechanische Dokumentationsverfahren in der Praxis der Industrie, *Nachr. Dok. 4* (1953) 80–6.

M. SCHEELE, Über einige Grundfragen der Dokumentation mit Lochkarten, *Nachr. Dok. 6* (1955) 111–6.

M. SCHEELE, Neue Wege zur Einheit der Wissenschaften. Das Literaturproblem und die Lochkartenverfahren, *Stud. Generale 8* (1955) 435–43.

M. SCHEELE, Zur Terminologie der Lochkartenverfahren, *Nachr. Dok. 7* (1956) 31–4.

R. S. SCHULTZE, Literaturflut und mechanisierte Auskunfterteilung unter Berücksichtigung der modernen Einrichtungen des Auslandes, *Nachr. Dok. 1* (1950) 10–6.

Erfahrungen mit einfachen Hilfsmitteln (Rand-, Schlitz- und Sichtlochkarten)

Von H. ZSCHOKKE

Forschungsinstitut der Dr. A. Wander AG, Bern
(Leitung: Prof. Dr. med. G. SCHÖNHOLZER)

Im Gegensatz zu den technischen Fortschritten der apparativen Ausrüstung unserer Laboratorien sind die technischen Mittel, die dem Chemiker für seine Dokumentation zur Verfügung stehen, so ziemlich dieselben geblieben, wie sie schon seit langem benützt wurden: das Literaturjournal oder die gewöhnliche Zettelkartei. Es lag daher nahe, mechanische und halbmechanische Dokumentationsvorrichtungen, die sich im kaufmännischen Sektor, in der Kalkulation und der Statistik bewährt haben, zu prüfen, ob sie sich auch für Dokumentationsaufgaben des Wissenschafters eignen würden. Hollerith- und elektronische Anlagen haben bereits Eingang in wissenschaftliche Laboratorien großer Firmen und Institute gefunden. Für den einzelnen Chemiker, dem die Erfassung und rationelle Auswertung der Literaturflut für sein persönliches Arbeitsgebiet immer mehr Sorgen bereitet, scheint mir die manuelle Lochkarte ein zweckmäßiges und einfaches Arbeitsgerät und Hilfsmittel zu sein. Lochkarten überwinden nämlich den großen Nachteil der Eindimensionalität; sie sind vieldimensional; das bedeutet, daß sie nach einer Vielzahl von Gesichtspunkten selektiert werden können, daß man also statt mehreren Karteien nur eine einzige Lochkartei zu führen braucht, und mehrfach geschriebene Karten, Hinweiskarten, Reiter usw. nicht mehr nötig sind.

In der Praxis der Dokumentation haben sich die folgenden drei verschiedenen manuellen Lochkartenverfahren eingeführt, über die schon eine ansehnliche Literatur und einige Erfahrung vorliegt.

1. Rand- oder Kerblochkarten
2. Schlitz- oder Flächenlochkarten
3. Sichtloch-, CORDONNIER- oder Selecto-Karten

Jedes der Lochkartensysteme hat seine Vor- und Nachteile und eignet sich auf seine Weise für Dokumentation im weitesten Sinn, sei es für eigentliche Literaturkarteien, sei es z. B. für Substanz- oder Verfahrenskarteien.

1. Randlochkarten

Die Randlochkarten besitzen je eine oder zwei Lochreihen, meist an allen vier Kartenrändern; je nach Format der Karte haben die meistgebräuchlichen zweireihigen Randlochkarten 130 bis 200 Löcher, die zur Kennzeichnung zum Rande hin mit einer einfachen Zange ausgekerbt werden (Abb. 1).

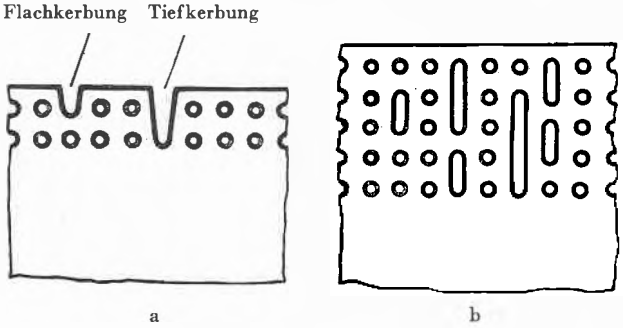


Abb. 1. Ausschnitt aus einer Kerblochkarte (a) und einer Schlitzlochkarte (b)

Bei der äußern Lochreihe entstehen dann flache, bei der zweiten, innern Lochreihe tiefe Kerbeinschnitte. Bei der Auswahl wird eine Sortiernadel in die gewünschte Lochstelle eingeführt, und die an dieser Stelle gekerbten, zum Rande hin geöffneten Karten fallen heraus, während die nichtzutreffenden an der Sortiernadel hängenbleiben. Da durch die Tiefkerbung in der zweiten Lochreihe zugleich auch das entsprechende Loch der äußern Lochreihe geöffnet wird, muß bei Verwendung von Randlochkarten der Verschlüsselung erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet werden, um die Eindeutigkeit der Auswahl nicht zu gefährden. Weiter ist darauf zu achten, daß zusammengehörige Merkmalskombinationen, die kombiniert befragt werden müssen, an den gleichen Kartenrand zusammengelegt werden, um das mehrfache Aussuchen aller vier Kartenränder zu vermeiden.

2. *Schlitzlochkarten*

Im Gegensatz zu den Randlochkarten sind die Schlitz- oder Flächenlochkarten mit mehr als zwei Lochreihen, aber nur im untern Teil der Karte, versehen. Zur Kennzeichnung der Merkmale werden hier die diesen zugeteilten Löcher immer in einer Richtung durch Wegstanzen des Steges mit einem Loch der darunterliegenden Reihe durch einen Schlitz verbunden (Abb. 1). Der Vorteil dieser Ausführung liegt darin, daß die Kartenränder intakt bleiben. Die Anzahl der Löcher ist verhältnismäßig groß, zudem ist diese Selektion stets eindeutig, es gibt hier keine äußern und innern Löcher wie bei der Randlochkarte, wo die Tiefkerbung stets die Flachkerbung mit einschließt.

Für den Auswahlvorgang, die Nadelung, sind für beide Lochkartensysteme Auswahlgeräte konstruiert worden. Bei der *Randlochkarte* werden die Karten, etwa 500 auf einmal, in einen schwenkbaren Nadelkorb gestellt, die Nadelung vorgenommen und dann das ganze Paket gedreht, wobei die gesuchten Karten aus dem Stapel fallen (Abb. 2). Unter Umständen kommt man auch ohne Auswahlgerät aus, nämlich dann, wenn pro Rand höchstens ein bis zwei Nadeln gesteckt werden müssen, wobei man dann die nichtgefragten Karten von Hand aus dem Stapel herausheben kann (Abb. 3).

Anders beim *Schlitzlochsystem*. Hier ist ein Auswahlapparat unumgänglich (Abb. 4). Er sieht einem ge-

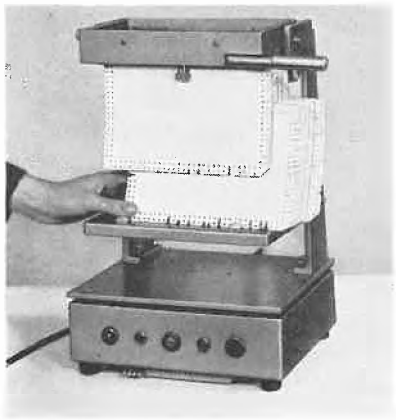


Abb. 2

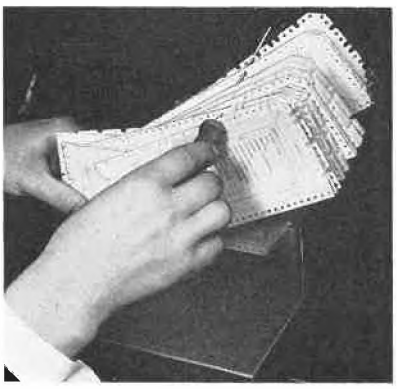
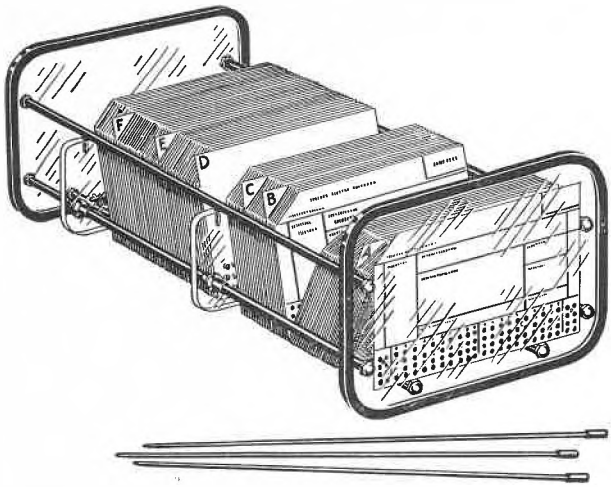
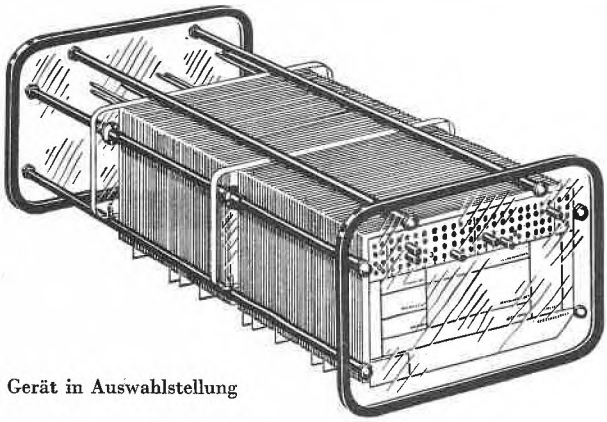


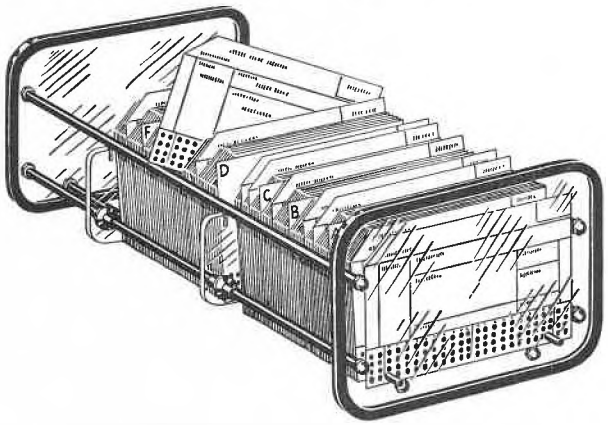
Abb. 3



Gerät in Grundstellung (mit und ohne Leitkarten verwendbar)



Gerät in Auswahlstellung



Gerät in Grundstellung (mit ausgewählten Karten)

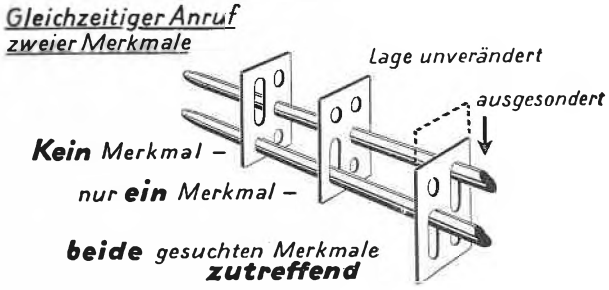


Abb. 4

wöhnlichen Karteibehälter ähnlich, hat aber durchsichtige Vorder- und Rückwand und verschiebbare Zwischenwände, die durch Stangen verbunden bzw. geführt werden. In der Grundstellung werden die Auswahlnadeln in die gewünschten Lochkombinationen eingesteckt, dann das Gerät um 180° gedreht, die Karten aufgelockert, wobei die gesuchten um Lochzeilenabstand (6 mm) nach unten rutschen. Nun schiebt man das Kartenbündel wieder zusammen, sichert mit zwei Trennungsnadeln die so gefundenen Karten ab, dreht das Gerät wieder in seine Grundstellung zurück und kann nun entweder Einsicht in die ausgeonderten Karten nehmen oder diese nach Herausziehen der Auswahlnadeln der Kartei entnehmen. – Offeriert werden Schlitzlochkarten und entsprechende Auswahlgeräte im Format A 6, A 5 und A 4 mit 5, 7, 10 und mehr Lochreihen.

Gegenüber den Maschinenlochkarten haben die Rand- und Schlitzlochkarten den großen Vorteil, daß sie beide noch genügend Raum, auch auf der Rückseite, für Text, kurze Referate, Formeln usw. bieten. Sie ersetzen also die üblichen Zettelkarteien mit ihren vielen Hinweiskarten und können ungeordnet aufbewahrt werden. Das zeitraubende Ein- und Aussortieren der Karten entfällt und damit auch jedes Fehlabstellen von Karten, die man dann nicht mehr wiederfindet.

Es gibt verschiedene Arten von Verschlüsselungen von manuellen Lochkarten, die sich mit geringen Unterschieden auf die beiden bis jetzt besprochenen Systeme anwenden lassen. Da hierüber schon viel Literatur existiert, seien sie hier nur kurz gestreift. Im einfachsten Fall wird jedem Loch ein bestimmter Begriff zugeordnet, was in der Lochkartenterminologie mit «Direktruf» bezeichnet wird.

Dies ist das einfachste, aber auch ein unökonomisches Verfahren, denn so können höchstens so viele Begriffe auf der Karte untergebracht werden, als Löcher eindeutig angesprochen werden können. Das sind bei der zweireihigen Kerbkarte die inneren Lochreihen jedes Kartenrandes, bei der Schlitzlochkarte alle vorhandenen Löcher auf der Karte. Ein Direktanruf erfordert nur eine Auswahlnadel. Alle Merkmale, soweit sie an nur einem Kartenrande liegen, also in gleicher Richtung gekerbt bzw. geschlitzt sind, können beliebig kombiniert angerufen werden. Bei einer größern Anzahl von Sachverhalten werden diese vorzugsweise in ein numerisches System eingeordnet und ein eigentlicher Schlüsselplan aufgestellt. Hierbei werden die Einzelmerkmale mit Vorteil in Ober- und Untergruppen gegliedert und bei der Einteilung die voraussichtliche Art und Kombination der Fragestellung, die an die Kartei gerichtet werden soll, berücksichtigt.

Zur bessern Ausnützung der Lochkapazität einer Karte finden verschiedene Kurzschlüssel Anwendung. Sie ermöglichen es, zum Beispiel in 5 Löcher einer Schlitzkarte mit 2 Schlitzungen eine einstellige Zahl von 0 bis 9 unterzubringen, eine zweistellige Zahl von 00 bis 99 erfordert dann 10, eine dreistellige 15 Lochstellen. Statt nur 15 Merkmale wie beim Direktruf läßt sich also mit einem Lochaufwand von nur 15 Löchern einer von 1000 verschiedenen Begriffen festhalten. Bei der Randlochkarte ist der Lochbedarf für diese Kurzschlüssel etwas größer. Es gilt aber in beiden Fällen die feste Regel, daß bei der Verwendung eines Kurzschlüssels im Unterschied zum Direktanruf stets nur ein Begriff auf einer Karte gelocht werden darf, um die Eindeutigkeit der Auswahl zu erhalten.

Bei den von uns benutzten Schlitzlochkarteien verwenden wir die dekadische Ordnung, d. h. es stehen je 10 Löcher für den Stellenwert einer zwei-, drei- oder mehrstelligen Zahl zur Verfügung. Die Schlitzlochkarte eignet sich deshalb ganz besonders für die Verschlüsselung nach der Internationalen Dezimalklassifikation (DK). In einem solchen, aus mehreren Dekaden bestehenden Lochfeld, ist es möglich, mehr als nur eine DK-Zahl unterzubringen, d. h. also zwei oder mehr Begriffe zu überlagern, z. B. wenn in einer Publikation über Tuberkulostatika verschiedene Verbindungen erwähnt werden. Es besteht natürlich die Möglichkeit, daß bei dieser Art beschränkter Überlagerung mit dem Zehnerschlüssel ungewollte Varianten mit herausfallen. Durch entsprechende Wahl des Zahlenschlüssels lassen sich aber solche Fehlkarten von vornherein reduzieren und schlimmstenfalls ohne Mühe aus den gesuchten Karten von Hand ausscheiden.

Die Wahl und Ausarbeitung eines Schlüssels ist die wichtigste Voraussetzung für das gute Funktionieren einer Lochkartei. Nur was in sie hineingesteckt wurde, kann sie an Sachverhalten wiedergeben. Ein einmal festgelegter Schlüssel läßt sich nach Arbeitsbeginn nicht mehr ändern, im besten Falle erweitern, wenn Reservelochstellen vorgesehen waren. Da jede Kartei andere Zielsetzungen verfolgt und sich den Bedürfnissen des Benützers individuell anzupassen hat, ist es schwer, für die Wahl des Lochkartensystems und die Aufstellung des Schlüssels allgemeingültige Regeln anzugeben. Für eine Literaturdokumentation eignen sich die Lochkartenverfahren immer dann, wenn das zu bearbeitende Gebiet ein abgegrenztes Spezialgebiet darstellt, das nach den mannigfachsten Gesichtspunkten hin ausgewertet werden soll. Das gesamte Gebiet der Chemie wäre m. E. sicher schon zu unübersichtlich, um einwandfrei mit Handlochkarten erfaßt werden zu können. Ob Rand- oder Schlitzlochkarte verwendet werden soll, hängt vom Verwendungszweck ab. Die Randlochkarten mit ihrem größern Lochbedarf für einen einzelnen Sachverhalt eignen sich vielleicht eher für engbegrenzte Fachgebiete, die nur eine beschränkte Anzahl von Merkmalen in der Kartei unterzubringen haben und wo bei der Auswahl sehr leicht (das heißt auch ohne Gerät) selektiert und die Karten z. B. in bestimmter Reihenfolge sortiert werden sollen. Immerhin wurde schon 1953 ein Schlüsselsystem für die Dokumentation von organischen Verbindungen[1] und 1955 die bekannte Dokumentation der Molekülspektroskopie[2], beides für Randlochkarten, ausgearbeitet.

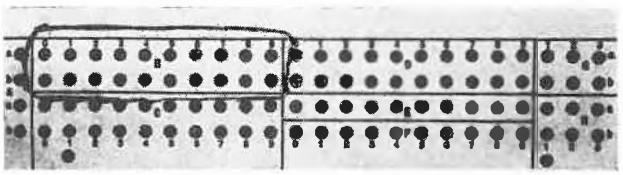
In der Firma Wander AG führen wir eine Patentschriftenkartei und zwei Literaturkarteien auf Schlitzlochkarten. Wir haben dieses System gewählt, da sich

[1] W. Gruber, Die Verwendung von Randlochkarten für die Dokumentation organischer Verbindungen, *Angew. Chem. 65* (1953) 230.
[2] G. Bergmann und G. Kresze, Kartei zur Dokumentation in der Molekülspektroskopie, *Angew. Chem. 67* (1955) 685.

schon mit 4 Lochreihen auf den von uns verwendeten handlichen Karten in Postkartenformat A 6 erstaunlich viele Kombinationsmöglichkeiten ergeben.

Die Leistungsfähigkeit einer solchen Kartei sei kurz am Beispiel der *Patentschriftkartei* erläutert: Im Klartext enthalten die Karten Nummer und Titel und eventuell kurze Inhaltsangabe aller Patente, von denen wir Originale oder Abschriften im Hause haben. In die 96 Löcher können wir die folgenden Sachverhalte verschlüsselt festhalten: 100 verschieden Länder; 10 verschiedene Sondermerkmale im Direktanruf (z. B., ob ein Patent als Photokopie vorhanden); 100 chemische Begriffe, beschränkt überlagerbar; 100 Begriffe aus der Medizin und der Pharmazie, ebenfalls beschränkt überlagerbar; 100 verschiedene Jahrzahlen; 100 Firmennamen und schließlich 10000000 Patentnummern. Mit wenigen Handgriffen können also Fragen wie die folgende beantwortet werden: Besitzen wir eine Schweizer Patentschrift aus dem Jahre 1944 der Firma XY über Pyridinderivate, welche zur Herstellung von Antirheumatika und Antipyretika verwendet werden können?

Ein etwas komplizierterer Schlüsselplan liegt der *Literaturkartei über Tuberkulostatika* zugrunde. Die Kartei soll Auskunft darüber geben, ob irgendeine organische Substanz schon im Zusammenhang mit der Chemotherapie der Tuberkulose beschrieben worden ist, sie soll Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirkung aufdecken und auch eine Analyse der experimentellen Literatur geben können. Zu diesem Zweck ist die Lochkarte in eine Reihe von Lochfeldern aufgeteilt, in welche die chemische Verbindung in der Art des «Beilsteins» nach Klassen und funktionellen Gruppen verschlüsselt werden können. Abb. 5 zeigt einen Ausschnitt aus dem Schlüsselplan. In das markierte Feld von 20 Löchern können mittels des dekadischen Schlüssels 34 funktionelle Gruppen eingelocht werden, und zwar beschränkt überlagerbar. Es lassen sich also in ein und demselben Lochfeld z. B. die sekundäre Amino- (b 5, 31) und die Carboxyl-Gruppe (21) gleichzeitig verschlüsseln.



Einteilung nach funktionellen Gruppen (dekadisch):

01 Oxy-	13 Amidine
11 Oxo-	23 Azoverbindungen
21 Carboxy-	33 Guanidine
31 Amino-	43 Harnstoffe
	53 Hydrazine
41 Oxy-oxo-	63 Hydroxamsäuren
51 Oxy-carboxy-	04 Hydroxylamine
61 Oxy-amino-	14 Thioharnstoffe, auch Isothioharnstoffe
02 Oxo-carboxy-	24 Senföle, Rhodanate
12 Oxo-amino-	34 Sulfide, Mercaptane, Disulfide
22 Carboxy-amino-	44 Sulfosäuren, Sulfinsäuren
	54 Thiosäuren, Dithiosäuren
32 Oxy-oxo-carboxy-	64 Thiosemicarbazide, Semicarbazide
42 Oxy-oxo-amino-	
52 Oxy-carboxy-amino-	
62 Oxo-carboxy-amino-	
03 Oxy-oxo-carboxy-amino-	

Ergänzende Charakteristik (direkt):

a 7 frei	b 5 sekundär	b 8
a 8 poly	b 6 tertiär	b 9
a 9 primär	b 7 quartär	

Abb. 5

In Abb. 6 sind am Beispiel einer gelochten Allform-Schlitzlochkarte in Größe A 6 mit vier Lochreihen* die Möglichkeiten angedeutet, wie ein Referatetext durch Lochung festgehalten und so nach den verschiedensten Gesichtspunkten ausgewertet werden kann.

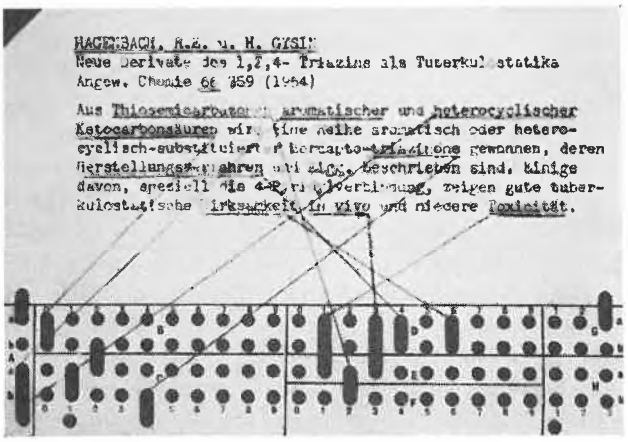


Abb. 6

Der von uns verwendete Lochkartentyp hat sich in der Praxis recht gut bewährt. Es lohnt sich, den Schlüssel sorgfältig auszuarbeiten. Am Anfang macht man oft den Fehler, zu stark ins Detail verschlüsseln zu wollen. Diese Mehrarbeit entspricht aber nicht dem geringen Aufwand, z. B. 20 bis 30 mechanisch selektierte Karten noch von Hand nach gewünschten Einzelheiten durchzusehen. Es dürfte auch zweckmäßig sein, zu Beginn die Lochkarten zwar textlich auszufüllen, aber noch nicht zu stanzen, sondern als gewöhnliche Steilkartei zu verwenden. Nach einigen Wochen oder Monaten zeigt es sich dann, ob der ursprüngliche Schlüsselplan den Bedürfnissen entspricht; Fehler, die durch voreilige Lochung entstanden wären, können so vermieden werden. An die internationale Dezimalklassifikation, für welche die Schlitzlochkarten speziell empfohlen werden, haben wir dagegen als Schlüssel nie gedacht, da sie gerade für das Gebiet der Chemie zu wenig anpassungsfähig ist, so wertvoll auch ihre Grundidee sein mag.

3. *Sichtlochkarten*

Der dritte Typ der zu besprechenden Handlochkarten schließlich, die Sichtlochkarte, unterscheidet sich prinzipiell von der Rand- und Schlitzlochkarte. Wie die Maschinenlochkarten enthält sie vor der Bearbeitung noch keine Löcher. Beim Sichtlochkartensystem wird auch nicht für jede einzelne Publikation, sondern nur für jeden einzelnen zu registrierenden Sachverhalt eine Sichtlochkarte angelegt. Die zu erfassenden Literaturdokumente oder Arbeiten werden laufend durchnumeriert und einzig und allein nach ihrer Nummer eingeordnet. Abgelocht wird auf der Sichtlochkartei nur die Num-

* Born & Co., Oberer Graben 46, St. Gallen.

mer der betreffenden Arbeit oder des Dokumentes. Zu diesem Zweck sind die Sichtlochkarten mit einem Koordinatennetz versehen, ähnlich wie Millimeterpapier, wobei jedem Kreuzungspunkt oder jedem der quadratischen Felder eine bestimmte Nummer zukommt, gemäß der Skala, die an den Seitenrändern aufgedruckt ist. Jede Karte ist mit einem Sachverhalt bezeichnet. Kommt dieser in einer auszuwertenden Publikation vor, so wird in dem betreffenden Nummernfeld der Sichtlochkarte mit einem Stanzgerät ein Loch gestanzt. Berührt eine Arbeit verschiedene Sachverhalte, so werden einfach alle Sichtlochkarten, die mit diesen Sachverhalten gekennzeichnet sind, übereinandergelegt, mit einer Eckenklammer zusammengehalten und ein und dieselbe Quadratstelle gleichzeitig mit einem Loch markiert.

Beim Auswerten werden nun alle Karten, welche die gefragten Merkmale enthalten, wieder übereinander- und gegen eine Lichtquelle gehalten, die Nummern der «Lichtpunkte» am Rande des Koordinatennetzes abgelesen und die betreffenden Literaturstellen herausgesucht. Ein Beispiel aus der *Sichtlochkartei für analytische Chemie* soll dies erläutern (Abb. 7):

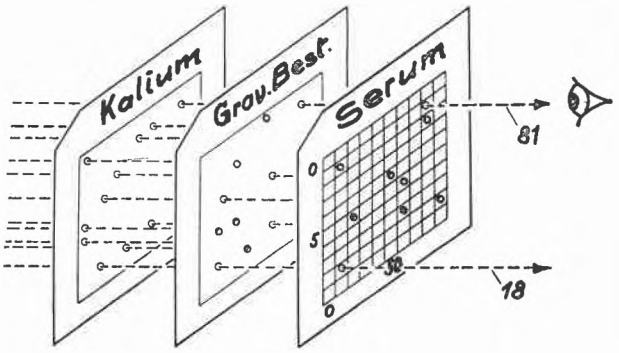


Abb. 7

Es sollen alle Arbeiten über die gravimetrische Bestimmung des Kaliums im Serum festgestellt werden. Aus der alphabetisch oder systematisch geordneten Sichtlochkartei werden die Karten «Kalium», «gravimetrische Bestimmung» und «Serum» herausgenommen, übereinandergelegt und ermittelt, daß die Nummern 18 und 81 als Lichtpunkte erscheinen. Damit sind auch schon die Standorte der Arbeiten, die sich gleichzeitig mit den drei gewünschten Sachverhalten beschäftigen, bekannt. Durch Überlagerung einer größern Anzahl Sichtlochkarten ergeben sich so sehr vielseitige Möglichkeiten zur Beantwortung von kombinierten Fragestellungen.

Vor andern Lochkartenverfahren hat dieses System den großen Vorteil, daß es keinerlei Schlüssel benötigt. Außer der Numerierung der Karteikarten oder der Dokumente braucht also keine Vorarbeit geleistet zu werden. Ferner erspart man sich die Verwendung von mechanischen Sortiergeräten. Die Kartei ist beliebig ausbaufähig; es lassen sich jederzeit neue Sachkarten hinzunehmen oder wenig und nie verwendete weglassen. Die Überlagerungs- und Kombinationsmöglichkeit der Sachbegriffe ist praktisch nur durch die Exaktheit der Lochungen begrenzt. Demgegenüber hat die Sichtlochkartei den Nachteil, daß die erfaßten beweglichen Dokumente, wie Literaturreferatekarten (z. B. die Karten einer bereits bestehenden Kartei), Separata usw., immer nach fortlaufenden Nummern eingeordnet werden müssen. Einmal verstellt, lassen sich solche Dokumente nur mit großem Zeitaufwand wieder finden. Sind aber die Literaturstellen in einem numerierten Literaturjournal oder auf Mikrofilm vorhanden, fällt dieser Nachteil weg. Sehr oft geht es aber auch darum, schnell eine Übersicht über die Literatur eines bestimmten Sachgebietes zu erhalten. Aus einer gewöhnlichen oder Lochkartei kann unter Umständen das gewünschte Gebiet als ganzer Stapel zusammen herausgezogen werden. Beim Sichtlochkartensystem muß aber immer eine Literaturstelle nach der andern nach Nummern aufgesucht und eventuell sogar im Original nachgeschlagen werden. Trotzdem das Prinzip der Sichtlochkarte schon 1915 beschrieben, 1920 patentiert und seine Verwendung für Literaturdokumentation kurz nach dem Kriege durch CORDONNIER empfohlen wurde, sind erst seit wenigen Jahren Sichtlochkarten im Handel erhältlich. Für unsere ersten Versuche haben wir vor einigen Jahren selber Karten drukken lassen mit einem Aufdruck von 3850 Lochstellen. Sie reichen also aus, um 3850 Dokumente, Literaturstellen usw. auszuwerten und festzuhalten. Dann muß eine zweite Serie von Sichtlochkarten angelegt und die Nummern der Dokumente entsprechend gekennzeichnet werden. Heute stehen uns Sichtlochkarten in großer Auswahl zur Verfügung. Für Größe A5 gibt es solche mit 2000, 3000, 4000 und 6000 Lochstellen, für Größe A4 solche mit 7000 und 10000 Lochstellen, die technisch so gestaltet sind, daß die Nummern der Lochpunkte leicht abgelesen und ohne Schwierigkeit gelocht werden können. Die ursprünglich von CORDONNIER geschaffene Karte mit 12500 Lochstellen erfordert jedoch zum Ablochen bereits eine Art Präzisionsinstrument. Für unsere neueren Sichtlochkarteien, die alle einen mittleren Umfang haben, verwenden wir nun die A5-Karte mit 6000 Lochstellen (Abb. 8). Für größere Karteien ist die Delta-Karte mit 10000 Lochstellen, für spezielle Sonderkarteien diejenige mit 2000 Lochstellen vorgesehen.

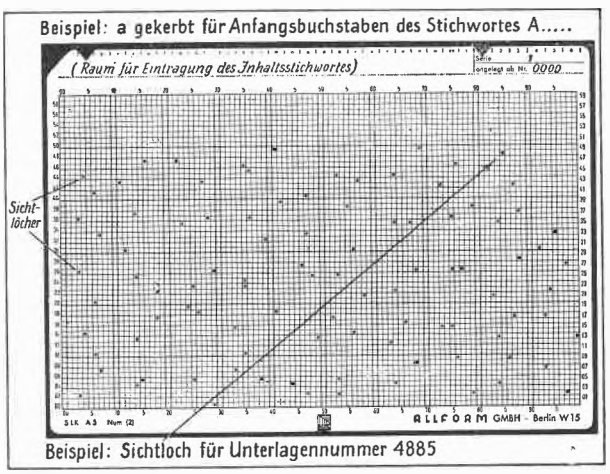


Abb. 8

Mittels Sichtlochkartei wird bei uns die pharmakologische Literatur ausgewertet mit insgesamt 130 Sachkarten, die Lebensmittelchemie und -physiologie mit rund 75 Sachkarten, das Gebiet des Stoffwechsels und der Stoffwechselkrankheiten, und in Vorbereitung befindet sich eine Kartei der analytischen Chemie. Einzelne Löcher auf der Sichtlochkarte lassen sich noch durch verschiedene Markierungen besonders hervorheben. Diese bedeuten, daß z. B. die betreffende Arbeit viel Literaturangaben besitzt oder daß Präparate der eigenen Firma darin erwähnt werden usw. Einer unserer Mitarbeiter führt noch eine spezielle Autorenkartei. Die Autorenkärtchen von kleinem Format sind wie eine gewöhnliche Kartei alphabetisch geordnet und enthalten neben den Autorennamen einfach die Nummern der Arbeiten dieses Verfassers.

Zusammenfassend möchte ich kurz einen Vergleich ziehen zwischen den verschiedenen Karteisystemen, insbesondere was die Arbeitsvorgänge anbetrifft. Es handle sich um Karteien mittleren Umfangs, bei denen pro Titel im Durchschnitt drei Sachverhalte erfaßt werden sollen. *Gewöhnliche Literaturkartei:* Die Karten müssen im Durchschnitt dreifach vorhanden sein bzw. vervielfältigt werden, für jeden Sachverhalt eine. Die dreifache Anzahl der Karten gegenüber den Titeln muß eingeordnet werden. Beim Suchen findet man dann die einen bestimmten Sachverhalt betreffenden Karten an einer Stelle beieinander.

Rand- und Schlitzlochkartei: Jede Karte wird nur einmal geschrieben, die Sachverhalte werden durch Kerben oder Schlitzen auf jeder Karte markiert. Einordnen der Karte ist nicht mehr nötig. – Für jede Anfrage muß die gesamte Menge der Karten mechanisch durch Einstecken der Nadeln befragt werden, d.h. alle Karten müssen dabei in Bewegung gesetzt werden. Bei 3000 bis 4000 Karten braucht dies je nach System und Auswahlart etwa 10 bis 30 Minuten. Nach Gebrauch können die Karten an beliebige Stellen in die Kartei zurückgestellt werden.

Sichtlochkartei: Die Titel müssen laufend numeriert und so bereitgehalten werden (in einer Kartei, einer Liste oder im Original), daß sie nach der Nummer schnell gefunden werden können. Für jeden Titel müssen dann im Durchschnitt drei Sichtlochkarten der betreffenden Sachverhalte aus der Sichtlochkartei herausgesucht werden. Die Nummer des Titels muß in alle drei Karten gelocht und die gestanzten Karten müssen wieder in die Kartei eingeordnet werden. Beim Suchvorgang werden die Karten mit den gesuchten Sachverhalten der Kartei entnommen und durch Übereinanderlegen die Nummern der gesuchten Titel eruiert. Dann müssen die Sichtlochkarten wieder an der richtigen Stelle der Kartei eingeordnet werden. Nach den gefundenen Nummern müssen in der Nummernkartei oder Nummernliste die gefundenen Titel festgestellt werden.

Für die Literaturdokumentation muß also auch mit Lochkarten und mechanischen Auswertemethoden nach wie vor eine beträchtliche Arbeit aufgewendet werden. Aber sie kann dem Chemiker in vielen Fällen und zum großen Teil durch Hilfskräfte abgenommen werden. Die Lochkarte selber ermöglicht aber dank ihrer Vieldimensionalität Zusammenhänge aufzufinden, die eine gewöhnliche Zettelkartei nie vermitteln kann.

Zusammenfassung

Für den einzelnen Chemiker erweisen sich Handlochkarten (Rand-, Schlitz- und Sichtlochkarten) als nützliche Hilfsmittel zur Herstellung einer vieldimensionalen Literaturkartei. Prinzip und Möglichkeiten der verschiedenen Systeme werden erläutert und Beispiele von Schlitzlochkarteien (Patentkartei, Tuberkulostatika) angegeben.

Weitere Literaturhinweise

F. H. Adler, Die Sichtlochkartei – ein vieldimensionales Inhaltsregister. Sichtlöcher und Lichtpunkte helfen bei der Inhaltsauswertung pharmazeutischer Literatur und Arbeitsunterlagen, *Pharmaz. Ind. 19* (1957) 170.

R. Casey und J. W. Perry, *Punched Cards. Their Application to Science and Industry*, 2. Auflage, Reinhold Publ. Corp., New York 1956.

J. E. D. Cawardine, A Punch Card Index System, *Chem. in Canada 2* (1950) 36.

H. Draheim und O. Gdaniec, Was leisten 10 Löcher einer Randlochkartei? *Nachr. Dok. 5* (1954) 201.

O. Frank, Grundlagen der Handlochkartentechnik, *DFW 6* (1957/1958) 15.

R. Gagarin, Die Sphinxo-Sichtlochkartei für ein Teilgebiet der anorganischen Chemie, *Nachr. Dok. 8* (1957) 148.

U. Gerhardt, Über die Kapazität von Kerb- und Schlitzlochkarten, *Dokumentation 4* (1957) 105.

G. Grobe, Eine Randlochkarte mit drei Lochreihen als Element einer Schriftumskartei, *Nachr. Dok. 3* (1952) 195.

H. Haldenwanger, Über den Einsatz technischer Hilfsmittel bei der wissenschaftlichen Literatur-Dokumentation, *Nachr. Dok. 7* (1956) 199.

F. Kistermann, Zur Geschichte und Entwicklung des Sichtlochkarten-Verfahrens, *DFW 6* (1957) 7.

F. Kistermann und E. Uehlein, Die Sichtlochkarte. Vereinfachte Auswertung von Literatur und Untersuchungsergebnissen, *Umschau 57* (1957) 370.

W. Knappe, Einige Gesichtspunkte zur Anwendung von Sichtlochkarten, *Nachr. Dok. 7* (1956) 140.

Th. P. Loosjes, Die Deltakarte. Eine weitere Entwicklung der Sichtlochkarte, *Nachr. Dok. 8* (1957) 90.

E. Lück, Lochkarten und ihre Verwendung zur Literaturdokumentation in der galenischen Pharmazie, *Pharmaz. Ind. 19* (1957) 46.

H. R. Lukens, E. E. Anderson und J. Beaufait, Punched Card System for Radioisotopes, *Anal. Chem. 26* (1954) 651.

R. Mecke und E. D. Schmid, Das Dokumentationsproblem in der Ultrarotspektroskopie, *Angew. Chem. 65* (1953) 253.

E. Pechhold, Die Schlitzkarte, ein Hilfsmittel zur Rationalisierung der Dokumentationstechnik, *Nachr. Dok. 3* (1952) 43.

J. W. Perry, Lochkarten und Mechanisierung der wissenschaftlichen Dokumentation, *Nachr. Dok. 3* (1952) 84.

E. Pietsch, Mechanisierte Dokumentation – ihre Bedeutung für die Ökonomie der geistigen Arbeit, *Nachr. Dok. 3* (1952) 3.

W. R. Ruston, Die Randlochkarte als Hilfsmittel für die wissenschaftliche Dokumentation, *Nachr. Dok. 3* (1952) 5.

M. Scheele, *Die Lochkartenverfahren in Forschung und Dokumentation mit besonderer Berücksichtigung der Biologie*, Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1954.

W. Schuermeyer, Selecto-, ein neues Auswahlsystem für die Dokumentation, *Nachr. Dok. 3* (1952) 33.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Procédé pour le contrôle du *p*H lors de la séparation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions*

Il est connu qu'on rencontre de grandes difficultés lors de l'utilisation de l'acide éthylènediamine-tétraacétique (H_4-édta) comme éluant pour la séparation des terres rares (R) par chromatographie sur échangeurs d'ions. D'une part, il faut que le *p*H dans les colonnes d'échangeurs soit maintenu à une valeur assez basse, sinon les réactions d'échanges sont trop lentes; d'autre part, il faut éviter la précipitation de H_4-édta et de H[R-édta], $6H_2O$ peu solubles[1].

La réaction entre l'éluant, p. ex. $(NH_4)_2H_2$-édta, et les ions R^{+++} fixés sur la résine selon

$$(-SO_3)_3R + 2NH_4^+ + H_2\text{-édta}^{2-}$$
$$\rightleftharpoons 2(-SO_3)NH_4 + (-SO_3)H + H^+ + [\text{R-édta}]^-$$
$$\rightleftharpoons 2(-SO_3)H + (-SO_3)NH_4 + NH_4^+ + [\text{R-édta}]^-$$

conduit à une acidification progressive de la colonne et provoque les perturbations signalées plus haut. On peut les éviter si on ajoute à l'éluant de l'acétate (pour la séparation des terres cériques) ou du formiate d'ammonium (pour les terres yttriques) en quantité suffisante pour transformer les ions H^+ libérés par la réaction ci-dessus en CH_3COOH (ou HCOOH) et pour tamponner la solution au *p*H désiré ($\sim$ 3 pour les terres yttriques et $\sim$ 4 pour les terres cériques).

Pour éviter une trop forte concentration finale en HCOOH (ou CH_3COOH), nous utilisons comme éluant de préférence des solutions de $(NH_4)_3$H-édta (*p*H env. 7,5). On en détermine l'acidité disponible par titrage acidimétrique en présence de $ZnSO_4$ (utilisé en excès par rapport à «édta») et de l'indicateur mixte rouge de méthyle – bleu de méthylène. On calcule ensuite la quantité de $HCOONH_4$ (ou CH_3COONH_4) à ajouter pour obtenir un *p*H final d'environ 3 ($\sim$ 4).

On peut de cette façon travailler avec des solutions 0,2-*m* en «édta». Des détails sur les résultats obtenus seront publiés ailleurs.

Summary

$(NH_4)_3$H-EDTA-solutions of relatively high concentration can be used for the separation of the rare earths by complex-elution on ion-exchangers. The available acidity of the elutriant is determined acidimetrically in the presence of zinc sulfate; calculated amounts of $HCOONH_4$ or CH_3COONH_4 are added to convert the hydrogen ion liberated by the exchange reaction to the corresponding acids and to buffer the resulting solution to *p*H $\sim$ 3 (for the separation of the yttrium group) or $\sim$ 4 (for the cerium group).

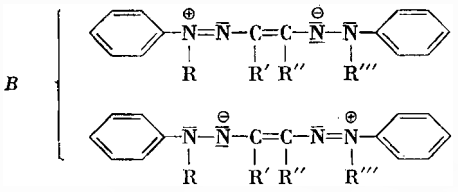
G. Brunisholz
Laboratoire de chimie minérale
et analytique de l'Université de Lausanne

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 20. Mai 1958.

[1] G. Brunisholz, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 2004.

Corrigendum

In der Arbeit von G. Henseke und Hans-Joachim Binte, «Über die Struktur der Osazone», enthalten die im Band 12 (1958), Heft 4, auf Seite 105 unter VII B dargestellten Formeln jeweils eine Doppelbindung zuviel. Sie sind durch folgende Formeln zu ersetzen:



Chronique Chronik Cronaca

Akademische Ehrungen. Anläßlich des Tages der Wissenschaft im Rahmen der Feierlichkeiten zum 200jährigen Bestehen der J. R. Geigy AG in Basel wurden den führenden Persönlichkeiten der Firma eine Reihe von akademischen Ehrungen zuteil. Dr. h. c. Carl Koechlin-Vischer, Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates, wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und von der Handelswissenschaftlichen Fakultät der Universität Lausanne zum Ehrendoktor ernannt. Dr. h. c. Hartmann Koechlin-Ryhiner erhielt den Titel eines Ehrendoktors von der Medizinischen Fakultät der Universität Basel und von der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.

200 Jahre Geigy. Im Rahmen des Jubiläums zum 200jährigen Bestehen veranstaltete die Firma Geigy AG eine Reihe von Jubiläumsanlässen.

Am 20. Mai fand im neuen Verwaltungsgebäude der Firma ein Presseempfang statt, an dem Dr. iur. h. c. Carl Koechlin, Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates, nahezu hundert Pressevertreter aus dem In- und Ausland begrüssen konnte.

Am 3. Juni wurde ein Tag der Wissenschaft durchgeführt, zu dem sich gegen 600 Wissenschafter aus aller Welt einfanden. Zunächst wurden die Gewinner der von der J. R. Geigy AG durchgeführten Preisausschreiben geehrt. Anschließend überreichte Dr. h. c. HARTMANN-KOECHLIN, Delegierter des Verwaltungsrates, der Universität Basel ein kostbares Gemälde von HANS HOLBEIN dem Älteren, für das der Rektor der Universität, Prof. Dr. P. HUBER, und der Basler Regierungsrat Dr. H. P. ZSCHOKKE dankten. In drei Vorträgen sprachen Prof. Dr. C. F. CORI (St. Louis, USA) über «Biosynthesis of Macromolecules», Prof. Dr. Sir H. KREBS F. R. S. (Oxford, England) über «Biological Energy Transformations» und Prof. Dr. C. F. Freiherr VON WEIZSÄCKER (Hamburg) über «Grundsätzliche Fragen der Naturwissenschaft».

Am 5. Juni wurde der Tag der Tochtergesellschaften gefeiert, an dem sich die wichtigsten Vertreter der auswärtigen Geigy-Gesellschaften beteiligten.

Der 6. Juni, der offizielle Tag im Stadtcasino Basel, brachte Ansprachen von Dr. h. c. C. KOECHLIN, Verwaltungsratspräsident; Regierungsrat MAX WULLSCHLEGER, Präsident des Regierungsrates Basel-Stadt; CHARLES F. GYSIN, Chairman of the Board Geigy (Holdings) Ltd., Manchester; und Dr. H. F. SARASIN, Präsident der Basler Handelskammer, sowie die Darbietung von zwei musikalischen Werken: die Neuaufführung einer 1758 veröffentlichten Symphonie von JOHANN STAMITZ und die Welturaufführung des *Geigy Festival Concertos* von ROLF LIEBERMANN.

Am 7. Juni wurde in den Hallen der Schweizerischen Mustermesse das Fest der Mitarbeiter durchgeführt, zu dem sich 6000 aktive und pensionierte Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen einfanden.

In den Räumen des 14. Stockwerkes des neuen Hochhauses eröffnete die Firma eine Jubiläumsausstellung.

Geigy-Kolloquium. Unter dem Patronat der internationalen Pädiatergesellschaft und der Schweizerischen Akademie der Medizinischen Wissenschaften veranstaltete die Firma Geigy in der Zeit vom 2. bis 7. Juni im Hörsaal der medizinischen Klinik des Inselspitals in Bern ein Geigy-Kolloquium über Kohlehydratstoffwechsel im Kindesalter. Es beteiligten sich daran Gelehrte und Ärzte aus fünfzehn Ländern, darunter die hervorragendsten Spezialisten aus Europa und Amerika.

Technikum Luzern. Am 14. Mai fand in Luzern die Einweihung des neuen Zentralschweizerischen Technikums statt. Der Bau kam auf über 9 Millionen Franken zu stehen. Das Technikum, dem als Direktor Dr. W. KARRER vorsteht, dient in erster Linie der Ausbildung von Elektro- und Maschinentechnikern.

Ehemalige Berner Chemiestudierende. Am 11. Mai fanden sich in Bern unter dem Vorsitz von Dr. E. WYSARD (Basel) etwa 70 ehemalige Berner Chemiestudierende zu der alle zwei Jahre stattfindenden Tagung zusammen, die diesmal dem Thema «Praktiker blicken zurück auf ihre Ausbildung» gewidmet war. Zur Diskussion standen vor allem die Ergebnisse einer Umfrage unter den ehemaligen Chemiestudierenden über Ausbildungsfragen. Es wurde eine kleine Kommission aus Industriechemikern und Dozenten bestellt, die geeignete Wege zu einer Rationalisierung und Verkürzung des Chemiestudiums prüfen soll.

Schenkung der Rockefeller-Stiftung. Die Rockefeller-Stiftung in New York hat Professor V. PRELOG an der ETH in Zürich 15 000 Dollar für ein dreijähriges Forschungsprogramm auf dem Gebiet physiologisch wirksamer Verbindungen sowie Professor J. PIAGET an der Universität Genf 600 000 Franken zur Weiterführung seiner Arbeit auf dem Gebiet der genetischen Epistemologie zur Verfügung gestellt.

Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel. Die IKS in Bern hat den Tätigkeitsbericht für 1957 veröffentlicht. Danach wurden im vergangenen Jahr 953 Heilmittel, pharmazeutische Spezialitäten und Heilapparate zur Registrierung angemeldet. Von diesen mußten 155 wegen unzweckmäßiger Zusammensetzung, unzulässiger Anpreisung, übersetztem Verkaufspreis, falschen Angaben über die enthaltenen Stoffe oder unerwiesener Behauptungen über die Wirkung zurückgewiesen werden. Von den neu angemeldeten Heilmitteln waren 501 ausländischer Herkunft. Das Laboratorium der IKS untersuchte 1211 pharmazeutische Spezialitäten. In 14 Prozent der offiziellen Analysen wurden Unstimmigkeiten festgestellt.

Schutz gegen radioaktive Strahlung. Vom 12. bis 16. Mai 1958 fand in Genf die 3. Internationale Konferenz über den Schutz gegen radioaktive Strahlung statt, an der sich rund 120 Delegierte aus 29 Ländern, darunter auch aus der Schweiz, beteiligten.

Atomenergiematerial für Friedenszwecke. Der Schweizerische Bundesrat hat seinen Beschluß vom 28. März 1958 über das Kriegsmaterial abgeändert. Danach sollen die Materialien, Einrichtungen, Maschinen und Geräte, die für die friedliche Erzeugung von Atomenergie oder zu humanitären Zwecken verwendet werden, nicht mehr als Kriegsmaterial betrachtet werden und von der Gesetzgebung über das Kriegsmaterial ausgenommen werden. Letztere soll nur noch für das für militärische Verwendung bestimmte Material gelten.

IBM Data Processing Center. In den Räumen der International Business Machines in Zürich wurde eine elektronische Data-Processing-Anlage installiert, die speziell für die automatische Lösung von umfangreichen Planungs-, Abrechnungs- und Verwaltungsaufgaben entwickelt wurde. Sie eignet sich auch für die Bearbeitung und Ausarbeitung von technisch-wissenschaftlichen Berechnungsproblemen und steht für Aufträge von Firmen, die die nötigen Unterlagen liefern, zur Verfügung.

Informations Informationen Notizie

Sommertagung des des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Die Sommertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes findet am 21. Juni 1958 in Baden und Würenlingen statt unter dem Thema: Das schweizerische Reaktorzentrum (vgl. Ankündigung im Mai-Heft der *Chimia*, Seite 153).

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 19. Juni: Prof. Dr. G. BÜCHI (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge/Mass.), Über photochemische Reaktionen. – 3. Juli: Prof. Dr. H. H. INHOFFEN (Technische Hochschule Braunschweig), Synthesen in der Vitamin-D-Reihe.

Berner Chemische Gesellschaft. 26. Juni: PD Dr. G. BRUNISHOLZ, (Ecole de Chimie, Lausanne), Neuere Fortschritte bei der Trennung der seltenen Erden.

Chemische Gesellschaft Zürich. 18. Juni: Prof. Dr. GEORG BÜCHI, (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge/Mass.), Fortschritte in der Chemie der Sesquiterpene. – 2. Juli: Prof. Dr. R. A. RAPHAEL (The University, Glasgow), The Acetylenic Approach to the Synthesis of Natural Products. – 16. Juli: Prof. Dr. E. HARDEGGER (ETH, Zürich), Thema noch offen.

Photographisches Kolloquium ETH, Zürich. 19. Juni: Prof. Dr. TH. FÖRSTER (Technische Hochschule Stuttgart), Umwand-

lungen organischer Moleküle in angeregten Elektronenzuständen. – 3. Juli: Prof. Dr. H. KASPER (Firma Wild AG, Heerbrugg), Photographische Probleme der Photogrammmetrie (Clausiusstraße 25, Hörsaal 22 f, jeweils 17.15 Uhr).

Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT). Am 20. Juni findet in Zürich der 247. Diskussionstag im Chemiegebäude der ETH statt. 10.25 Uhr (Hörsaal D 45): Dr. H. STÜPEL (Seifenfabrik Hochdorf AG, Hochdorf), Zusammensetzung und Leistung neuzeitlicher Waschmittel. 11.30 Uhr: Dr. A. BUKOWIECKI (EPMA-B, Zürich), Neuere Untersuchung über die metallangreifende Wirkung von Waschmitteln. 14.30 Uhr (Hörsaal D 2): Dipl.-Ing. H. MEIER (Zürich), Konstruktions- und Werkstofffragen beim Bau von Waschmaschinen. 15.30 Uhr: Prof. Dr. A. ENGELER (Direktor der EMPA-C, St. Gallen), Anforderungen an Waschmittel und Waschmaschinen von der textilen Seite aus.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Auszug aus dem Protokoll der 39. Generalversammlung

Samstag, den 8. Februar 1958, 17.00 Uhr, im Hörsaal des Institutes für anorganische Chemie, Bern

Zur 39. Generalversammlung werden von Präsident Dr. M. LÜTHI speziell begrüßt die beiden Direktoren des Chemischen Institutes der Universität Bern, Prof. Dr. W. FEITKNECHT und Prof. Dr. R. SIGNER; Oberingenieur H. C. EGLOFF, Winterthur, als Vertreter der Europäischen Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und für Korrosion; Dr. LEUGGER als Vertreter der Gesellschaft für Chemische Industrie; die Referenten des wissenschaftlichen Teils der Wintertagung und die Presse.

Traktanden der Generalversammlung:

1. Protokoll der Generalversammlung 1957 (siehe *Chimia 11* [1957] 101). Dieses wird diskussionslos genehmigt.
2. Die Berichte des Präsidenten des Verbandes, der *Chimia*, der Kammer und der Geschäftsstelle (siehe *Chimia 12* [1958] 32–4) werden von der Versammlung angenommen.
3. Rechnungsablage 1957.
4. Budget und Jahresbeitrag 1958.
   Auf Antrag der Rechnungsrevisoren werden Rechnung und Budget (siehe Rückseite der Einladung zur Generalversammlung) einstimmig genehmigt und dem Quästor Decharge erteilt. Die Festsetzung des Jahresbeitrages im gleichen Betrag wie im Vorjahr wird zum Beschluß erhoben.
5. Tätigkeit 1958:
   5.1 Zum Tätigkeitsprogramm des SChV:
   Zur Verlesung gelangt ein Exposé, welches zu den wissenschaftlichen und standespolitischen Aufgaben Stellung bezieht. Der zur Publikation im *Schweizer Chemiker* vorgesehenen Standortbestimmung (siehe *Schweizer Chemiker*, Nr. 6 [1958]) wird von der Versammlung vorbehaltlos zugestimmt, ebenso den Anträgen verschiedener Votanten auf Bearbeitung der Titelfrage von Universitätsabsolventen ohne Doktorat sowie des Problems der über vierzigjährigen stellenlosen Chemiker.
   5.2 Wissenschaftliche Tätigkeit:
   Orientierung durch den Vorsitzenden der wissenschaftlichen Kommission, Prof. Dr. W. BUSER:
   5.2.1 Sommertagung: 21. Juni 1958, Besichtigung der Reaktor AG in Würenlingen, verbunden mit Kurzvorträgen.
   5.2.2 Herbsttagung: 10. und 11. Oktober 1958 in Zürich, Symposium über makromolekulare Stoffe. – Prof. Dr. R. SIGNER äußert sich zur Entwicklung der Geschichte des geplanten Symposiums und dessen Gliederung (siehe *Chimia 12* [1958] 92).
   Der Durchführung der beiden Tagungen wird stillschweigend zugestimmt.
   5.2.3 Ausland-Exkursion: Angesichts des reichbefrachteten Tagungskalenders im laufenden Jahr beschließt die Versammlung mehrheitlich Verschiebung der Exkursion auf 1959.
6. Verschiedenes und Umfrage: Wird nicht benützt.

Schluß des geschäftlichen Teils der Generalversammlung: 17.45 Uhr.

Dem anschließenden, von einem ansprechenden Programm umrahmten Jahresessen im Restaurant «Innere Enge» war ein voller Erfolg beschieden, was der zahlreiche Aufmarsch und die gehobene Stimmung bewiesen.

Der Protokollführer: *P. Koller*

Neue Mitglieder

Auer E. Dr., Paradiesstraße 56, Riehen
Caspi Alex, dipl. Chem., Kannenfeldstraße 11, Basel
Guyer August Dr., Ackermannstraße 22, Zürich 44
Imhof Kurt Dr., Eidgenössische Milchwirtschaftliche Versuchsanstalt, Liebefeld BE
Kolb Theodor Dr., Förrlibuckstraße 185, Zürich 5

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

Farbenchemisches Kolloquium des Instituts für Farbenchemie, Basel

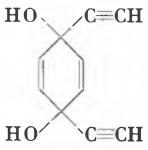
4. Februar 1958

W. RIED (Institut für Organische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main), *Über die Reaktion von Chinonen mit Acetylenverbindungen*

In neuester Zeit gelang es dem Vortragenden und seinen Mitarbeitern, nachzuweisen, daß Chinone unter geeigneten Bedingungen mit Acetylen reagieren, während früher die Ansicht verbreitet war, daß das Nichteintreten dieser Reaktion für Chinone charakteristisch sei. CAMPBELL gelang es 1938, Carbonylverbindungen in flüssigem Ammoniak mit Alkaliacetyleniden zur Reaktion zu bringen. Anknüpfend an diese Arbeit wurde nun versucht, Acetylen mit Cyclohexandionen umzusetzen. Beim 1,2- und 1,4-Cyclohexandion trat die Reaktion ein, während sie beim 1,3-Isomeren ausblieb. Mit Chinonen gelingt die Reaktion ebenfalls, jedoch ist das genaue Einhalten tiefer Reaktionstemperaturen (−35 bis −40 °C) unerläßlich. Die Arbeitsvorschrift ist im allgemeinen folgende: Natrium oder Lithium wird in flüssigem Ammoniak gelöst. In die er-

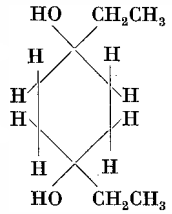
haltene blaue Lösung leitet man bis zur Entfärbung Acetylen ein und tropft hernach das in Äther gelöste Chinon zu.

Aus *p*-Benzochinon und Acetylen bildet sich Diäthinylchindiol (I).



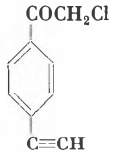
I

Die Struktur dieser Substanz wurde durch katalytische Hydrierung bewiesen. Hydrierung an Raney-Nickel ergibt Hydrochinon und Äthan; mit Palladium-Kohle entsteht Verbindung (II), welche auch durch Hydrierung von 1,4-Diäthinylcyclohexandiol-(1,4) erhalten wird.



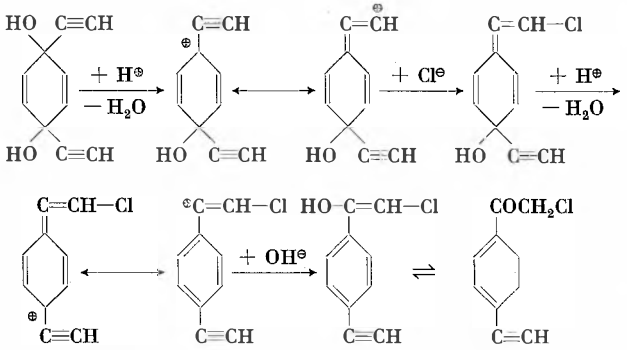
II

Substanz (I) ist in alkalischer Lösung beständig, nicht aber in saurer. Durch Salzsäure wird es in 4-Äthinyl-ω-chloracetophenon (III) umgewandelt.

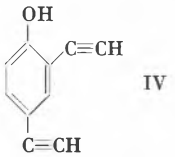


III

Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich nach folgendem Mechanismus:

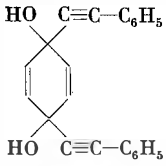


Schwefelsäure bewirkt bei Verbindung I eine vinyloge Pinakolinumlagerung, die zum 2,4-Diäthinylphenol (IV) führt, dessen Struktur durch Hydrierung sichergestellt werden konnte.

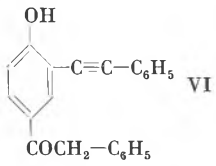


IV

1,4-(Diphenyläthinyl)-chindiol-(1,4) (V) liefert mit verdünnter Salzsäure bei 50 °C eine der Substanz IV analoge Verbindung, die durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge in ein Cumaronderivat übergeführt werden kann. Dieselbe, der Substanz IV analoge Verbindung entsteht auch durch Behandeln von V mit 85prozentiger Ameisensäure bei 20 °C. Wird die Reaktion bei 100 °C durchgeführt, so isoliert man als Endprodukt Verbindung VI.



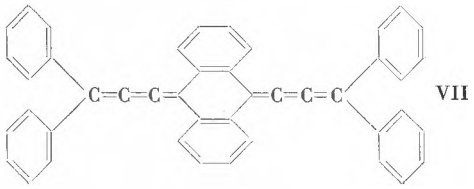
V



VI

Acetylene reagieren außer mit Benzochinon auch mit Naphtochinon, 2-Methyl-naphtochinon, Anthrachinon, Phenanthrenchinon und Chloranil. Es findet jedoch nicht in allen Fällen Reaktion an beiden Carbonylgruppen statt.

Aus Anthrachinon und dem Reaktionsprodukt von Benzhydrol mit Acetylen konnte eine Verbindung erhalten werden, die sich mittels $SnCl_2$ und Salzsäure zu einem tieffarbigen, über das Ringsystem des Anthrachinons konjugierten Bis-Kumulen (VII) reduzieren ließ.



VII

11. Februar 1958

H. Bucher (Cellulosefabrik Attisholz AG), *Chemische und strukturelle Organisation natürlicher Cellulosefasern*

Die im Holz vorkommenden Substanzen lassen sich vom chemischen Gesichtspunkt aus in drei Gruppen einteilen:

1. Cellulose
2. Holzpolyosen (Hemicellulosen)
3. Lignin

Daß die Pflanzenzellwände eine stärkeähnliche Substanz (Cellulose) enthalten, wurde von A. Payen 1838 entdeckt. Mit der Micellartheorie entwickelte C. v. Nägeli 1877 die erste Vorstellung über den strukturellen Aufbau der Cellulose. Später folgte die Aufklärung ihres chemischen Aufbaues, wobei erkannt wurde, daß sie aus Cellobiosebausteinen besteht. Über die Frage der Struktureinheiten in der nativen Cellulose sind die Meinungen heute noch geteilt. Mikrofibrillen (250 Å) und durch Hydrolyse erhaltene kleinere Einheiten (Mizellen) konnten mittels des Elektronenmikroskops nachgewiesen werden. Durch Ultrabeschallung gelang den Forschern Rånby und Ribi eine Zerlegung von Pflanzenzellwänden in 50 bis 100 Å breite Strukturelemente.

Die Erforschung des submikroskopischen Aufbaues der nativen Cellulose stellt zweifellos noch große Probleme. Die vom Vortragenden beim Abbau von Holz gemachten Beobachtungen zeigen aber, daß in dem mit dem gewöhnlichen Mikroskop zugänglichen Strukturbereich noch viele Fragen abzuklären sind.

Die Organisation der Wand ausdifferenzierter Pflanzenzellen beruht auf der gesetzmäßigen Vereinigung verschiedener Strukturprinzipien. Eine Möglichkeit, diese Strukturprinzipien zu untersuchen, ergibt sich im besonderen Fall des Holzes durch schrittweisen Abbau. Besonders wertvoll sind topochemische Abbaureaktionen. Eine solche ist z.B. die Delignierung des Holzes, welche sauer oder alkalisch durchgeführt werden kann. Zuerst werden dabei die Mittellamellen angegriffen. Die Kreuzungsstellen der Mittellamellen sind etwas beständiger, und noch langsamer wird das in die sekundäre Zellwand eingelagerte Lignin abgebaut. Da das von der Sekundärwand eingeschlossene Zell-Lumen mit Aufschlußflüssigkeit gefüllt wird, müßte das Lignin der Sekundärwand relativ rasch angegriffen werden. Daß dies nicht geschieht, läßt auf das Vorhandensein einer besonders resistenten Schutzschicht zwischen Sekundärwand und Lumen schließen.

Beim sauren Aufschluß kann oft das Ablösen einer Membran von der Zelloberfläche beobachtet werden. Diese ist offenbar hydrolysebeständiger als die darunterliegenden Schichten.

Kupferoxyd-Äthylendiaminlösung oder Kupferoxyd-Ammoniak löst Cellulose auf. Beim Einlegen von Cellulosefasern in eine dieser Lösungen erfolgt zuerst Quellung. Wird das Material vor dem Einbringen mit Viktoriablau angefärbt, so ergeben sich für die Untersuchung zwei Vorteile. Erstens werden die Zellwandelemente wegen ihrer verschiedenartigen Färbung deutlich sichtbar. Zweitens wird die auf die Sekundärwand gegen das Lumen folgende Schicht (Tertiärwand) vor Quellung und Abbau weitgehend geschützt und kann daher gut beobachtet werden. Bei der Quellung platzt zunächst die schwach blau angefärbte Primärwand ab. Die Außenschicht der rot gefärbten Sekundärwand erleidet fortschreitende Kugelquellung. Im Innern der Kugelkette wird die Tertiärwand als kräftig blau gefärbter Strang sichtbar. Sie quillt mit der Zeit etwas auf und zeigt dann schraubenförmige Elemente, die transversal zur Faserlängsachse verlaufen. Der Winkel, den die Schraubenwindungen mit der Längsachse einschließen, scheint speziesspezifisch zu sein. Die Schraubung ist im allgemeinen links orientiert und ist wahrscheinlich durch micellare Anordnung ihrer Aufbauelemente bedingt.

Die verschiedenartige Färbung der Wandteile mit Viktoriablau kann auf Grund des Indikatorcharakters dieses Farbstoffes erklärt werden. In der an Hemicellulosen reichen primären und tertiären Wand wird der Farbstoff besonders stark fixiert, möglicherweise an saure Xylane. Hier beobachtet man blaue Färbung. In der sekundären Wand dagegen erfolgt eine nur leichte Bindung. Das alkalisch reagierende Quellungsmittel vermag hier einen Farbumschlag nach Rot zu bewirken.

Roswitha Wirz

Tagung der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse

Am 4. und 5. Mai 1958 fand in Genf die 40. Tagung der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse statt.

Herr Professor HEGEMANN (München) sprach hierbei über die «Spektralchemische Analyse nichtmetallischer Stoffe» und Herr Dr. RÜSSMANN (Bad Godesberg) über die «Einflüsse der Spektralkohlen bei der Lösungsanalyse».

Abschließend fand eine Besichtigung der Einrichtungen für Röntgenfluoreszenzanalyse der Firma Analix S.A. statt.

H. Guyer

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Herstellung von Gelatine-, Haut- und Knochenleim. Von R. HINTERWALDNER. 52 Seiten. Moser-Verlag, Garmisch-Partenkirchen 1957. Geheftet DM 25.–. – Der Verfasser gibt in dieser Monographie Einblick in die technische Entwicklung auf dem Gebiet der Gelatine-, Haut- und Knochenleimfabrikation in der Nachkriegszeit. Er belegt seine Ausführungen durch zahlreiche Zitate aus der einschlägigen Fach-(einschließlich Patent-)literatur der Jahre 1945 bis 1955. Die Quellenangaben enthalten insgesamt 151 Titel, davon allein 89 Patente. Die wichtigsten Gesichtspunkte der Herstellungsverfahren finden Berücksichtigung: Knochenentfettung, spezielle Methoden zur Aufbereitung von Rohmaterialien, Äscherung, Veredlung von Gelatine- und Leimbrühen, Konservierung, Entschäumen, Kühlung und Trocknung (einschließlich Zerstäubung), Aufbereitung von Chromleder und Walabfällen, spezielle Verfahren der Gelatine- und Leimindustrie und Betriebskontrolle. Auch der *Theorie* der zugrundeliegenden Prozesse ist ein Abschnitt gewidmet. Die Herausgabe der Monographie verdient alle Anerkennung. Es ist zurzeit die einzige deutschsprachige Darstellung dieser Art, für welche der Spezialist dem Autor Dank schuldet. Der Verfasser weist – wenn auch bisweilen in etwas gedrängter Form – auf neue Wege der Gelatine- und Leimerzeugung hin, die zum Teil bereits in der Praxis Anwendung finden. Der Techniker, dem das eingehende Literatur- und Patentstudium aus Zeitmangel verschlossen ist, erhält hier viele wertvolle Anregungen. In theoretischer Hinsicht hat die vorliegende Abhandlung nur wenig zu bieten. Die Tatsache, daß sowohl das Inhaltsverzeichnis als auch die Literaturzusammenstellung gleichzeitig in deutsch *und* englisch vorliegen, dürfte der Verbreitung der Monographie förderlich sein. *H. Ammann*

Temperatur- und Spannungsverteilung in ausgemauerten zylindrischen Reaktionsgefäßen. Anheiz- und Abkühlvorgänge. Von R. NEUBAUER. IV + 110 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 16.50. – Mit der stark zunehmenden Bedeutung der Verfahrenstechnik hat sich auch der Kreis derjenigen erweitert, die auf diesem Gebiete arbeiten, ohne sich dabei wissenschaftlich betätigen zu wollen. Hierfür ist das vorliegende Buch sehr zu empfehlen. Es wurden erstmalig die beim Anheizen und Abkühlen von ausgemauerten Behältern auftretenden Spannungen im Mauerwerk und Stahlzylinder untersucht. Der Verfasser hat die mathematisch sehr verwickelten Ausdrücke der Temperatur- und Spannungsverteilung abgeleitet und in einer für den Gebrauch handlichen Form von Diagrammen und Tabellen dargestellt, bei deren Anwendung der Arbeitsaufwand für die Lösung solcher Aufgaben außerordentlich gering ist. Ein vollständig durchgerechnetes Beispiel erleichtert die zweckmäßige Auswertung der Tafeln und Diagramme. Das Buch ist sehr anschaulich geschrieben und damit gerade für den Praktiker als wertvoll zu bezeichnen. *D. Kock*

Organic Chemistry. Von L. KELLEY. 2. Auflage. VIII + 757 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York / London 1957. Gebunden $ 7.50. – Dies Lehrbuch, eine neue Ausgabe des bekannten Buches von HILL und KELLEY, wendet sich an amerikanische Chemiestudenten im ersten Studienjahr; es setzt daher wenig Vorkenntnisse voraus. Im Aufbau gehört es dem traditionellen Lehrbuchtypus an, der vor allem Verbindungen und Reaktionen aufzählt und theoretische Erwägungen mehr am Rand behandelt; immerhin sind Kapitel über Reaktions- und Bindungstheorien eingestreut und neuere Erkenntnisse auch im Text vielfach berücksichtigt. Der Stoff, recht breit für ein Anfängerlehrbuch, ist ansprechend präsentiert, so daß das Buch als Ergänzung zu anderen Lehrbüchern auch dem hiesigen Studenten empfohlen werden kann. *H. Dahn*

Tracer Applications for the Study of Organic Reactions. Von J. G. BURR jr. X + 291 Seiten. Interscience Publishers, New York / London 1957. Gebunden $ 7.50. – Obwohl die isotope Markierung beim Studium von Reaktionsmechanismen eine sehr wichtige Rolle spielt, wurde dieser Aspekt der Isotopenanwendung bisher noch nie zusammenfassend geschildert. BURR behandelt den Stoff in folgenden Kapiteln: Isotopic Exchange Reactions; Proton Transfer; Nucleophilic Displacements; Exchange Reactions in Aromatic Systems; Free Radical Processes; Carbonium Ion Processes; Molecular Rearrangements; Reactions of the Carbon-Oxygen Bond; Oxidation of Aliphatic Molecules; Polymerisation Reactions; Molecules and Stable Intermediates. – Die Literatur hierzu war nicht leicht zu sammeln; sie ist leider nur bis 1952 vollständig, mit einzelnen Nachträgen bis 1954, so daß manche wichtigen Arbeiten der letzten Jahre fehlen. Das knapp geschriebene Buch enthält jedoch alle wesentlichen Aspekte der mechanistischen Isotopenanwendung und vermag dem theoretisch interessierten Organiker eine Fülle von Beispielen und Anregungen zu vermitteln. Leider ist der Druck nicht sehr befriedigend ausgefallen. *H. Dahn*

Crystal Structures: Loose Leaves with Binders. Supplement III, Chapters I–VIII. Von R. W. G. WYCKOFF. Interscience Publishers, New York / London 1958. Ungeheftet $ 20.00. – Dieser dritte Nachtrag zu WYCKOFFS Werk vervollständigt und schließt die Kapitel I bis VIII ab. Text, Tabellen, Figuren und Bibliographien sind bis und mit 1954 nachgetragen worden. Es sollen noch zwei weitere Ergänzungslieferungen, die Kapitel IX bis XV betreffend, zusammen mit ausführlichen Registern, erscheinen. *W. Nowacki*

Chemie und Technik der Vitamine. Von H. VOGEL. 3. Auflage, bearbeitet von H. KNOBLOCH. 2. Band, II. Teil, 2. Lieferung. Verlag Enke, Stuttgart 1957. Geheftet DM 28.80. – Die neue Auflage dieses Handbuches über Vitamine erscheint in einzelnen Lieferungen. (Besprechung der ersten Lieferung des zweiten Teiles des zweiten Bandes

vgl. J. Büchi, *Chimia 10* [1956] 145). In der vorliegenden Lieferung ist der Abschluß des Kapitels über Nicotinsäure, Nicotinsäureamid und deren Derivate enthalten und wird das Kapitel über Vitamin B_6 (Pyridoxin) begonnen. Soweit es heute überhaupt möglich ist, die umfangreiche Literatur über dieses Gebiet detailliert zu kennen, kann mit Berechtigung gesagt werden, daß die 1600 zum Kapitel über Nicotinsäure gehörenden Literaturzitate den gegenwärtigen Stand des Wissens über diesen Biokatalysator umfassen. Der Text ist übersichtlich angeordnet und die Darstellung der Formeln exakt und gut lesbar gehalten. Das Eingehen auf die Details der Tatsachen macht dieses Buch zu einem Nachschlagewerk; der Umfang überschreitet weit die Grenzen eines Lehrbuches *O. Schindler*

Recent Progress in Hormone Research, Vol. XIII: *Proceedings of the Laurentian Hormone Conference, 1956*. Herausgegeben von G. Pincus. VIII + 646 Seiten. Academic Press, New York 1957. Gebunden $ 12.80. – Die «Laurentian Hormone Conference», die seit dem letzten Weltkrieg jedes Jahr in Kanada abgehalten wird, hat sich zum Ziele gesetzt, durch Vorträge eine umfassende Übersicht über die neuesten Forschungsergebnisse eines ausgewählten Zweiges des Hormongebietes zu vermitteln. Die anschließenden Diskussionen sollen die dargebotenen Resultate einer kritischen Würdigung unterziehen und nötigenfalls ergänzen. Der vorliegende Band, für den wie gewohnt G. Pincus als Herausgeber zeichnet, enthält die Vorträge und Diskussionsvoten, die im Herbst 1956 über die folgenden fünf Hauptthemen gehalten wurden: 1. Neurohumoral-Endocrine Relationships, 2. Hormone Transport in Circulation, 3. Aspects of Reproduction, 4. Hormone Chemistry and Metabolism und 5. Hormones and Stress. Diese Themen beziehen sich nicht nur auf die Steroidhormone, sondern sind bewußt sehr weit gefaßt. Da allerdings das Gewicht auf der Seite der Physiologie, Pharmakologie und Biochemie liegt, wird der reine Organiker nur wenig Neues über chemische Eigenschaften und Struktur von den noch nicht aufgeklärten Hormonen erfahren. – Druck und Ausstattung des Werkes, das durch viele Bilder und Tabellen illustriert ist, sind ausgezeichnet. *Ch. Tamm*

Ion-Exchange Resins. Von J. A. Kitchener. VII + 109 Seiten. Methuen, London 1957. Gebunden 9/6. – In den letzten Jahren sind die Ionenaustauscher in vielen Gebieten der Chemie unentbehrliche Hilfsmittel geworden. Zur erfolgreichen Anwendung sind nicht nur die Kenntnisse des chemischen Aufbaus der Ionenaustauscher notwendig, sondern auch das Verständnis ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften. Mehrere ausführliche Werke über die Technologie der Ionenaustauscher sind bereits erschienen. Die vorliegende Monographie gibt eine kurze und klare Übersicht über die Ionenaustauscher. – Im ersten Kapitel wird ein Abriß über die Entdeckung und das Wesen von Ionenaustauschprozessen gegeben. Im nächsten Kapitel wird die Herstellung von Ionenaustauschern behandelt. Im Abschnitt über die physikalische Chemie der Austauschgleichgewichte werden die verschiedenen Theorien (Massenwirkungsgesetz, Donnan-Gleichgewicht, Quellungstheorie usw.) sowie u. a. die Reversibilität und Selektivität dieser Prozesse beschrieben. Der Mechanismus des Austausches und quantitative Betrachtungen der Kinetik (Film- und Partikeldiffusion) werden in einem weiteren Kapitel anschaulich besprochen. Als Beispiel der Anwendung der Ionenaustauscher werden vor allem die Wasseraufbereitung, die Trennung von Aminosäuren, Peptiden, Proteinen und seltenen Erden sowie die Anreicherung von Uran angeführt. Mit einem Ausblick auf die zurzeit am intensivsten behandelten Probleme (hochselektive Austauscher, Redoxaustauscher und Austauschermembranen) wird das Buch abgeschlossen. Zu jedem Kapitel gehört eine geschickte Auswahl von Literaturzitaten. Das vorliegende Buch kann als wertvolle Einführung in das Gebiet des Ionenaustausches jedem Chemiker bestens empfohlen werden. *F. Wettstein*

Physik und Chemie der Grenzflächen, 1. Band: *Die Phänomene im allgemeinen*. Von K. L. Wolf. VI + 262 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Gebunden DM 36.–. – Nicht nur, weil seit der vor vielen Jahren veröffentlichten zusammenfassenden Darstellung durch Freundlich zum mindesten in deutscher Sprache keine Monographie über das im Titel genannte Thema mehr erschien, sondern auch, weil der Autor sich als Verfasser von Werken über theoretische und physikalische Chemie und als aktiver Forscher auf dem Gebiete der Oberflächenerscheinungen einen sehr beachteten Namen geschaffen hat, wird man sein neues Buch mit Spannung zur Hand nehmen. Der vorliegende erste Band mit dem Untertitel *Die Phänomene im allgemeinen* umfaßt die Kapitel: Grundlage und Definitionen; Die Oberfläche der Flüssigkeiten und Festkörper gegen Gase und Dämpfe; Die Grenzfläche von Flüssigkeiten gegen Flüssigkeiten; Die Grenzfläche von Festkörpern gegen Flüssigkeiten; Hinweis auf die speziellen Phänomene. Wie in seinen frühern Buchpublikationen unternimmt es der Verfasser mit Erfolg, den Leser in die Materie einzuführen, nicht indem er mathematische Formulierungen in den Vordergrund rückt, sondern indem er Sinn und Inhalt mit dem Mittel einer gewählten Sprache zur Darstellung bringt, ein Vorgehen, das für den behandelten Stoff und dessen zahlreiche offenen Fragen besonders adäquat erscheint. Zitate der wesentlichen Originalliteratur ebenen den Weg für ein weiteres Vordringen in die Materie. Bei einem Umfang von nur 262 Seiten waren Beschränkungen unumgänglich, doch darf die dadurch bedingte Auswahl als geglückt gelten. Nur eines versteht man vorläufig nicht: Im allgemeinen ist doch eine Phasengrenze auch der Sitz eines elektrischen Potentialsprunges. Man würde daher im Band I auch eine Erörterung der elektrischen Eigenschaften der Grenzflächen erwarten, und der Autor wird im zweiten Band zu zeigen haben, weshalb er ihre Behandlung auf den speziellen Teil verweist. Das sehr anregende Buch darf jedem an Grenzflächenphänomenen Interessierten warm empfohlen werden. *K. Huber*

Proceedings of the Seventh Meeting of the International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics. XI + 409 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1957. Gebunden 84 s. – Die Elektrochemie hat sich in den letzten zwanzig Jahren rasch entwickelt, und ein internationaler Zusammenschluß der auf diesem Gebiet tätigen Forscher wurde nach dem Zweiten Weltkrieg immer mehr zu einem Gebot der Zeit. So wurde denn auch 1949 das Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (C.I.T.C.E.) gegründet, das seither jedes Jahr eine Tagung veranstaltet und vor allem das Ziel verfolgt, den Gedankenaustausch und die Zusammenarbeit bei der elektrochemischen Grundlagenforschung zu fördern. Die vorliegende Sammlung enthält (zum Teil in etwas erweiterter Fassung) die an der 7. Tagung in Lindau 1955 gehaltenen Vorträge. Bei einigen wenigen Abhandlungen werden allerdings nur die Zusammenfassungen aufgeführt. Entsprechend den verschiedenen Kommissionen und Arbeitsgruppen des C.I.T.C.E. umfassen die «Proceedings» die folgenden Abschnitte: Experimentelle Methoden der Elektrochemie; Grundlagen, elektrochemische Definitionen; Spannungs-*p*H-Diagramme; Korrosion und Korrosionsschutz; Batterien und Akkumulatoren; Elektrochemie der Halbleiter. Neben zahlreichen Originalmitteilungen über experimentelle Ergebnisse und theoretische Probleme gibt es auch einzelne Übersichtsreferate (so etwa über einige der modernen Methoden zur Untersuchung von Elektrodenvorgängen). Jeder Abschnitt wird ferner eingeleitet durch einen Bericht, in dem die Arbeiten und Diskussionen in der betreffenden Kommission oder Arbeitsgruppe zusammengefaßt sind. Ein ausführlicher Kommissionsbericht, der eine Zusammenstellung der Empfehlungen des C.I.T.C.E. in bezug auf elektrochemische Definitionen und Nomenklatur enthält, ist bereits in den «Proceedings» der 6. Versammlung (Paris) erschienen. – Der vorliegende, auch durch seine Ausstattung gefällige Band der 7. Tagung vermittelt einen ausgezeichneten Einblick in die Entwicklungstendenzen und das Gedankengut der neuzeitlichen Elektrochemie. *N. Ibl*

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von H. Ulich und W. Jost. 10. und 11., neu bearbeitete Auflage. XVI + 392 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1957. Gebunden DM 18.–. – Die Erscheinungsfrequenz dieses Buches ist nun höher als eine Auflage pro Jahr; einer solchen «Selbstempfehlung» braucht der Rezensent keine weitere beizufügen. (Die Empfehlung würde sich an alle die richten, die physikalische Chemie studieren wollen oder müssen, sowie an diejenigen, die das heutige physikalisch-chemische Weltbild kennenlernen wollen.) Eine teilweise Analyse dieses Erfolges ist in den Besprechungen früherer Auflagen enthalten (*Chimia 8* [1954] 202, *10* [1956] 119). – Neu ist an der vorliegenden Auflage – abgesehen von größeren und kleineren Änderungen an verschiedenen Stellen – das ganze Kapitel VI. Es bringt auf 30 Seiten eine Einführung in die Quantentheorie mit den Paragraphen: Strahlungsgesetze; Quantentheorie; Grenzen der alten Quantentheorie; Quantenmechanik; Die Molekülbildung. Gerade bei diesem Kapitel ist wohl eine Bemerkung aus dem Vorwort zur 3. Auflage zu beherzigen: «Man kann sich nicht auf ein bequemes Lesen beschränken, sondern muß sich das Vertrautsein mit Begriffswelt und Methodik (der physikalischen Chemie) erarbeiten.» Andererseits aber ist das Kapitel – wie das ganze Buch – so geschrieben, daß es auch den Anfänger ansprechen, ja fesseln wird und er dann wohl tatsächlich hinter das Durcharbeiten geht. – Das Buch enthält viele sorgfältig ausgewählte Literaturangaben; sie sind fast bis auf den Tag des Erscheinens nachgeführt. Auch sonst ist das Buch (man möchte sagen liebevoll) überall mit Hinweisen, knapp gefaßten Erläuterungen, Erklärungen der Fachausdrücke usw. ausgestattet, die kaum seinen Umfang (und offenbar auch nicht seinen Preis!), wohl aber seinen Wert erhöhen. *F. Grün*

Neuere Anschauungen der organischen Chemie. Von EUGEN MÜLLER. 2. Auflage. XII + 550 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Gebunden DM 59.60. – Die Zahl der organisch-chemischen Lehr- und Handbücher des deutschen Sprachbereiches, welche die theoretischen Grundlagen in den Vordergrund stellen, ist bekanntlich klein. Daß EUGEN MÜLLER seine *Neuern Anschauungen der organischen Chemie* neu bearbeitet hat, ist deshalb sehr zu begrüßen. Die erste Auflage erschien 1940, gewissermaßen am Ende der Pionierzeit. Die vergangenen anderthalb Jahrzehnte haben nicht nur eine Verbreiterung der Anwendung theoretischer Erkenntnisse, sondern auch eine Bereicherung durch neue Methoden und eine Klärung mancher Grundlagen gebracht. Dies tritt sehr augenscheinlich beim Vergleich der beiden Auflagen dieses Werkes zutage. Im Aufbau des Stoffes weicht das Buch wesentlich von demjenigen der meisten theoretisch-organischen Werke ab, die das Gebiet mehr oder weniger nach Reaktionstypen einteilen. EUGEN MÜLLER geht von den Bindungstypen aus: Innerhalb der Oberbegriffe der Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung werden CH-, CC-, CO-, CN-, NN- und andere Gruppen besprochen. Die meisten dieser Kapitel werden durch eine quantenmechanische Diskussion eingeleitet, die man als auch dem Nichtfachmann verständliche «qualitative MO-Theorie» bezeichnen könnte. Das im folgenden jeweils besprochene Tatsachenmaterial ist außerordentlich groß, was schon äußerlich an den weit über 1000 Literaturzitaten ersichtlich ist. Die einzelnen Reaktionen sind deshalb meist knapp dargestellt. Wegen der Stoffeinteilung und dem vielfältigen Inhalt eignet sich das Buch, wie im Untertitel betont, besonders für Fortgeschrittene, d. h. für Leser, die mit Methodik und Grundlagen der theoretischen organischen Chemie bereits vertraut sind. Sie werden darin viele Dinge finden, die in Darstellungen ähnlicher Art nicht berücksichtigt wurden. *O. A. Stamm*

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3., neu gestaltete Auflage. 9. Band: *Isocyanate bis Kohlenstoff.* Herausgegeben von W. FOERST. XII + 812 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1957. Gebunden DM 128.–. – Der neue Band umfaßt 32 Haupttitel, von denen eine ganze Anzahl um so größerem Interesse begegnen wird, als sie über den neuesten Stand von Gebieten informieren, deren Entwicklung sich vorwiegend in den letzten Jahren vollzogen hat. Im Abschnitt über *Kernenergie* dringt der «Ullmann» – historisch betrachtet – tief in «Neuland» vor. Der Vorstoß (87 Seiten) ist inhaltlich in jeder Hinsicht geglückt. Die Autoren behandeln die Grundlagen der Kernphysik, die Theorie des Kernreaktors, thermonukleare Reaktionen, die Reaktoren im allgemeinen und im einzelnen, den Strahlenschutz, das Regelungs- und Sicherheitssystem, die Abfallbeseitigung und die Reaktorwerkstoffe. Die rasche Entwicklung dieses jungen Wissensgebietes spiegelt sich in der Literaturübersicht auf Seite 532 wieder, aus der hervorgeht, auf welche Unterlagen sich die Verfasser bei der Gestaltung des Themas stützten. – Auch dem Kapitel über *Isotope* haben die Herausgeber viel Aufmerksamkeit geschenkt. Der Darstellung der *natürlichen Isotope* (11 Seiten) folgt eine solche der *radioaktiven* (38 Seiten). Geschichtliches, α-, β- und γ-Strahlung, Zerfallsgesetze, Maßeinheiten der Radioaktivität, radioaktive Elemente und Erzeugung und Anwendung von Radionukliden kommen ausführlich zur Sprache. Eine Tabelle der bekannten Radionuklide (3½ Seiten) und ihre Charakterisierung wird als willkommene Beigabe empfunden. – Unter dem Stichwort *Katalyse und Katalysatoren* (40 Seiten) findet der Leser eine um die neuesten Erkenntnisse bereicherte Darstellung eines Wissensgebietes, das an den Fortschritten der chemischen Technik einen entscheidenden Anteil für sich beanspruchen darf. Besonders ausführlich treten die Autoren auf die *heterogene* Katalyse ein. Nach einer theoretischen Einleitung erfolgt die Behandlung der technischen Katalysatoren (Typen, Eigenschaften und Herstellung). Den Fragen der Vergiftung und der Reaktivierung, ebenso der Aktivitätsprüfung, wird gebührend Beachtung geschenkt. Auch die *homogene* Katalyse wird ausführlich besprochen. – Der Ingenieur-Chemiker wird unter *Isolierstoffen* wichtige Informationen sowohl über Fragen der elektrischen Isolierung als auch der Schall- und Feuchtigkeitsisolierung finden, die ihm als Konstruktionsgrundlagen im Apparatebau dienen können. Für den Lebensmittelchemiker werden die Stichworte «Kaffee und Kaffee-Ersatz» und «Kakao und Schokolade» von besonderem Interesse sein. – Dem *Kautschuk und seinen Ersatzstoffen* sind 120 Seiten gewidmet, die über Naturkautschuk, synthetischen Kautschuk, Verarbeitung von Latex und von festem Kautschuk, Hilfsprodukte, Prüfung, Austauschstoffe und wirtschaftliche Aspekte eingehend orientieren. – Unter den übrigen Stichworten des neuen Bandes seien noch erwähnt: Kaliindustrie, Kalium und seine Verbindungen, Kobalt, Kohle, Kohlenhydrate, Kohlenoxyd, Kohlenoxydhydrierung, Kohlensäure und seine Ester, Kohlenstoff, Kalk, keramische Farben, aliphatische und aromatische Ketone, Kitte, Vergu- und Dichtungsmassen, Klebstoffe. – Mit Dankbarkeit nimmt der Benützer der neuen Ullmann-Auflage das Sachregister für die enzyklopädischen Bände 3 bis 8 entgegen, welches alle Stoffe und Begriffe aufführt, die über die bloße Erwähnung hinaus behandelt sind. Umfangreiche Register-Stichworte sind durch *Unter*-Stichworte aufgeschlüsselt. Die periodische Herausgabe von Zwischenregistern kann nicht hoch genug eingeschätzt werden. *H. Ammann*

XV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Hauptvorträge und Sektionsvorträge. Experientia, Supplementum V. 240 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1956. Gebunden Fr. 32.–. – Die fünf Hauptvorträge und die acht Sektionsvorträge des 15. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie sind in diesem Bande wiedergegeben. Dem Zwecke des Kongresses entsprechend, kommen analytische Themen zur Sprache. Hauptvorträge: The Analysis of Macromolecular and Colloid Systems by Some Physicochemical Methods (TISELIUS), Gas Liquid Chromatography (MARTIN), Interpretation of Acid-Base Titration in Glacial-Acetic Acid (KOLTHOFF), Specially Spot Tests (FEIGL), Problèmes actuels de la chimie analytique (BURRIEL-MARTI), Réactions analytiques chimiques et électrochimiques (CHARLOT). Sektionsvorträge: Hochfrequenztitration (KRUSE), Progrès en analyse spectrale moléculaire (DUYCKAERTS), La France et l'énergie atomique (DEBIESSE), Organische Komplexbildner (SCHWARZENBACH), The Basis for Interpreting Results from a Testing Process (WERNIMONT), Adsorption und Trennung (ZACHERL), L'évolution de la chimie analytique (DE CARVALHA), Standardisation (FORBES). Von ersten Fachleuten werden ausgezeichnete Übersichten über eine Reihe für den Analytiker hochaktueller Themen gegeben. Die meisten Vorträge enthalten wertvolle Literaturhinweise. *B.*

Biochemistry of Some Peptide and Steroid Antibiotics. Von E. P. ABRAHAM. XII + 96 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 3.00. – Das wohl ausgestattete Bändchen baut auf eine Reihe von Vorlesungen auf, welche der Verfasser – eine Kapazität auf dem Gebiete der Antibiotika und deshalb kürzlich zum FRS ernannt – an der Rutgers University im Rahmen der "Ciba Lectures on Microbial Biochemistry" gehalten hat. Neben einer kritischen Zusammenfassung unserer chemischen Kenntnisse von der Bacitracinen und den Cephalosporinen (zwei Kapitel) widmet der Verfasser deshalb auch ein sehr lesenswertes, ausgezeichnetes Kapitel den strukturellen und biochemisch-funktionellen Beziehungen dieser zwei Klassen von Antibiotika untereinander und zu andern. Jedem, der sich für Chemie und Biochemie dieser Antibiotika interessiert, sei dieses Buch angelegentlich empfohlen. *R. Schwyzer*

Die Rohstoffe zur Glaserzeugung. 2. Auflage. Von R. SCHMIDT, überarbeitet und ergänzt von H. VOSS. VIII + 428 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1958. Gebunden DM 36.–. – Es handelt sich um die zweite Auflage dieses Werkes, die nach dem Tode des Verfassers von H. VOSS nach Überarbeitung und Ergänzung zusammengestellt wurde. Das Buch beginnt mit einem kurzen allgemeinen Teil, in dem der Glaszustand beschrieben wird und die Elemente, die zur Glasbildung in Betracht kommen, anhand des periodischen Systems erklärt werden. Nebst weiteren mehr wirtschaftlichen Angaben wird in diesem Teil auch die vorgenommene Gliederung der folgenden Kapitel dargelegt, von denen das erste den Rohstoffen zur Einführung nicht färbender Glasbildner, das zweite den Rohstoffen zur Einführung trübender und färbender Glasbildner und das letzte den Rohstoffen zur Läuterung und Schmelzbeschleunigung gewidmet ist. Die verschiedenen Rohstoffe werden darin meistens einzeln oder in kleineren Gruppen von verwandten Elementen hintereinander behandelt, wobei zuerst die Wirkungsweise der betreffenden Rohstoffe, anschließend die verschiedenen Verwendungsformen, unter denen diese anzutreffen sind, beschrieben werden. Angaben historischen Interesses ergänzen jeweils diese Ausführungen. – Das Buch gibt einen guten Überblick über die Vielseitigkeit der Glasrohstoffe, die auch dem in der Glasindustrie Tätigen oft zu wenig bekannt ist. Es ist vor allem für den Praktiker bestimmt, wobei der Text auch für den Nichtchemiker gut verständlich ist Es sei noch erwähnt, daß das Werk mit einem ausführlichen Schriftennachweis versehen ist. *Y. Siegwart*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Effets biologiques des Radiations. Aspects biochimiques (Protoplasmatologia, Handbuch der Protoplasmaforschung, herausgegeben von L. V. HEILBRUNN und F. WEBER). Von M. ERRERA. IV + 241 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1957. Geheftet Fr. 72.70.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im April 1958, verglichen mit April 1957, sowie kumulativ für Januar bis April 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppe	April 1958	April 1957	Januar bis April (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	49 917	46 033	203 210	192 735
b) Chemikalien*	16 946	14 837	62 984	63 193
c) Farbwaren	22 766	28 277	85 668	108 621
d) Fette, Öle usw.**	2 957	2 780	10 603	11 286
Total	92 586	91 927	362 465	375 835

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat April 1958, verglichen mit April 1957, sowie kumulativ für Januar bis April 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Kategorien	April 1958	April 1957	Januar bis April (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Maschinen	115 800	117 144	488 057	471 723
Fahrzeuge	7 008	4 937	32 665	23 856
b) Uhren	84 709	94 946	332 626	374 862
Instrumente und Apparate	43 675	35 725	164 715	152 030
c) Chemische Erzeugnisse	92 586	91 927	362 465	375 835
d) Textilien	74 502	84 187	334 597	350 072
e) Erzeugnisse diverser Industrien	96 297	98 921	395 694	398 955
Total	514 577	527 787	2 110 819	2 147 333

Import

Warengruppe	April 1958	April 1957	Januar bis April (kumulativ) 1958	1957
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	9 868	9 119	42 846	44 539
b) Chemikalien*	31 353	30 467	111 715	120 416
c) Farbwaren	4 164	4 995	16 699	21 713
d) Fette, Öle usw.**	6 696	9 240	25 053	43 417
Total	52 081	53 821	196 313	230 085

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat April 1958, verglichen mit April 1957, sowie kumulativ für Januar bis April 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf vorstehende Werte (siehe Tabelle links unten).

Frankreich: Durch Notenwechsel vom 24. April 1958 wurde der am 29. Oktober 1955 mit Frankreich abgeschlossene Handelsvertrag, welcher am 30. Juni abläuft, mit allen seinen Nebenabkommen unverändert um ein weiteres Jahr bis 30. Juni 1959 verlängert. Die Devisenlage Frankreichs ist bekanntlich seit einiger Zeit angespannt, weshalb auf Ansuchen im Februar dieses Jahres diesem Lande im Rahmen der OECE eine auswärtige Kredithilfe gewährt wurde. Dabei ist Frankreich seinerzeit empfohlen worden, die Gültigkeit der bestehenden bilateralen Handelsabkommen mit den einzelnen Mitgliedstaaten der OECE um ein weiteres Jahr zu verlängern. Dieser Empfehlung hat nunmehr Frankreich durch vorerwähnte Erneuerung des schweizerisch-französischen Handelsvertrags entsprochen.

Unter den obwaltenden Umständen war es nicht möglich, für die Schweiz im allgemeinen und für die Chemie im besonderen irgendwelche schon seit Jahren erwünschte Kontingentserhöhungen zu erwirken. Sollte sich die französische Devisenlage im Laufe dieses Vertragsjahres ungünstig entwickeln, so muß im Gegenteil sogar mit einer Kürzung der bestehenden Einfuhrkontingente gerechnet werden, wobei vermutlich sowohl die bilateralen Kontingente wie auch die im exliberalisierten Sektor bestehenden Globalkontingente Einschränkungen erfahren würden.

Norwegen veröffentlichte kürzlich für seine Einfuhr im Jahre 1958 eine Globalquotenliste. Letztere hat multilateralen Charakter und gilt für Importe aus fast allen Ländern, so auch für solche aus der Schweiz. In den meisten Positionen sind die Quoten, soweit sie nicht auf der gleichen Höhe belassen wurden, heraufgesetzt worden, nur wenige erfuhren eine geringfügige Herabsetzung. Dieses Verhältnis trifft auch für Erzeugnisse der chemischen Industrie zu. Die norwegischen Quoten von «Chemikalien aus verschiedenen Stoffen» sowie von Essenzen und ätherischen Ölen befinden sich unter denjenigen, welche erhöht wurden.

GATT: Am 20. Mai 1958 haben zwischen der Schweiz und 17 Staaten Zollbesprechungen im Rahmen des GATT begonnen. Es sind dies folgende Staaten: Bundesrepublik Deutschland, Österreich, Benelux-Länder (Belgien, Holland, Luxemburg), Dänemark, Dominikanische Republik, Finnland, Frankreich, Indien, Italien, Japan, Norwegen, Großbritannien, Schweden, Tschechoslowakei, Türkei.

Die schweizerische chemische Industrie hat gegenüber folgenden Ländern Zollherabsetzungsbegehren gestellt: Bundesrepublik Deutschland, Benelux-Länder, Dominikanische Republik, Frankreich, Großbritannien, Indien, Italien, Japan, Kanada, Österreich, Schweden.

Zollgegenbegehren wurden insbesondere gestellt von der Bundesrepublik Deutschland, Großbritannien, den Benelux-Ländern, Österreich, Kanada und Japan, die entweder eine Reduktion der für den neuen schweizerischen Zolltarif in Aussicht genommenen Sätze oder eine Konsolidierung der alten Sätze zum Gegenstand haben.

Die Verhandlungen werden vermutlich einige Monate dauern, wobei man sich hinsichtlich der Resultate keinen allzugroßen Hoffnungen hingeben darf.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Synthese von Steroiden

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

325299 (P 51). 3,20-Diketo-11α-oxy-steroide der Pregnanreihe. Hydrierung der entsprechenden 4(5)-ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von Palladium-Katalysatoren (Allopregnane entstehen nur in kleineren Mengen).

325661 (P 52). Überführung von 4-Halogen-3,20-diketo-pregnanen und -pregnenen mit Alkan-1,2- oder -1,3-diolen in die entsprechenden zyklischen Diketale.

326769 (P 52). 4-Chlor-3-keto-steroide. Einwirkung von organischen Hypochloriten auf 3-Oxy-steroide.

326770 (P 52). Alkalimetallenolate von 21-Alkoxyoxalyl-progesteron bzw. -16-dehydroprogesteron. Umsetzung von Progesteron oder 16-Dehydroprogesteron mit einer Alkalimetallbase und einem Oxalsäurediester.

326771 (P 52). 20-Keto-21-formyl-steroide. Man behandelt 20-Keto-pregnane oder -allopregnane mit Alkalimetallen oder stark basischen Alkalimetallverbindungen und Ameisensäureestern.

327913 (P 52). 4(5)-Ungesättigte 3-Keto-steroide. Man behandelt zyklische 4-Chlor- oder 4-Brom-steroid-3-ketale mit Säure und einem stickstoffhaltigen Carbonylreagens und setzt alsdann die 3-Ketogruppe durch Behandlung mit einem Aldehyd oder Keton frei.

328260 (P 52). Polycarbonsäureester von 11,17α,21-Trioxy-4-pregnen-3,20-dion.

328263 (P 53). In α,β-Stellung zur Ketogruppe ungesättigte 3-Keto-steroide. Hydrolyse von 3-tert. Amino-steroiden mit konjugierten Doppelbindungen, von welchen die eine vom C-Atom 3 ausgeht, mit alkalischen, wässerig-organischen Lösungen.

Prof. Dr. Tadeus Reichstein, Basel:

325453 (54). Gesättigte oder in den Ringen A und B ungesättigte 1,4-Dioxo-7-oxy- oder -oxo-hydrophenanthrene. Man behandelt entsprechende Verbindungen mit aromatischem C-Ring und verätherten Oxygruppen in Stellung 1 und 4 mit einem Alkalimetall in Gegenwart einer Stickstoffbase und eines Alkohols und hydrolysiert.

Monsanto Chemical Company, St. Louis (USA):

326156 (P 53). 8a-Methyl- und 1,8a-Dimethyl-$\Delta^{6,10a(1)}$-decahydrophenanthren-2-on. Hydrierung des entsprechenden $\Delta^{6,9,10a(1)}$-Octahydrophenanthrens.

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

327113 (P 51). 7(8)- und 8(14)-ungesättigte 11-Keto-steroide. Man behandelt ein $\Delta^{7(8)}$-9,11-Epoxy- oder ein $\Delta^{8(11)}$-7,8-Epoxy-steroid mit Halogenwasserstoff und anschließend mit einer Metallverbindung, welche wasserunlösliche Halogenide bildet.

327116 (P 52). 12-Keto- bzw. 12-Oxy-2,3-epoxy-22-isoallospirostan. Man führt 2,3-Dioxy-12-keto- oder 2,3,12-Trioxy-22-isoallospirostan in einen Sulfonsäurediester über, behandelt mit Alkalijodid und setzt die gebildete 2,3-ungesättigte Verbindung mit einer Persäure um.

327514 (P 53). 17-Glyoxyl-steroide. Oxydation von 20-Keto-21-oxy-steroiden mit Cupriacetat.

Farmaceutici Italia S. A., Mailand:

327124 (P 53). Selektive Reduktion der 3-Ketogruppe von Pregnan- oder Allopregnan-3,20-dionen, die außerdem in 11-Stellung eine Sauerstoffunktion aufweisen, zur Oxygruppe mittels gärender Hefe.

327125 (P 53). 3-Keto-steroide der normalen Reihe durch selektive Reduktion der Doppelbindung von Δ^4-3-Keto-steroiden; zur Zurückdrängung der Bildung der 3-Keto-steroide der allo-Reihe wird Triäthylamin zugesetzt.

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

327513 (P 53). 20-Keto-3-acyloxy-pregnane. Man hydriert Isoergosteron, reduziert die Ketogruppe des erhaltenen Coproergosten-(22)-on-(3) selektiv zur Oxygruppe, verestert diese, ozoniert den Ester, zerlegt das Ozonid zum 3-Acyloxy-bisnorcholan-aldehyd, führt diesen in einen Enolester über, ozoniert erneut und zerlegt das Ozonid unter reduzierenden Bedingungen.

Glaxo Laboratories Ltd, Greenford (Großbritannien):

327925 (P 52). 7(8)-Ungesättigte 3β-Oxy-11-keto-steroide mit 9β-Konfiguration. Einwirkung von Lewis-Säure auf 7(8)-ungesättigte 3β-Oxy-9,11-epoxy-steroide.

The Glidden Company, Cleveland (USA):

328265 (P 53). Gegebenenfalls ungesättigte 17α-Oxy-20-keto-21-brom-pregnane und -allopregnane.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

328271 (P 54). 4-Brom-21-acetoxy-pregnan-3,20-dion. Man führt 3-Formyloxy-pregnan-20-on mit Bleitetraacetat in die 21-Acetoxy-Verbindung über, setzt die 3-Oxy-Gruppe durch saure Methanolyse frei, oxydiert und bromiert.

2. Synthese von Carotinoiden

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

324432 (P 53). Säurehalogenide der Vitamin-A-Reihe der Formel R–[CH=CH–C(CH$_3$)=CH]$_n$–CO-Halogen, worin R den 2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-1-yl-Rest und n 1 oder 2 bedeuten. Behandlung von R–CH=CH–C(CH$_3$,OH)–CH$_2$–COOH bzw. R–CH=CH–C(CH$_3$)=CH–CH=CH–C(CH$_3$,OH)–CH$_2$–COOH mit die Abspaltung von Wasser bewirkenden Halogenierungsmitteln.

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

324669 (P 53). Ester des $\Delta^{2,3}$-*cis*-3-Methyl-5-(2′,6′,6′-trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-pentadien-(2,4)-ol-(1). Man erwärmt einen Ester eines 3-Methyl-5-trimethylcyclohexenyl-penten-(4)-ol-(1), das in 3-Stellung außerdem durch einen halogenhaltigen Säurerest (z. B. durch Halogen oder einen Chlorphosphatorest) substituiert ist, zusammen mit einem säurebindenden Mittel.

326161 (54). 4-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexyliden)- oder 4-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-2′-yliden)-2-methylbuten-(2)-al-(1). Man lagert an ein Acetal des Trimethylcyclohexyliden- bzw. Trimethylcyclohexenyliden-acetaldehyds einen Propenyläther an und behandelt mit sauren Mitteln.

326162 (54). 6-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexyliden)-, 6-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-2′-yliden)- und 6-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexadien-1′,3′-yl)-4-methyl-hexadien-(2,4)-al-(1). Man lagert an ein Acetal des 4-Trimethylcyclohexyliden-, 4-Trimethylcyclohexenyliden- bzw. 4-Trimethylcyclohexadienyl-2-methyl-buten-(2)-al-(1) einen Vinyläther an und behandelt das Anlagerungsprodukt mit sauer reagierenden Stoffen.

326163 (54). 8-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexyliden)-, 8-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-2′-yliden)- und 8-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexadien-1′,3′-yl)-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1). Man lagert an ein Acetal des 6-Trimethylcyclohexyliden-, 6-Trimethylcyclohexenyliden- bzw. 6-Trimethylcyclohexadienyl-4-methyl-hexadien-(2,4)-al-(1) einen Propenyläther an und behandelt das Anlagerungsprodukt mit sauer reagierenden Stoffen.

326534 (54). 1,18-Di-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-3,7,12,16-tetramethyl-8,11-dioxy-octadecahexaen-(2,4,6,12,14,16)-in-(9). Man kondensiert 8-Trimethylcyclohexenyl-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1) in flüssigem Ammoniak mit einem Alkali- oder Erdalkaliacetylenid, hydrolysiert zum 10-Trimethylcyclohexenyl-4,8-dimethyl-decatrien-(4,6,8)-in-(1)-ol-(3) und kondensiert dieses mittels einer metallorganischen Reaktion mit 8-Trimethylcyclohexenyl-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1).

326539 (54). 8-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-2′-yliden)-2,6-dimethyl-octatdien-(2,6)-in-(4)-al-(1). Man setzt 5-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-3-methyl-3-oxy-penten-(4)-in-(1) mit einer metallorganischen Verbindung um, lagert ein 2-Methyl-3-acyloxy-propen-(2)-al an und behandelt das gebildete 8-Trimethylcyclohexenyl-2,6-dimethyl-3,6-dioxy-1-acyloxy-octadien-(1,7)-in-(4) mit einem sauren Mittel (Allylumlagerung, Wasserabspaltung und Hydrolyse).

3. Farbstoffzwischenprodukte

Ciba AG, Basel:

324672 (54). Trichlormethyl-chlor-benzole. Man behandelt Bistrichlormethyl-benzole, die in *o*-Stellung zu einer Trichlormethylgruppe ein Halogenatom enthalten, mit Chlor bei über 150°, wobei die dem Halogenatom benachbarte Trichlormethylgruppe durch Chlor ersetzt wird.

326548 (54). 2-(Naphtyl-1′-amino)-8-oxy-naphtalin-6,6′-disulfonsäure. Umsetzung von 2,8-Dioxy-naphtalin-6-sulfonsäure mit 1-Amino-naphtalin-6-sulfonsäure in Gegenwart von Sulfiden.

J. R. Geigy AG, Basel:

325839 (54). 2-Oxy-4-methyl-5,6- bzw. -7,8-(oxybenzo)-chinolinsulfonsäuren. Zyklisation von Acetoacetylamino-naphtolsulfonsäuren.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

326164 (P 53). 4-Amino-phtalimid-5-sulfonsäure. Sulfonierung von 4-Amino-phtalimid.

328425 (P 53). Sulfogruppen enthaltende 2-Alkylamino-benzoesäuren. Behandlung von sulfogruppenhaltigen 2-Halogen-benzoesäuren in Form von sauren Alkalisalzen mit primären Aminen in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen.

Sandoz AG, Basel:

326535 (54). Dicarbonsäureamide aus 2 Mol eines Phenylen- oder Naphtylendiamins und 1 Mol eines ungesättigten Dicarbonsäurehalogenids.

Imperial Chemical Industries Ltd, London:

326546 (P 53). Metall-tetrazaporphine, die an den Pyrrolkernen teils durch Kohlenwasserstoffreste und teils durch Halogenmethylreste substituiert sind.

Compagnie Française des Matières Colorantes, S. A., Paris:

326551 (P 53). Diarylamino-4-aminosulfonsäuren. Aus 4-Nitrosodiarylaminen und schwefliger Säure.

4. Kunststoffzwischenprodukte

Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, Luzern:

324434 (54). Alizyklische Ketoxime. Einwirkung von Sauerstoff auf Cycloalkylhydroxylamine in Gegenwart von Katalysatoren.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

324438 (P 53). Lactame. Umsetzung von ω-Halogenfettsäuren mit mindestens 4 C-Atomen mit wässerigem Ammoniak.

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf-Holthausen:

325072 und **328070** (P 52). Terephtalsäure. Man erhitzt ein Kaliumphtalat oder Kaliumbenzoat in Gegenwart eines inerten Gases auf über 340°.

326527 und **327268** (P 52). Epoxyalkylester von mehrbasischen Carbonsäuren.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

325455 (P 53). Terephtalsäuredimethylester. Erhitzen von Polyäthylenterephtalat (Abfälle) in Gegenwart von Methanoldampf und Katalysatoren auf über 220°.

326950 (P 53). Terephtalsäure-alkyl-glykol-ester. Aus Terephtalsäure-monoalkylestern und Äthylenoxyd.

Imperial Chemical Industries Ltd, London:

326531 (P 52). Terephtalsäure-alkyl-glykolester. Aus Terephtalsäure-monoalkylestern und Äthylenoxyd.

Union Carbide Corporation, New York:

327272 (P 53). 3,4-Epoxy-cyclohexan-carbonsäure und ihre Ester und Substitutionsprodukte. Aus den entsprechenden 3,4-ungesättigten Verbindungen und Peressigsäure.

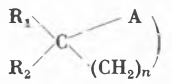
5. N-Ring-Verbindungen

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

324674 (P 53). 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol. Man läßt bei erhöhter Temperatur auf 1 Mol Hydrazin in Gegenwart von mindestens 3 Mol Alkalilauge 2 Mol Schwefelkohlenstoff einwirken.

Adolf Christian Josef Opfermann, Bergisch-Gladbach:

325457 (P 52). α-Substituierte heterozyklische Verbindungen der Formel



worin R_1 Wasserstoff oder wie R_2 einen organischen Rest, A ein gegebenenfalls Wasserstoff oder Substituenten tragendes Heteroatom und n mindestens 2 bedeuten. Umsetzung von Verbindungen der Formel $HO–CR_1R_2–(CH_2)_n$-Halogen mit A abgebenden Stoffen (NH_3, H_2S usw.).

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

325838 (P 53). N-Acyl-4-amino-5-oxy-1,2,2a,3,4,5-hexahydrobenz(cd)indole. Umsetzung der entsprechenden 4,5-Epoxy-Verbindungen mit primären oder sekundären Aminen.

326544 (P 52). In 5-Stellung substituierte N-Acyl-benz(cd)indoline. Dehydrierung entsprechender 1,2,2a,3-Tetrahydro-benz(cd)-indole.

327278 (P 52). N-Acyl-benz(cd)indoline, welche in 5-Stellung durch $R–C(CN)=CH–$ substituiert sind (R = Carboxylgruppe, eventuell funktionell abgewandelt). Umsetzung von N-Acyl-5-formyl-benz(cd)indolinen mit $R–CH_2–CN$.

C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim am Rhein:

326372 (P 52). Xanthine. Aus gegebenenfalls N-substituierter 5-Amino-uracil-4-sulfonsäure und Formamid.

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

326547 (54). Methyl-(β-picolyl)-amin. Hydrierung von 3-Cyanpyridin in Gegenwart von Methylamin.

Ciba AG, Basel:

327279 (53). Reserpinsäure. Alkalische Verseifung von Reserpin.

J. R. Geigy AG, Basel:

328097 (54). 3,7-Dichlor-iminodibenzyl. Erhitzen von 2,2′-Diamino-4,4′-dichlor-dibenzyl auf gegen 300° in Gegenwart von Polyphosphorsäuren.

6. Verschiedenes

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf-Holthausen:

324433 (P 53). Naphtalin-2,6-dicarbonsäure. Man erhitzt das Dikaliumsalz der Naphtalsäure auf hohe Temperaturen.

Ciba AG, Basel:

324532 (54). Aminocarbonsäureamide. Umsetzung von Aminocarbonsäureestern, die in der Alkoholkomponente einen Elektronen anziehenden Substituenten aufweisen, mit organischen Aminen.

327714/5 (54). Alkalisalze von Diestern der Thiophosphorsäure. Anlagerung von Schwefel an Dialkylphosphite in Gegenwart von Alkalimetallen oder Alkalimetallverbindungen, insbesondere auch Carbonaten und Bicarbonaten.

Böhme Fettchemie GmbH, Düsseldorf:

324671 (P 53). Gegebenenfalls N-substituierte Isothioharnstoffalkyläther, welche im Ätherrest eine Sulfongruppe enthalten. Umsetzung von gegebenenfalls N-substituierten Thioharnstoffen mit Sultonen.

325075 (P 53). Oxyalkansulfonate mit mehr als 3 C-Atomen. Man setzt ungesättigte aliphatische Alkohole mit mehr als 3 C-Atomen in Gegenwart von fein verteiltem Sauerstoff mit wässerigen Lösungen von Sulfiten um.

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

324673 (P 53). α-Diketone der Formel $R_1–CO–CO–CH_2–CH_2–R_2$ (R_1 und R_2 = Alkyl). Man behandelt 1,4-Dialkyl-2-butin-1,4-diole, $R_1–CHOH–C\equiv C–CHOH–R_2$, in Gegenwart von Quecksilber- oder Kupfersalzen mit starken Säuren.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

325073 (P 52). In organischen Lösungsmitteln lösliche Aluminiumverbindungen. Man setzt Aluminium mit aliphatischen Glykolen mit 4 bis 14 C-Atomen um und behandelt die erhaltenen Aluminiumglykolate weiter mit Carbonsäuren.

The Distillers Company Ltd, Edinburgh:

325067 (P 54). 1,1,3-Tributoxy-2-halogen-propane. Man behandelt Acrolein mit einer unterhalogenigen Säure, destilliert den gebildeten α-Halogen-β-oxy-propionaldehyd in Gegenwart von Wasserdampf und läßt auf das entstandene α-Halogenacrolein Butanol einwirken.

325837 (P 54). 1,1,3-Trialkoxy-propene-(2). Aus 1,1,3-Trialkoxy-2-halogen-propanen und Alkalialkoholaten.

Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, Luzern:

325080 (54). Organische Hydroxylamine. Hydrierung von Nitroverbindungen in Gegenwart von Palladiumkatalysatoren.

Siegfried AG, Zofingen:

325456 (54). Cyanäthylthioglykolsäure, $CN–CH_2–CH_2–S–CH_2–COOH$. Umsetzung von thioglykolsaurem Natrium mit Acrylnitril in Gegenwart von Alkali.

Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten (Deutschland):

325458 (P 53). Sultame. Zyklisierung (Abspaltung von Chlorwasserstoff) von Aminoalkansulfochloriden.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington (USA):

326530 (P 52). Eisendicyclopentadienyl. Man zersetzt Ferrocarbonat, -formiat oder -oxalat durch Erhitzen und setzt das gebildete pyrophore Ferrooxyd bei über 300° mit Cyclopentadien um.

Société des Laboratoires Labaz, Renory-Ougrée (Belgien):

326549 (P 53). Disubstituierte Butanone der Formel $RR'CH-CH_2-CO-CH_3$, worin R einen beliebigen Arylrest und R' einen *p*-Oxy-phenylrest bedeuten. Man erhitzt ein Phenol zusammen mit $RCH=CH-CO-CH_3$, und zwar zuerst in Gegenwart eines organischen Peroxyds und alsdann eines Friedel-Crafts-Katalysators und einer Mineralsäure.

National Research Development Corporation, London:

326947 (P 51). Ungesättigte Nitrile der Formel $R_1-C(OR_2)=C(Aryl)-CN$, worin R_1 = Alkyl oder Wasserstoff und R_2 = Alkyl. Umsetzung von $R_1-CO-CH(Aryl)-CN$ mit Alkoholen, R_2OH, in Gegenwart von Katalysatoren in organischen Lösungsmitteln.

Parke, Davis & Co., Detroit:

326956-8 und **327282** (53). O-Glycyl-serin (Zwischenprodukt für O-Diazoacetyl-serin). Umsetzung von N-Carbobenzoxy-serin mit einem Azidoacetylhalogenid oder mit einem Halogenacetylhalogenid und darauf mit einem Metallazid oder mit einem gemischten Anhydrid von N-Carbobenzoxy-glycin und Hydrierung des gebildeten O-Azidoacetyl-N-carbobenzoxy-serins bzw. O-(N-Carbobenzoxy-glycyl)-N-carbobenzoxy-serins in Gegenwart von Mineralsäure. Aus N-Glycyl-serin durch Einwirkung einer Mineralsäure.

327515 (P 53). N-acylierte Aminoalkohole. Reduktion von N-acylierten Aminosäureaziden mit komplexen Metallhydriden.

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

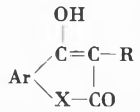
327121 (54). 1-Methyl-4-oxy-5-alkoxy-naphtaline; Zwischenprodukt für Oxytetracyclin. Man behandelt 1-Oxy-8-alkoxy-naphtaline mit Blausäure und gasförmiger Salzsäure in Gegenwart von Zinkchlorid und reduziert das erhaltene 1-Formyl-4-oxy-5-alkoxy-naphtalin.

327270 (54). α,β-Ungesättigte Aldehyde. Man behandelt einen Halogenvinyläther in flüssigem Ammoniak mit einem Alkaliamid, kondensiert die gebildete Äthinyläther-Alkalimetall-Verbindung mit einem Aldehyd oder Keton, hydrolysiert, hydriert die Dreifachbindung partiell und behandelt zwecks Abspaltung von Alkohol und Umlagerung mit einer Säure.

327273 (54). Substituierte Undecatrienone der Formel $CH_3-C(CH_3)=CR-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CH=CR'-CO-CH_3$, worin R = Wasserstoff oder Methyl und R' = Alkyl oder Alkenyl. Man behandelt eine Verbindung der Formel $CH_3-C(CH_3)=CR-CH_2-CH_2-C(CH_3, C\equiv CH)-OOC-CH_2-CO-CH_3$ mit einer den Rest R' einführenden Verbindung und erhitzt zwecks Decarboxylierung und Umlagerung.

J. R. Geigy AG, Basel:

327281 (54). Derivate des 4-Oxy-cumarins und der entsprechenden Thioverbindung der Formel



worin Ar einen *o*-Arylenrest, R einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest und X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten. Man erhitzt Malonsäurediarylester der Formel $(H-Ar-X-CO-)_2CH-R$ auf mindestens 240°.

Dr. Fulvio Bracco, Mailand:

327717 (54). Komplexbildende schwefelhaltige Aminosäuren der Formel $(HOOC-Alkylen)_2N-Alkylen-SH$.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken, Basel:

327722 (53). Monomere spirozyklische Ester der Kieselsäure. Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Glykolen der Formel $HO-C(R_1R_2)-(CH_2)_n-C(R_3R_4)-OH$, worin R_1 bis R_4 Wasserstoff oder Alkyl (R_1 und R_2 sowie R_3 und R_4 können auch zu Ringen geschlossen sein) und *n* 0 bis 3 bedeuten.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

328419 (P 53). Aromatische Oxyaldehyde. Alkalische Hydrolyse von aromatischen, negative Substituenten tragenden Aldehyden.

W. Hemmeler

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Kerninduktionsspektrograph und Elektronendiffraktograph

Die *Firma Trüb, Täuber, Zürich*, stellt zwei für den Chemiker wichtige Apparate her, welche ihm die Anwendung neuer Untersuchungsmethoden ermöglichen. Es sind dies der *Kerninduktionsspektrograph* und der *Elektronendiffraktograph*. Das weitere Fabrikationsprogramm dieser größten Meßinstrumentenfabrik der Schweiz umfaßt alle Gebiete der elektrischen und wärmetechnischen Meßtechnik. Besonders gepflegte Spezialgebiete sind die Herstellung von elektrostatischen Voltmetern mit Meßbereichen von 60 V bis zu 100 kV und mehr sowie von Spezialgeräten für die wissenschaftliche Forschung, wie Elektronenmikroskope und Kathodenstrahloszillographen.

Der Kerninduktionsspektrograph, Typ KIS. Die Kerninduktionsspektrographie ist die moderne Ergänzung der übrigen Spektraluntersuchungsmethoden sowie der Röntgen- und Elektronendiffraktionsverfahren. Ihr Hauptanwendungsgebiet ist die Untersuchung der Konstitution organischer Verbindungen und der Konstellation ihrer Atome und Atomgruppen. Daneben gestattet sie die Bestimmung der Konzentration oder des Wassergehaltes biologischer Substanzen. Im Gegensatz zur Röntgenstrukturanalyse können auch Wasserstoffkerne erfaßt werden, da sie ein wesentliches magnetisches Moment besitzen. Außer der Grundlagenforschung in Hochschulen zeigen sich immer mehr Anwendungsmöglichkeiten in der Industrie. Insbesondere ist die Kunststoffabrikation und die Ölchemie an dieser Untersuchungsmethode interessiert. Weitere Anwendungsmöglichkeiten bestehen bei der Herstellung von Kautschuk, Glas und Keramik sowie von Metallen und Halbleitern, um nur einige der wichtigsten zu nennen. Das Interesse der chemischen Großindustrie an der Kerninduktionsspektrographie ist daher ständig im Wachsen begriffen, und es erscheint bereits sicher, daß dieses Verfahren die gleiche Bedeutung erhalten wird wie die Ultrarotspektroskopie.

Der Elektronendiffraktograph Typ KD3. Dieses Elektronenbeugungsgerät ist für den Einsatz auf dem Gebiet der Oberflächenchemie bestimmt. Im Vordergrund stehen Untersuchungen angegriffener Oberflächen, welche durch elektrolytische Einflüsse, durch Korrosion oder durch Erosion verändert wurden. Weitere wichtige Anwendungsgebiete sind die allgemeine Kristallographie, die Physik der dünnen Schichten und die allgemeine Metallurgie. Die spezielle Ausrüstung des Apparates erlaubt weitgehende Beeinflussung des Prüflings während der Beugungsuntersuchung. So kann er sowohl hohen wie auch tiefen Temperaturen unterworfen werden, oder seine Oberfläche läßt sich durch Ionenbeschuß ohne Strukturänderung ätzen. Auch können isolierende Eigenschaften, welche wegen Aufladungserscheinungen die Beugung verunmöglichen, durch einen zusätzlichen Strahl langsamer Elektronen kompensiert werden. Die optische Ausrüstung dieses Beugungsgerätes ermöglicht sowohl Anpassung des Strahlenganges an die verschiedenen Untersuchungsprobleme als auch eine etwa siebzigfache elektronenmikroskopische Vergrößerung des Objektes. Erwähnt sei ebenfalls die Registrierkassette nach Dr. BOETTCHER, welche erlaubt, den Verlauf von Strukturänderungen in Funktion der Temperatur oder anderer Einflüsse anhand des kinematischen Beugungsdiagrammes kontinuierlich aufzuzeichnen. Mehr als dreißig Elektronenbeugungsanlagen dieser Art stehen in Europa bereits in Dienst.

CHIMIA

Volumen 12 Fasc. 7 1958 Pag. 191–232

Chemische Konstitution und Wirkung sulfonsäuregruppenhaltiger Mottenschutzmittel*

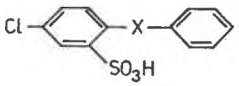
Von Henry Martin**

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Variapat AG, Basel

Summary

1. The commercially available, strongly effective sulfonated preparations used to control keratinovorous insect larvae comprise, besides a sulfonic acid group, three halogen substituted benzene nuclei.

2. The following molecular configuration is characteristic for



the products Mitin FF manufactured by J. R. Geigy AG, and Eulan CN and Eulan FL manufactured by Farbenfabriken Bayer AG, whereas X may be of different structure. The position of the third benzene nucleus in Mitin FF and in the Eulan products is not identical.

3. The above basic configuration is also characteristic for many other moth controlling agents.

4. Monosulfonic acids as a rule are more effective than disulfonic acids.

5. A central position of the sulfonic acid group in the total molecule, if possible in ortho position to another substituent (which may be weakly basic), normally favours the toxicity of a product. The benzene nucleus carrying the sulfonic acid group is advantageously halogenated.

6. In most cases the direct introduction of a sulfonic acid group in the benzene nucleus (after-sulfonation) in order to render soluble a product which is difficultly soluble or insoluble in water, strongly impairs its effect. More suitable is the solubilisation in water by acylation with the sulfobenzene carboxylic acid.

7. The commercially available sulfonated moth proofing agents contain at least four nuclearly bonded chlorine atoms; the most preferred position of the chlorine atoms with respect to an existing substituent are the 4-, 3,4- or 2,4-positions. However, the presence of nuclearly bonded chlorine atoms is not in all cases an evidence for the presence of a moth-proofing effect.

8. In directly comparable molecules one or two chlorine atoms may be advantageously replaced by a nuclearly bonded trifluoromethyl group.

9. Acid amide containing halogenated or trifluoromethylated monosulfonic acids of the aromatic series, especially carbamic acid amide containing monosulfonic acids, show strongest toxicity against moth larvae, as well as against larvae of attagenus and anthrenus.

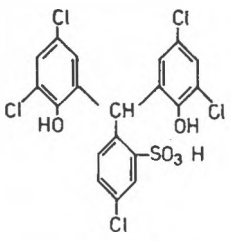
10. Only a well balanced mutual accordancy of the different substituents (Cl, CF_3, OH, SO_3H) affords the highest biological effect of a molecule and a slight variation of the position of a substituent may substantially reduce the effect of the compound.

11. At this time the biological effect of a product cannot be predicted with certainly merely on the ground of the structural formular, notwithstanding certain structural characteristics which are common to effective products. At this time we also are unable to state on which factors the mutual influence of the substituents in a molecule in connection with the biological effect of the whole molecule eventually depends.

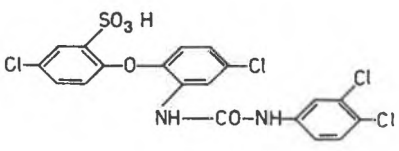
12. As regards the mechanism of the toxicity of the individual preparations there is little knowledge; the behaviour of the individual preparations as regards their toxicity against the larvae of moths, attagenus piceus and anthrenus vorax being often different.

A. Einleitung

Ein allgemeiner Rückblick der seit 1927 offenbarten chemischen wie auch biologischen Arbeiten zeigt, mit welcher Intensität Chemiker und Biologen dieses Spezialgebiet der Textilveredlung und Schädlingsbekämpfung an die Hand genommen haben. Dank der Bereitschaft der hinter diesen Wissenschaftern stehenden chemischen Industrien und Untersuchungsanstalten ist es möglich geworden, in Zusammenarbeit mit der textilverarbeitenden Industrie ein gemeinsames Anliegen der Textilveredlung wenigstens teilweise zu lösen. Ganz ohne Zweifel hat der gesunde Konkurrenzkampf der an der Entwicklung dieser Arbeiten interessierten Industrie beigetragen, diese Forschungen in Fluß zu halten. Wenn auch eine breitere Öffentlichkeit über das Bestehen von vor Insektenfraß geschützten Textilien orientiert ist, ist trotz dem Bestehen hervorragend wirksamer sulfonsäuregruppenhaltiger Mottenschutzmittel, wie z. B. dem Eulan CN (Formel 1) der Firma Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft und dem Mitin FF (Formel 2) der



Formel 1



Formel 2

Firma J. R. Geigy AG recht wenig über die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der Wirkung sulfonsäuregruppenhaltiger Mottenschutzmittel in die wissenschaftliche Literatur eingegangen. Die umfassen-

* Nach einem erweiterten Vortrag, gehalten am 11. März 1958 vor der Sankt-Gallischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft, St. Gallen.

** Anschrift des Verfassers: Toblerstraße 37, Zürich 7/44, bzw. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

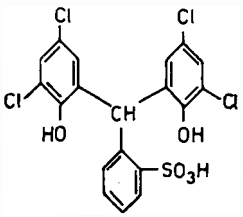
den Patentsammlungen von R. C. ROARK[1] über die verschiedenen mottenschützenden Materialien geben diesbezüglich keinen Einblick. Wohl hat P. LÄUGER[2] verschiedene Typen von wasserlöslichen Mottenschutzmitteln beschrieben, ohne aber Einzelheiten über Wirkung und Konstitution bekanntzugeben. G. SCHETTY[3] hat, bezugnehmend auf die Chemie der Mottenschutzmittel, einige Erfahrungen seines engeren Arbeitsgebietes veröffentlicht. K. MATSUI[4] hat weniges über Konstitution und Wirkung aus der Reihe der Triphenylmethanderivate berichtet, und auch H. STÖTTER[5] geht in seiner Entwicklungsgeschichte der Eulane nur wenig auf die Beziehung zwischen Wirkung und Konstitution der verschiedenen Eulantypen ein. Mehr Einzelheiten sind diesbezüglich in einem von VOGT[6] *et al.* verfaßten PB-Report des USA-Commerce Department enthalten; allerdings ist dieser Report nur schwer zugänglich. Somit erscheint es angebracht, diese Lücke in der wissenschaftlichen Literatur soweit als möglich zu schließen.

B. Derivate des Triphenylmethans und verwandter Stoffklassen

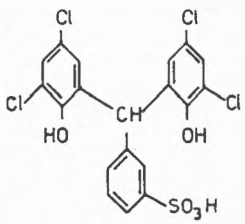
Unzweifelhaft gebührt M. WEILER, B. WENK und H. STÖTTER[7] das Verdienst, durch Kondensation von 2 Mol 2,4-Dichlorphenol mit Benzaldehyd-2-sulfonsäure das erste technisch befriedigende Mottenschutzmittel, das Eulan Neu (Eulan N), die 3,3′,-5,5′-Tetrachlor-2,2′-dioxytriphenylmethan-2″-sulfonsäure (Formel 3), dargestellt zu haben.

Das Produkt gibt, in 3prozentiger Färbung auf die zu färbende Wolle berechnet, befriedigende Resultate. Das Präparat ist leicht wasserlöslich und entspricht in seiner Bedeutung etwa der Echtheit eines guten sauren Wollfarbstoffes[8]. Verantwortlich für die Mottenschutzwirkung dieses Wirkstoffes ist sowohl die Stellung der vier Halogenatome als auch die Stellung der Sulfogruppe in Orthostellung zum Triphenylmethankohlenstoffatom; Abwanderung dieser Sulfogruppe in Metastellung, d. h. Kondensation von Benzaldehyd-3-sulfonsäure mit 2 Mol 2,4-Dichlorphenol ergibt ein Präparat (Formel 4), das viel von seiner Wirkung verloren hat und speziell schlechte Licht- und Waschechtheiten besitzt.

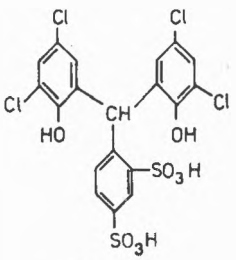
Durch Verknüpfung des *p*-Chlor-*o*-sulfo-benzaldehyds mit 2 Mol 2,4-Dichlorphenol entsteht das Eulan CN, die 3,3′-5,5′-4″-Pentachlor-2,2′-dioxytriphenylmethan-2″-sulfonsäure (Formel 1), welche wasch- und walkechte Färbungen bei einer Konzentration von 2% ergibt. Die Erfahrungen des genialen T. SANDMEYER der Firma Geigy, welcher die Bedeutung der Orthostellung bei Triphenyl-methan-Farbstoffen offenbart hat[9], finden bei obigen farblosen Triphenylmethanderivaten eine gewisse Analogie und Bestätigung. Neben einer wesentlichen Verbesserung der Wasch- und Walkechtheit besitzt Eulan CN die Eigenschaft, außer aus saurem Bad auch aus neutraler Flotte auf die tierische Faser zu ziehen; außerdem besitzt es eine bessere Wirkung gegen die Teppichkäfer- und Pelzkäferlarven als Eulan Neu.



Formel 3



Formel 4



Formel 5

Ein Kondensationsprodukt (Formel 5), hergestellt aus Benzaldehyd-2,4-di-sulfonsäure mit 2 Mol 2,4-Dichlorphenol ist praktisch wirkungslos, ebenso verhält sich das Kondensationsprodukt mit Acetaldehyddisulfonsäure. Produkte aus 2 Mol *p*-Chlorphenol bzw. *p*-Bromphenol und *o*-Sulfobenzaldehyd sind bei 6prozentiger Färbung gegen Mottenlarven waschecht wirksam, und solche mit *p*-Kresol[10] sind auch bei 10prozentiger Färbung unbrauchbar. Bessere Resultate ergeben die Kondensationsprodukte mit Alkyl-halogenphenolen, z. B. mit Raschit (3-Methyl-4-chlorphenol) oder Chloramylphenol entsprechend den Erfindern H. WEILER, K. BERRES, B. WENK und H. STÖTTER[11]. Nachsulfonierte Produkte[12], z. B. sulfiertes 2,2′-Dioxy-3,3′-5,5′-tetrachlor-diphenylmethan, hergestellt aus 2,4-Dichlorphenol und Formaldehyd, ergeben praktisch wirkungslose Präparate. Wirkungsvoller sind gemischte unsymmetrische Kondensationsprodukte (Formel 6), dargestellt von M. WEILER, B. WENK und H. STÖTTER[13] aus Hydrolen bzw. deren Anhydriden:

[1] R. C. ROARK, *An Index of Patented Mothproofing Materials*, U. S. Department of Agriculture, 1931. R. C. ROARK, *A Second Index of Patented Mothproofing Materials*, 1933. R. C. ROARK and R. L. BUSBEY, *A Third Index of Patented Mothproofing Materials*, 1936. R. C. ROARK, C. V. BOVEN and R. L. BUSBEY, *A Catalog of Patented Mothproofing Materials*, July 1949, nicht im Buchhandel.

[2] P. LÄUGER, Über neue sulfongruppenhaltige Mottenschutzmittel, *Helv. Chim. Acta 27* (1944) 71.

[3] G. SCHETTY, Die Chemie der Mottenschutzmittel, *Neue Zürcher Zeitung 1952*, Nr. 2074 vom 24. September.

[4] K. MATSUI, *J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan 9* (1951) 92, *Chem. Abstr. 47* (1947) 815.

[5] H. STÖTTER, Moderne Mottenschutzmittel, Entwicklungsgeschichte des Eulans, *Angew. Chem. A 59* (1947) 145.

[6] VOGT *et al.*, *Office Techn. Services Report PB-74893*, Frames 762–817 (Conference on Eulan, 17. April 1940).

[7] DRP 530219 vom 25. März 1927, IG Farbenindustrie AG; Auslandspatente: USP 1707181; Engl. P. 316900; Schweiz. P. 135166; Franz. P. 651646; Öst. P. 120415; Anwendungspatent DRP 503256.

[8] Es sei auf die hübsche Zusammenstellung von HERFS-STÖTTER, *Wollschädlinge und ihre moderne Bekämpfung*, verwiesen, herausgegeben von der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen 1957.

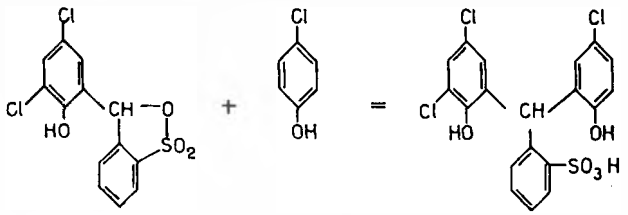
[9] H. HAGENBACH, *Helv. Chim. Acta 6* (1923) 134.

[10] DRP 535152, IG Farbenindustrie AG, Prioritätsdatum 31. Januar 1929; Engl. P. 330893.

[11] USP 1910488, IG Farbenindustrie AG, Prioritätsdatum 30. Januar 1929.

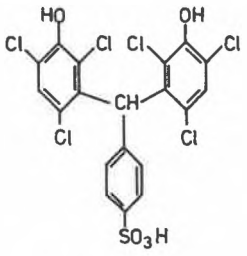
[12] DRP 541629, IG Farbenindustrie AG, Prioritätsdatum 9. Juli 1929.

[13] DRP 539182, IG Farbenindustrie AG, Prioritätsdatum 3. März 1929; USP 1948894, Eng. P. 333651, Franz. P. 39585, Zusatz zu Franz. P. 651646.

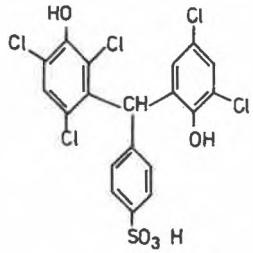


Formel 6

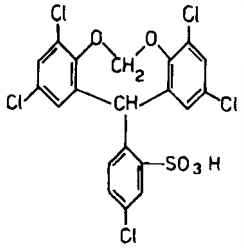
Mit zu den interessanten Präparaten gehört die Kondensation von 4-Chlor-2-sulfobenzaldehyd mit 2 Mol 3,4-Dichlorphenol. Symmetrische und unsymmetrische Kondensationsprodukte, dargestellt aus *o,o*-substituierten Phenolen, z.B. 2,4,6-Trichlorphenol und Benzaldehydsulfonsäure, sind von M. WEILER[14] beschrieben und beansprucht worden (Formel 7 und 8).



Formel 7



Formel 8



Formel 9

Verätherung der phenolischen Hydroxylgruppen nach TH. HERMANN, R. SEYDEL und W. RETTER[15] führt zu lichtechteren Präparaten, dagegen ist die mottenschützende Wirkung nicht durchwegs besser.

Beispielsweise ist die 3,3′-5,5′-4″-Pentachlor-2,2′-dimethoxytriphenylmethan-2″-sulfonsäure weniger wirksam als das unmethylierte Präparat, während die entsprechend gebaute Diäthyläther-Verbindung stärker wirkt. Noch stärker soll der analoge Di-butyläther wirksam sein, während die höheren Alkyläther wieder in ihrer Wirkung stark abfallen; der Dibenzyläther ist unwirksam, ebenso die Acylierungsprodukte.

Unter der Bezeichnung Eulan FL[15a] hat der Methylenäther (Formel 9) praktische Verwendung gefunden.

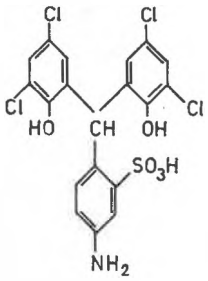
[14] USP 1971436, IG Farbenindustrie AG, Prioritätsdatum 7. März 1931; DRP 548822, Engl. P. 383493, Franz. P. 732732.

[15] USP 2053610, IG Farbenindustrie AG, Prioritätsdatum 23. Juli 1932; Engl. P. 422923, DRP 595106, Franz. P. 758192, Schweiz. P. 172272, Öst. P. 138397. DRP 604980, IG Farbenindustrie AG, Prioritätsdatum 19. August 1932.

[15a] DP 877764, Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Prioritätsdatum 31. Mai 1951, Erfinder W. RETTER.

Durch diese geeignete Schließung der Hydroxylgruppen konnte eine gute Lichtechtheit auch nach einer alkalischen Wäsche erreicht werden, eine Eigenschaft, die dem Eulan CN und Eulan N deutlich abgeht. Eine anwendungstechnisch noch verbesserte Form des Eulan FL erfolgte unter der Marke Eulan FLE, welche wahrscheinlich einen Zusatz von 2,2′-Di-*n*-butoxy-3,5-3′,5′-4″-Pentachlortriphenylmethan-2″-sulfonsäure[16] enthält. Eulan FLE gibt bei 2prozentiger Ausfärbung einen einwandfreien Schutz gegen alle keratinfressenden Insektenlarven und ist licht-, wasch- und walkecht.

VOGT[17] berichtet uns 1945 aus bisher unveröffentlichten Arbeiten der IG-Farben-Laboratorien über die Kondensation von *p*-Aminobenzaldehyd-*o*-sulfonsäure mit 2 Mol 2,4-Dichlorphenol zu einem «Amino-Eulan» bezeichneten Kondensationsprodukt der Formel 9a. Dieses

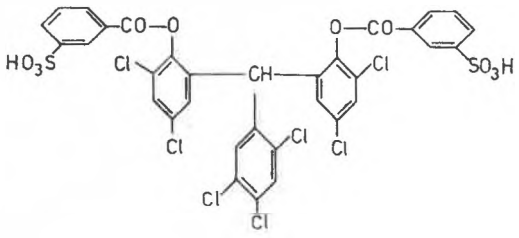


Formel 9a

Produkt gleicht überraschenderweise in seiner Mottenschutzwirkung dem Eulan Neu.

Durch Diazotieren und Umsetzung mit Cyankupfer wurde das «Amino-Eulan» in das «*p*-Cyan-Eulan» übergeführt, welches sich bei etwa 5prozentiger Färbung als waschecht wirksam erwies. Durch Acylierung des «Amino-Eulans» konnten verschiedene Acylierungsprodukte erhalten werden.

Bei der Kondensation von Benzoesäure-*m*-sulfochlorid mit 2,2′-Dioxy-3,3′-5,5′-2″,4″,5″-heptachlortriphenylmethan in wasserfreiem Pyridin erhielt H. SCHÜSSLER[18] den Bis-disulfobenzoesäureester der Formel 10.



Formel 10

Dieser Wirkstoff ist unter der Bezeichnung Eulan SN bekanntgeworden und erreicht praktisch die Wirkung des Eulans CN. Wie letzteres zeichnet er sich außer der

[16] Engl. P. 422923, Franz. Pat. 758192, DBP 946102, Bayer AG, Prioritätsdatum 24. August 1954, Erfinder O. DRAPAL.

[17] *l. c.*

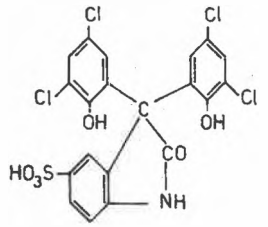
[18] DRP 705433, IG Farbenindustrie AG, Prioritätsdatum 29. April 1938. DRP 722122, IG Farbenindustrie AG, Prioritätsdatum 19. Oktober 1938. USP 2267756, General Aniline & Film Corporation.

guten Wasch- und Walkechtheit dadurch aus, daß er auch aus neutraler Flotte auf Wolle zieht. Die gute biologische Wirkung dieses Präparates, trotz der beiden Sulfonsäuregruppen im Molekül, ist recht überraschend und unerwartet.

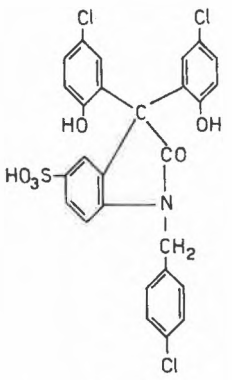
Wie in der Folge speziell von IG Farben gezeigt werden konnte, bewirkt die Acylierung mit Benzoesäuresulfochlorid in biologischer Hinsicht Vorteile vor der Sulfierung, welche eine bestehende biologische Wirkung meist stark vermindert. Ein dem Eulan SN entsprechender Schwefelsäure- bzw. Phosphorsäureester des 2,2′-Dioxy-3,3′-5,5′-2″,4″,5″-heptachlortriphenylmethans wurde durch H. Schüssler und W. Retter[19] beschrieben. Solche Präparate sind wohl alkaliecht, aber sehr säureempfindlich.

Als Abwandlungen dieser eigentlichen Triphenylmethanderivate erscheinen die Dioxy-polychlor-diphenyl-indolinon-sulfonsäuren, dargestellt durch P. Läuger und J. Bindler[20].

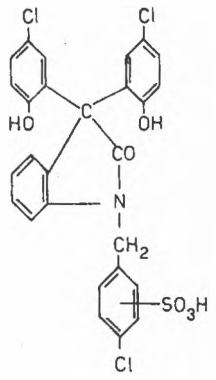
Durch Kondensation von Isatin-5-sulfonsäure mit 2 Mol Dichlorphenol wurde die 2,2′-dioxy-3,3′-5,5′-tetrachlordiphenyl-indolinon-5″-sulfonsäure (Formel 11) erhalten. Diese zeigt eine genügende Mottenschutzwirkung erst bei einer Konzentration von 4 bis 5 %. Ähnlich verhält sich das Kondensationsprodukt aus Isatin-5-sulfonsäure und 4-Amyl-2-chlorphenol oder 3-Methyl-4-chlorphenol, während andere Substitutionsprodukte schwächer wirken. Durch Verwendung von halogenierten N-Benzyl-isatin-5-sulfonsäuren, z. B. der N-(4′-Chlorbenzyl)-isatin-5-sulfonsäure, mit 2 Mol *p*-Chlorphenol erhielten H. Martin, O. Neracher und W. Stammbach[21] die stark wirksame Indolinonverbindung der Formel 12. Bei Verwendung des



Formel 11



Formel 12

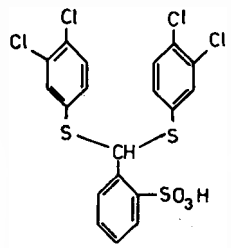


Formel 13

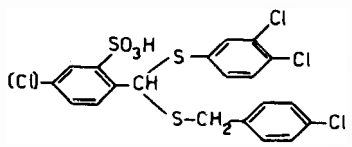
4-Chlorsulfobenzylisatins und 2 Mol *p*-Chlorphenol entsteht die isomere Verbindung der Formel 13. Während das Produkt der Formel 12 eine wasch- und walkechte Mottenschutzwirkung bei 2prozentiger Färbung aufweist, ist die Verbindung der Formel 13 viel weniger wirksam.

In einem amerikanischen Patent[22] beanspruchen R. Hirt und H. Martin[23] wasserlösliche Thioacetalsulfonsäuren als Mottenschutzmittel. Diese werden durch Kondensation von z. B. Benzaldehyd-*o*-sulfonsäuren mit 2 Mol Mercaptanen, z. B. 3,4-Dichlorthiophenol, hergestellt; dieses Benzaldehyd-*o*-sulfonsäure-bis-3,4-dichlorphenylmercaptal (Formel 14) zeichnet sich durch gute Mottenschutzwirkung aus.

Etwas geringere Wirkung zeigt ein Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd-*o*-sulfonsäure und 3,4-Dichlorbenzylmercaptan. Durch geeignetes Vorgehen z. B. Kondensation der Benzaldehyd-*o*-sulfonsäure und *p*-Chlorbenzylmercaptan in Eisessig erhält man das entsprechende Halbmercaptal, das sich mittels Eisessig-Salzsäuregas leicht mit einem weiteren Mol eines Mercaptans, z. B. 3,4-Dichlorthiophenol, zu einer unsymmetrisch gebauten Thioacetal-sulfonsäure (Formel 15) kondensieren läßt. Diese gemischten Acetale der aliphatisch-aromatischen Reihe zeichnen sich durch gute Lichtechtheiten wie auch durch sehr gute wasch- und walkechte Mottenschutzwirkung aus, doch sind sie säureempfindlich.

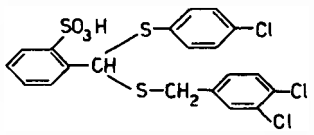


Formel 14



Formel 15

Das letzte Präparat entspricht in seiner Mottenschutzwirkung den Auswahlpräparaten der Triphenylmethanreihe. Auch in der Präparatengruppe der Thioacetalsulfonsäuren ist die Stellung der Sulfonsäuregruppe für die Mottenschutzwirkung des Gesamtmoleküls stark mitverantwortlich, Kondensationsprodukte aus Benzaldehyd-*m*-sulfonsäuren haben eine geringere Wirkung, und geringe Wirkung zeigen die Kondensationsprodukte aus Acetaldehyd-disulfonsäure wie auch aus Benzaldehyd-disulfonsäuren. Aber auch die Stellung der Halogensubstituenten ist nicht ohne Einfluß, und so sind die zwei folgenden isomeren Verbindungen der Formel 16



Formel 16

[19] DRP 699887, IG Farbenindustrie AG, Prioritätsdatum 16. Januar 1938. USP 2281624, General Aniline & Film Corporation.

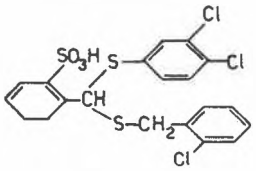
[20] DRP 641625, J. R. Geigy AG, Prioritätsdatum 3. September 1932; Engl. P. 424967, Schweiz. P. 165031, Franz. P. 759662, USP 2070351.

[21] USP 2232034, J. R. Geigy AG, Prioritätsdatum 14. Januar 1938; DRP 695691.

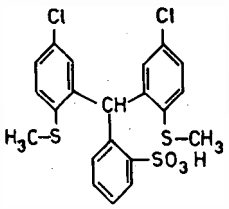
[22] USP 2223693, J. R. Geigy AG, Prioritätsdatum 25. November 1936.

[23] Für die in den Jahren 1934 bis 1939 erhaltenen Beratungen durch P. Läuger, damaligen Leiter der Forschungsabteilungen der Firma J. R. Geigy AG, wie auch für die großzügige Unterstützung durch die Firma selbst, sei hier vom Verfasser gedankt.

und 17 schwächer wirksam als das Präparat der Formel 15.



Formel 17



Formel 18

Inwieweit ein eventuell verschiedenes Ziehvermögen aus der sauren Flotte für das verschiedene biologische Verhalten dieser drei isomeren Verbindungen mitverantwortlich ist, wurde nicht abgeklärt.

Kondensationsprodukte aus Benzaldehyd-*o*-sulfonsäure und 2 Mol 4-Chlor-thiophenolmethyläther der Formel 18 sind wenig wirksam.

C. Ziehvermögen und biologische Wirkung

Offensichtlich stellt das Problem der Herstellung wirksamer, sulfonsäuregruppenhaltiger Mottenschutzmittel ein Teilproblem der Farbstoffchemie dar. Wie bereits P. LÄUGER[24] ausgeführt hat, werden allgemeingültige Kenntnisse des Farbstoffchemikers bei der Synthese dieser biologisch wirksamen farblosen Farbstoffe mit zu berücksichtigen sein. Die Farblosigkeit dieser Farbstoffe bringt aber gerade dem Synthetiker wie dem Koloristen bei der Beurteilung der auf Wolle gezogenen Präparate neue und ungewohnte Probleme.

Dem Biologen standen eine Fülle neuer Aufgaben bevor, so z.B. das Studium der verschiedenen Lebensweisen der in Frage kommenden keratinfressenden Insekten wie auch die künstliche Aufzucht der zum Zweck von Reihenuntersuchungen notwendig werdenden Insektenlarven, welche zu vielen Hunderttausenden im Laufe der Arbeiten benötigt wurden[25]. Die koloristische Beurteilung eines zur Diskussion gestellten Präparates bzw. des vom Koloristen beim Färbeprozeß neu hergestellten Komplexes Wolle/chemisches Präparat – denn nie steht hier der chemische Wirkstoff allein zur Diskussion – ist Gegenstand vieler Bearbeitungen gewesen und ist auch heute noch im Fluß[26, 27]. Wurde anfänglich dem Fraß der Mottenlarve fast ausschließlich Aufmerksamkeit und Bedeutung geschenkt, so hat sich dies in den letzten fünfzehn Jahren wesentlich geändert, und neben dem Mottenfraß bildet der Fraßschaden, hervorgerufen durch Teppichkäfer- und Pelzkäferlarven, den Gegenstand unseres Interesses.

Ziehvermögen und biologische Wirkung sind zwei verschiedene Vorgänge; Konstitutionsänderungen innerhalb eines gegebenen Moleküls vermögen sowohl den einen wie den anderen Vorgang zu begünstigen bzw. zu benachteiligen. Unterschiede im Ziehvermögen, auch nahe verwandter und ähnlich gebauter Verbindungen, bedingen in der zur Beurteilung kritischen Grenzkonzentration Unterschiede der Dosierung der zu beurteilenden Wirkstoffe, so daß ein Vergleich der Ergebnisse der Fraßprüfung bzw. der Toxizitätsbestimmung in Frage gestellt sein muß. Gleiche Einwaage der Präparate bedeutet nicht auch gleiche Dosierung der Wirkstoffe. Da man in der Praxis jedoch bei der Bestimmung der Fraßprüfung eines Präparates meistens auf eine vorgängige Bestimmung des Ziehvermögens verzichtet, d.h. Einwaage und Dosierung des Präparates «mutwillig» gleichsetzt, müssen bei einer vergleichenden biologischen Prüfung gewisse Unregelmäßigkeiten und Unsicherheiten in Kauf genommen werden. Sind die Unterschiede betreffend Ziehvermögen zweier oder mehrerer Verbindungen relativ klein, so scheinen die gewonnenen Erkenntnisse zwischen Wirkung und Konstitution noch recht sinnvoll und lassen sich auch auf konstitutionell verschiedene Wirkstoffgruppen mit Erfolg übertragen. Bestehen jedoch große Unterschiede im Ziehvermögen, so werden alle Verbindungen mit schlechtem Ziehvermögen aus den Betrachtungen herausfallen bzw. schlechte biologische Ergebnisse zeitigen müssen, ohne daß aber die Frage ihrer Wirksamkeit einer wirklichen Prüfung und Analyse unterzogen wurde. Ohne Ziehvermögen keine biologische Wirksamkeit.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Entwicklung unserer Betrachtung über die Beziehung zwischen Konstitution und Wirkung sulfongruppenhaltiger Mottenschutzmittel besteht darin, daß wir uns über die Art der Wirkung dieser Mittel nicht genügend im klaren sind. Die Voraussetzung zu strengen Vergleichen verschiedener Präparate wäre nur bei gleichem Wirkungsmechanismus gegeben. Solange wir uns jedoch über die Wirkung der Mottenschutzmittel im unklaren sind und den Dauerschutz der Präparate generell als Giftwirkung, d.h. als Fraßgifte, deuten[28], andererseits gewisse Wirkstoffgruppen auf eine vergällende und fraßabschreckende Wirkung der Präparate weisen[29], scheinen weitgehende Schlüsse etwas gewagt. Wie wir beobachtet haben, können unter sich nah verwandte Stoffe als Fraßgifte, andere als fraßabhaltende Wirkstoffe wirken, und die Fälle sind zahlreich, wo ein und dasselbe Präparat verschiedenen keratinfressenden Insekten gegenüber verschiedenes Verhalten zeigt. In gewissen Fällen mag eine kombinierte Wirkung vorliegen und in höheren Wirkstoffkonzentrationen eine fraßabschreckende Wirkung eintreten, während in niedigeren Konzentrationen dann eine Gift- und Fraßwirkung vorherrscht.

[24] *l. c.*

[25] R. GEIGY und R. ZINKERNAGEL, Beobachtungen beim Aufbau einer technischen Großzucht der Kleidermotte, *Mitt. Schweiz. entomolog. Ges. 18* (1940) Heft 4.

[26] R. ZINKERNAGEL, Mottenschutz heute, *Textil-Rundschau 1949*, Nr. 5–6.

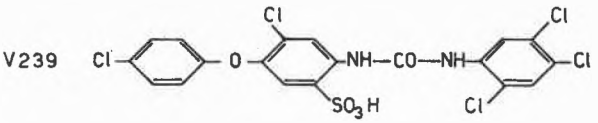
[27] O. WÄLCHLI, Die Prüfung der Mottenechtheit von wollenen Textilien, *Textil-Rundschau 1949*, Nr. 7.

[28] P. LÄUGER, *l. c.* R. LOTHMAR, *Melliand Textilber. 32* (1951) 68.

[29] O. STÖTTER, *l. c.* E. LAIBACH, *Melliand Textilber. 33* (1952) 324.

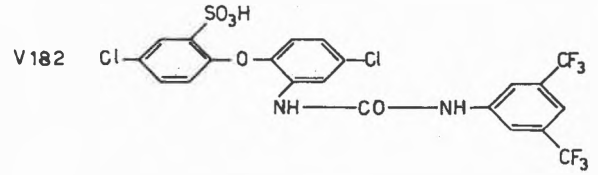
Die verschiedene spezifische Wirkungsweise verschiedener Präparate[30, 31] sei durch folgende Beispiele belegt:

a) Präparat V 239 der Formel:



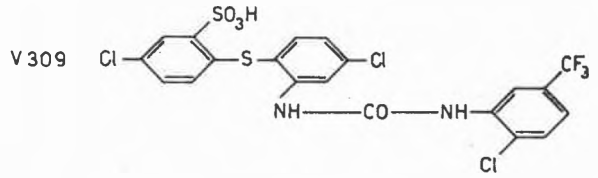
Bei 0,8prozentiger Ausfärbung sowohl im Original der Färbung wie nach ein- und viermaliger Wäsche sind alle angesetzten Versuchstiere, *Mottenlarven, Teppichkäferlarven und Pelzkäferlarven,* tot; die relativen Gewichtsverluste der mit Versuchstieren angesetzten Wollappen betragen nach der vierten Wäsche 2,3 %, 4,5 % und 6,3 % entsprechend den drei Versuchstiergruppen. Visuell ist ein sehr schwacher Rasurfraß festzuhalten. Die Wollappen sind als geschützt betrachtet. Das Präparat zeigt somit gegen alle drei Versuchstiergruppen bei 0,8 % eine sehr starke Toxizität[32] (Fraßgift).

b) Präparat V 182 der Formel



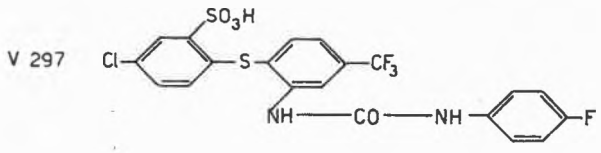
Bei 0,6prozentiger Ausfärbung sind sowohl im Original der Färbung, wie nach vier- und achtmaliger Wäsche, wie nach schwerer Walke alle angesetzten *Mottenlarven und Teppichkäferlarven* tot; die relativen Gewichtsverluste der mit Versuchstieren angesetzten Wollappen betragen nach der achten Wäsche 3,3 % und 8,8 %. Die Wollappen sind als geschützt zu betrachten. Die angesetzten Pelzkäferlarven sind nur zu etwa 50 % der Tiere eingegangen; schwacher Rasurfraß ist bei allen drei Versuchsserien festgehalten. Die Lappen sind auch gegen Pelzkäfer als geschützt zu betrachten. Das Präparat zeigt somit gegen Motten- und Teppichkäferlarven eine sehr starke Toxizität[33].

c) Präparat V 309 der Formel



Bei 0,8prozentiger Ausfärbung sind sowohl im Original als nach ein- bzw. viermaliger Wäsche fast alle angesetzten *Motten- und Pelzkäferlarven* tot; die relativen Gewichtsverluste der Wollappen betragen 0,8 % bzw. 3,2 %. Dagegen sind von 120 angesetzten Teppichkäferlarven 61 überlebend; der relative Gewichtsverlust der Lappen beträgt 1,2 %. In allen drei Versuchsserien ist ein sehr schwacher Rasurfraß festzuhalten; die Lappen sind geschützt. Zum Unterschied von Versuch b) zeigt dieser Versuch eine ausgesprochene Toxizität gegen Motten- und Pelzkäferlarven[34].

d) Präparat V 297 der Formel



Bei 0,8prozentiger Ausfärbung sind allein alle *Mottenlarven* tot; der relative Gewichtsverlust nach der viermaligen Wäsche beträgt 3,1 %, während alle *Teppichkäferlarven lebend* sind. Der relative Gewichtsverlust beträgt in dieser Serie 8,4 %. In allen Versuchsserien ist ein sehr schwacher Rasurfraß festzuhalten; die Lappen sind als geschützt zu betrachten. Das Präparat zeigt somit gegen Mottenlarven eine starke Toxizität[35] (Fraßgift), während es gegen Teppichkäferlarven ein anderes Verhalten (fraßabschreckend) zeigt.

Sicher ist dieses verschiedene Verhalten der Versuchstiere auch von praktischer Bedeutung. Vom Standpunkt des Verbrauchers scheint uns eine starke Toxizität bzw. Fraßgiftwirkung das gegebene zu sein, denn diese Wirkung bedeutet den sicheren Tod der jungen und fressenden Larven; fraßabschreckende Wirkung bedeutet wohl auch einen Schutz der mit einem solchen Präparat behandelten Ware, aber die Larven wandern in Praxis unter diesen für sie unliebsamen Bedingungen eher auf daneben liegende, eventuell unbehandelte Wollartikel ab und holen auf der fetten Wiese nach, was auf der kargen Heide nicht möglich war.

Trotz all der geschilderten Schwierigkeiten und Unebenheiten, wie ungenaue Dosierung, unsicherer und uneinheitlicher Wirkungsmechanismus, lassen sich aus den bisherigen Vergleichen gewisse dominierende Merkmale und Erfahrungen herausschälen, die es bei nicht allzugroßer Zielstrebigkeit erlauben, bessere und auch aktivere Präparate zu finden. Fußend auf den Erfahrungen der Farbstoffsynthese wie auch bezugnehmend auf die bisherigen Erfahrungen bei der Herstellung wirksamer auf Wolle ziehender Mottenschutzmittel wird man danach trachten müssen, weitere farblose aromatische Systeme mit mindestens zwei aromatischen, womöglich aber drei aromatischen Kernen mit einer Sulfonsäuregruppe in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Solche aromatische Systeme, die sich leicht aus billigen und abwandlungsfähigen Zwischenprodukten der Farbstoffindustrie herstellen lassen, bieten als latente Mottenschutzmittel die Gewähr, bei genügender Variation der möglichen Substituenten, in potentiell wirksame, d. h. aktive Schutzmittel überzugehen.

So gesehen, scheint jedes farblose aromatische Farbstoffzwischenprodukt als solches, oder nach gewissen Abwandlungen, geeignet, Ausgangspunkt einer wert-

[30] Die vorliegende Bearbeitung war nur auf Grund eines Entgegenkommens von Herrn Professor A. ENGELER möglich, und ihm wie Herrn Dr. O. WÄLCHLI von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt in St. Gallen, der in unermüdlicher Kleinarbeit das wesentliche Untersuchungsmaterial zusammengetragen hat, gebührt mein Dank. Ohne dieses Entgegenkommen und der Bereitschaft zu einer langjährigen Zusammenarbeit wäre diese Untersuchung wie auch deren Ergebnis nicht möglich geworden. – Auch Herrn C. KOEBEL, der mich bei der Synthese der Wirkstoffe tatkräftig unterstützte, sei hier bestens gedankt.

[31] Prüfungsvorschrift: SVMP (Schweiz. Verband für die Materialprüfungen der Technik); Normblatt SNV 95901 (1949), 95902 (1952), 195910 (1952).

[32] O. WÄLCHLI, Bericht der Empa vom 10. Mai 1957; Auftrag Nr. 1038 Z/2.

[33] O. Wälchli, Bericht der Empa vom 25. Juli 1955; Auftrag Nr. 1037 C.

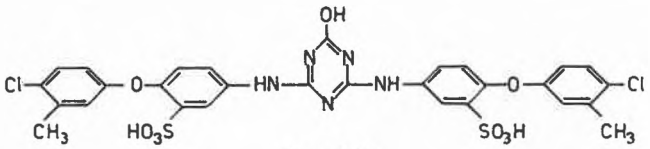
[34] O. WÄLCHLI, Bericht der Empa vom 17. Mai 1957; Auftrag Nr. 1038 Z/3.

[35] O. WÄLCHLI, Bericht der Empa vom 18. März 1957; Auftrag Nr. 1038 Y.

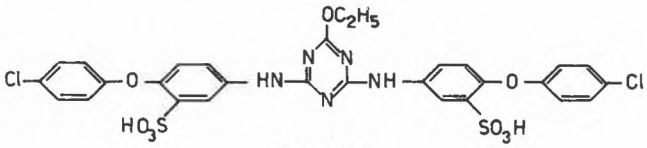
vollen Arbeit zu werden, und es bedeutete sicherlich eine glückliche Entwicklung, als der Verfasser auf gewisse Aminodiphenyläther bzw. deren Sulfonsäuren, die sich in großer Variation und billig herstellen lassen, zurückgriff[36] und diese mit seinen Mitarbeitern weiter entwickelte.

D. Derivate des Aminodiphenyläthers

Bereits die Kondensation einfacher Aminodiphenyläthersulfonsäuren mit Cyanurchlorid führten H. MARTIN und H. ZAESLIN[37] zu bei 2prozentiger Ausfärbung wirksamen Verbindungen. Als Beispiele seien die Präparate der Formel 19, 20 und 21 angeführt:

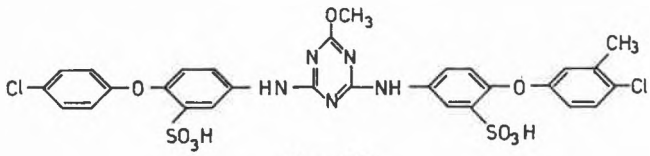


Formel 19



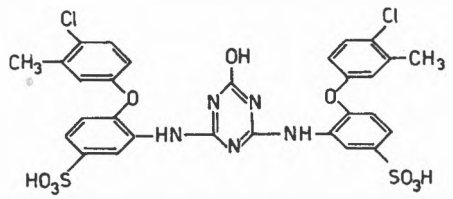
Formel 20

wobei speziell unsymmetrisch gebaute Präparate Vorzüge aufwiesen:



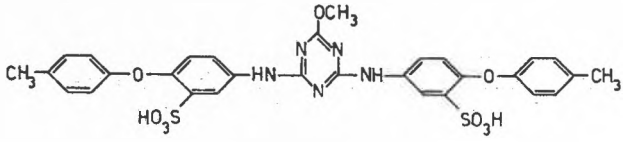
Formel 21

Bereits hier zeigte sich wiederum die überragende Bedeutung der Stellung der einzelnen Substituenten zueinander; isomere Präparate, hervorgegangen durch Tausch der Amino- und Sulfogruppe in Formel 19, stellen wenig wirksame Präparate dar (Formel 22):

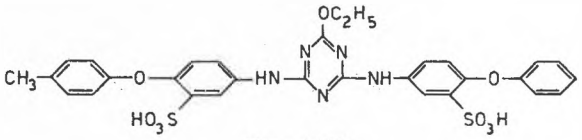


Formel 22

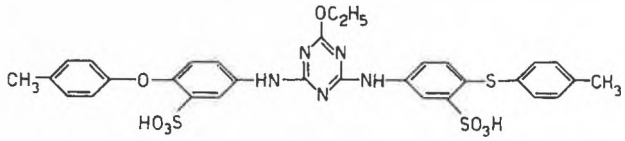
Bei richtiger Wahl und Stellung der Substituenten lassen sich auch halogenfreie Präparate gewinnen, die den besten Präparaten dieser Wirkstoffgruppe nur wenig nachstehen[38]. Als Beispiele seien hier die Präparate der Formel 23a bis c erwähnt:



Formel 23a

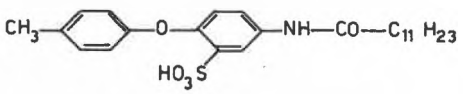


Formel 23b

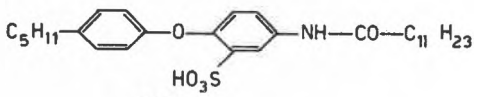


Formel 23c

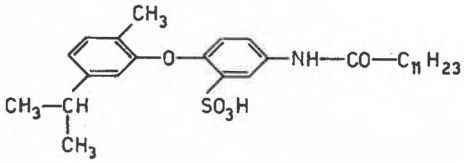
Weitere halogenfreie einfach gebaute Präparate, welche ebenfalls in 2prozentiger Ausfärbung einen wasch- und walkechten Mottenschutzeffekt ergeben, seien unter Formel 24 bis 26 erwähnt[39].



Formel 24

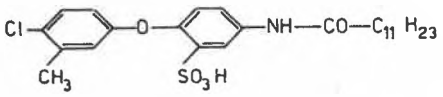


Formel 25



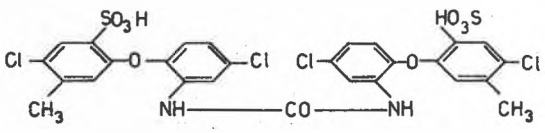
Formel 26

Noch aktivere Präparate dieser Wirkstoffgruppe seien z. B. durch Formel 27 belegt[40]. Dieses Präparat besitzt bereits bei 1,5prozentiger Färbung eine wasch- und walkechte Mottenschutzwirkung.



Formel 27

Verdoppelung des Moleküls, d. h. der Aminodiphenyläthersulfonsäuren, diesmal hervorgerufen durch Phosgenierung z. B. in wäßriger Lösung in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, führt zu den symmetrisch gebauten Bis-Diphenyläther-harnstoff-di-sulfonsäuren (Formel 28). Diese Präparate erweisen sich weniger wirksam als die gleichsinnig gebauten Derivate des Cyanurchlorids und sind erst oberhalb 5% wirksam.



Formel 28

[36] Dies erfolgte auf Grund einer Aussprache mit A. CONZETTI der Firma J. R. Geigy AG.

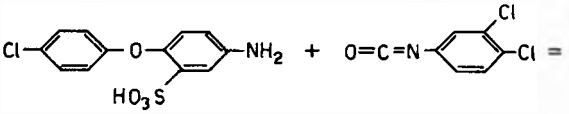
[37] USP 2267871, J. R. Geigy AG, Prioritätsdatum 13. Januar 1937.

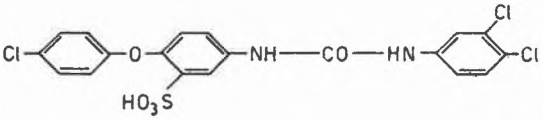
[38] USP 2288971, J. R. Geigy AG, Prioritätsdatum 17. Mai 1937, Erfinder H. MARTIN und H. ZAESLIN.

[39] USP 2309969, J. R. Geigy AG, Prioritätsdatum 16. Mai 1939, Erfinder H. MARTIN und H. ZAESLIN.

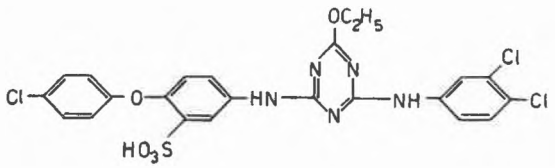
[40] USP 2328159, J. R. Geigy AG, Prioritätsdatum 24. Dezember 1938, Erfinder H. MARTIN, H. ZAESLIN, R. HIRT und A. STAUB.

Desto größer war die Überraschung, als in den unsymmetrisch gebauten Diphenylätherharnstoffmonosulfonsäuren 10- bis 12mal aktivere Präparate gefunden wurden. Durch Kondensation von Aminodiphenyläthersulfonsäuren mit verschiedensten Isocyanaten bzw. Chlorkohlensäureamiden wurden von H. MARTIN, H. ZAESLIN, R. HIRT, C. GLATTHAAR und A. STAUB[41,42,43] eine große Zahl von Harnstoffderivaten dargestellt, z.B.:



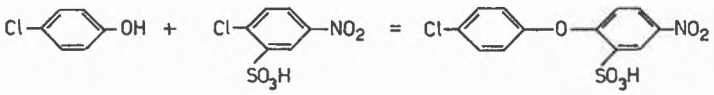


Interessanterweise zeigen die entsprechenden unsymmetrischen Derivate aus Cyanurchlorid keine gesteigerten Wirkungen (Formel 29)



Formel 29

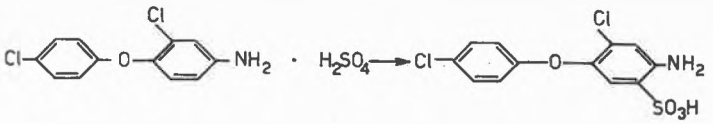
Die zu diesen Umsetzungen notwendigen Aminodiphenyläthersulfonsäuren wurden entweder durch Kondensation von Phenolen mit *p*-Nitrochlorbenzolsulfonsäure bzw. *o*-Chlornitrobenzolsulfonsäure und nachfolgender Reduktion mit Eisen gewonnen:



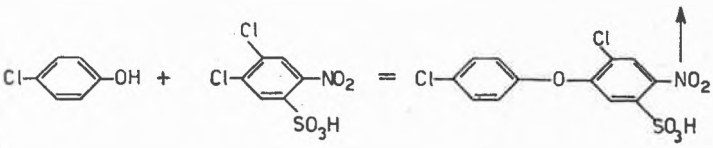
Interessante Typen dieser Aminodiphenyläthersulfonsäuren wurden auch durch Nachsulfonierung der unsulfierten Aminodiphenyläther hergestellt, wobei durch R. HIRT[44] die 2-Amino-4,4′-dichlor-1,1′-diphenyläther-2′-sulfonsäure gewonnen wurde:

Nach dem Bachverfahren wurden von C. KOEBEL[45] zahlreiche weitere Aminodiphenyläthersulfonsäuren gewonnen, z.B.:

[41] USP 2311062, J.R. GEIGY AG, Prioritätsdatum 16. Juni 1938.
[42] USP 2715643; Variapat AG, Prioritätsdatum 26. Dezember 1950; Erfinder H. MARTIN.
[43] USP 2649476; Variapat AG; Prioritätsdatum 29. April 1950; Erfinder H. MARTIN.
[44] J.R. Geigy AG, Basel.
[45] Variapat AG, Basel.



Dieses wichtige Zwischenprodukt konnte aber auch durch Kondensation der *o*-Dichlornitrobenzolsulfonsäure mit *p*-Chlorphenol bei nachfolgender Reduktion hergestellt werden:



und lieferte in der Folge sehr wertvolle Harnstoffderivate. Als weitere wertvolle Zwischenprodukte der Farbstoffchemie wurden aromatische Trifluormethylderivate, wie Trifluormethylanilin, halogensubstituierte Trifluormethylaniline, bis-Trifluormethylaniline, trifluormethylgruppenhaltige Aminodiphenyläther[46], zur Synthese von Harnstoffpräparaten verwendet. Solche trifluormethylgruppenhaltige Farbstoffe haben in letzter Zeit bedeutendes Interesse erlangt, und bereits 1939 wurden über 100 Tonnen fluorhaltige Naphtolbasen bei IG Farben produziert.

Bei der hier folgenden Analyse über Wirkung und Konstitution innerhalb dieser Harnstoffgruppe werden wir vorerst zwei Grundtypen von Kondensationsprodukten zur Diskussion stellen können, das sind erstens die Harnstoffderivate der *o*-Amino-phenolätherreihe und zweitens diejenige der *p*-Aminodiphenylätherreihe. Wie wir sehen werden, lassen sich in beiden Serien praktisch fast gleichwertige Präparate gewinnen. Vorerst seien speziell nur stellungsisomere Verbindungen in diesen Kreis der Untersuchung eingezogen; siehe Tab. 1 und 2.

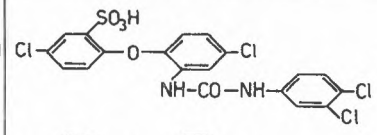
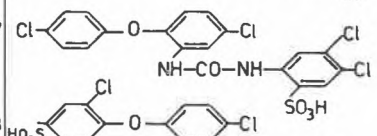
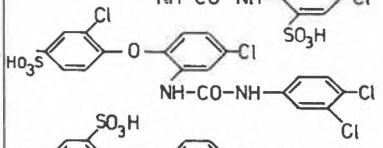
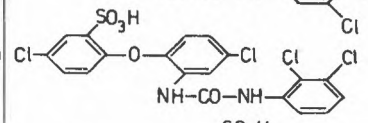
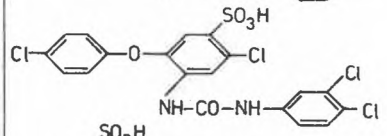
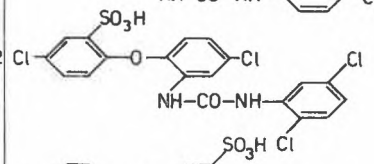
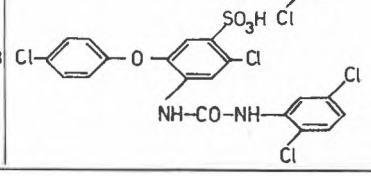
Bei Festhalten an einer Diphenylätherkonfiguration und alleiniger Variation eines Phenylharnstoffrestes ergeben sich in der Reihe der *o*-Aminophenolätherreihe folgende interessante Präparate der Tabelle 3.

Zeichenerklärung zu den folgenden Tabellen:

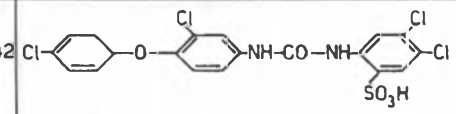
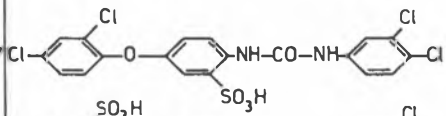
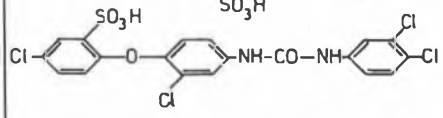
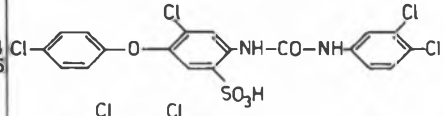
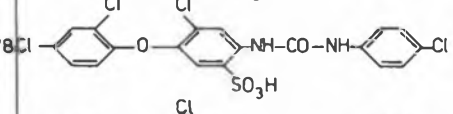
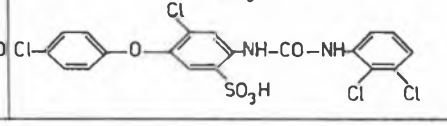
+ + + +	= sehr starke Wirkung; bei 0,2- bis 0,6prozentiger Färbung, nach achtmaliger Wäsche bzw. schwerer Walke geschützt
+ + +	= starke Wirkung; bei 0,6- bis 0,8prozentiger Färbung nach viermaliger Wäsche geschützt
+ +	= mittlere Wirkung; bei 0,6- bis 0,8prozentiger Färbung nach einmaliger Wäsche geschützt bzw. bei 1,0- bis 1,2prozentiger Färbung nach viermaliger Wäsche geschützt
+	= schwache Wirkung; bei 1,0- bis 1,2prozentiger Färbung nach einmaliger Wäsche geschützt
–	= sehr schwache Wirkung; bei 1- bis 1,5prozentiger Färbung nur im Original geschützt
∅	= nicht geprüft
(+)	= unsichere Wirkung

[46] R. AEBERHARD, *Zur Kenntnis einiger in der Methylgruppe trifluorierter aromatischer Basen*, Diss. Zürich 1939.

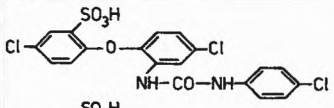
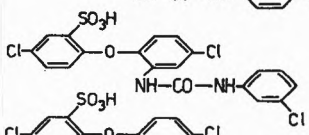
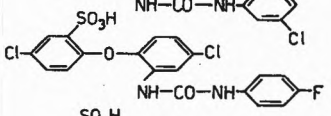
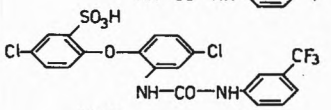
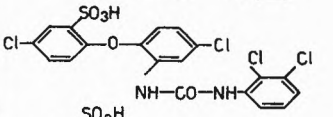
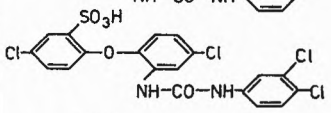
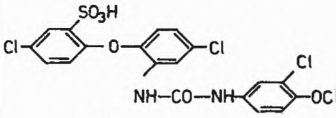
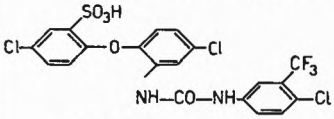
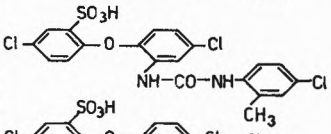
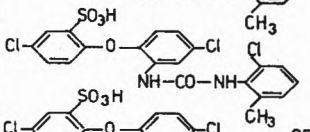
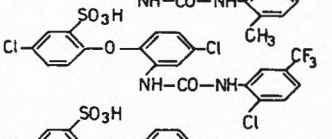
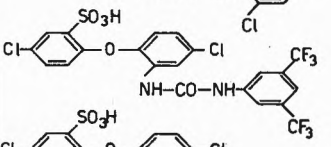
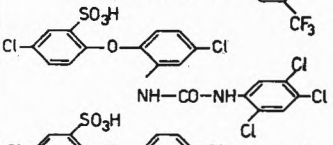
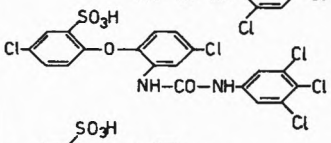
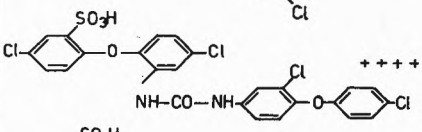
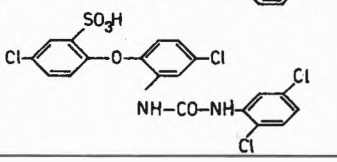
Tab. 1. Derivate des o-Aminophenols

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 1		+++ (+)	++++	+++ (+) [1]
V 37		++	+++	+++
V 73		—	++	ø
V 99		+++	+	++
V 107		—	—	ø
V 112		+++	++++	+++
V 113		—	—	ø

Tab. 2. Derivate des p-Aminophenols

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 42		++	+++	+++
V 127		+	++	ø
V 91		–	+	ø
V 54 65		+++	+++ (+)	+++
V 78		+++	++	ø
V 100		++	+++ (+)	ø

Tab. 3

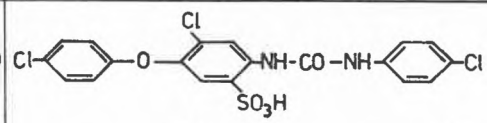
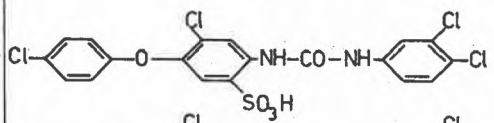
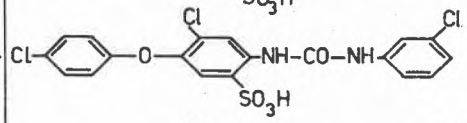
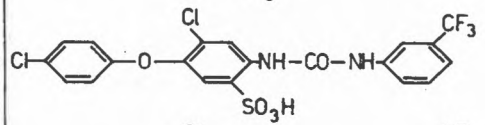
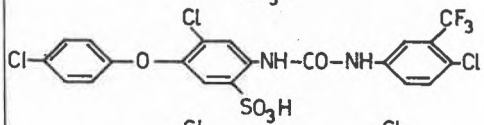
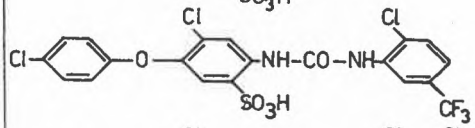
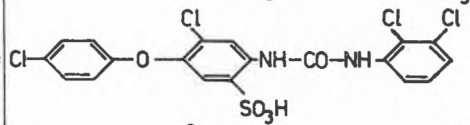
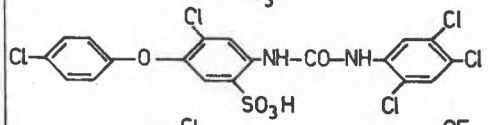
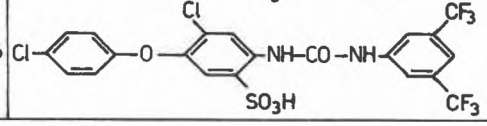
No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 4		++ (+)	++(+)	ø
V 118		(+)	++	ø
V305		+	++	ø
V 5		+++	++++	+++
V 99		+++	+	++
V 1		+++ (+)	++++	+++
V235		++	++	ø
V 14		++++	++++	+++
V177		++ (+)	++	+++
V250		(+)	(+)	ø
V101		+++	++++	++++
V182		++++	++++	++++
V131		+++ (+)	+++ (+)	+++
--		+++ (+)	ø	ø
V 13		++++	++++	++++
V112		+++	++++	+++

Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich ist, führt die Monosubstitution des Phenylkerns zu mehr oder weniger aktiven Präparaten. Die Chlorsubstitution in Parastellung ist aktiver als die Fluorsubstitution in der gleichen Stellung; Meta-Chlorsubstitution ist dagegen wenig aktiv. Im Verhältnis dazu erscheint die *m*-Trifluormethylsubstitution außerordentlich stark und erreicht beinahe die Wirkung des Wirkstoffes von Mitin FF = V 1 aus dieser Serie. Unter den disubstituierten Derivaten erscheinen gewisse Substituenten in 3,4-Stellung besonders attraktiv, aber nicht ohne Ausnahmen.

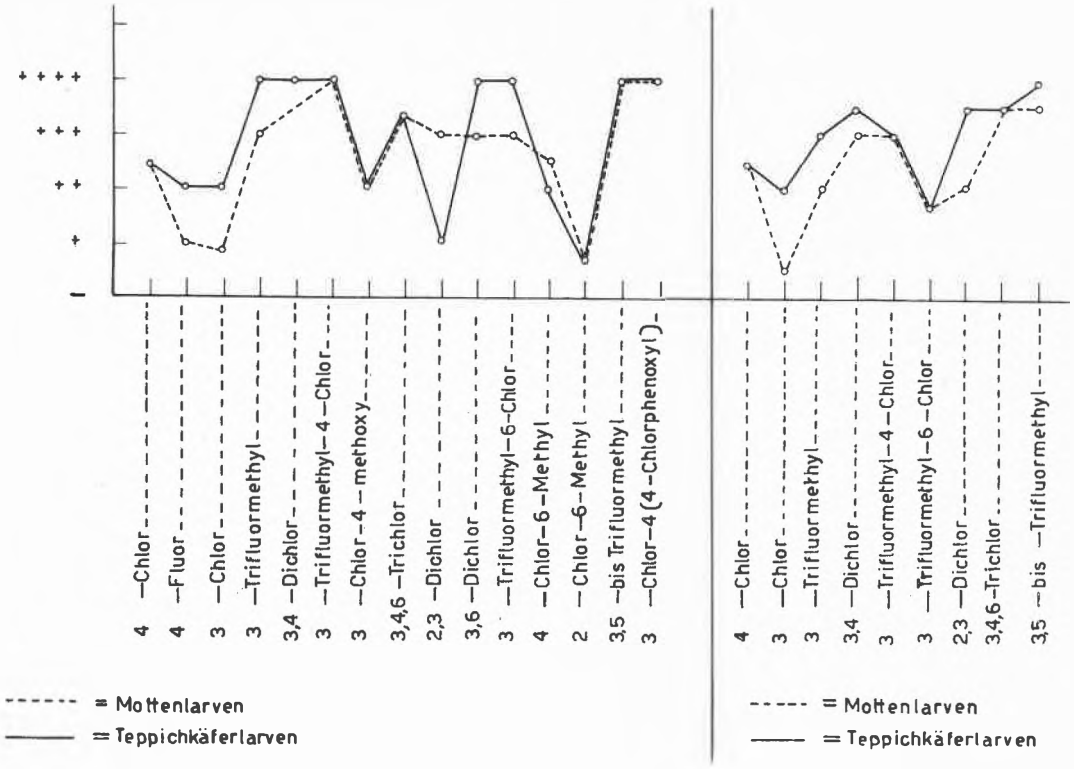
Im Vergleich zur 3,4-Dichlorsubstitution erscheint die 3-Trifluormethyl-4-chlorsubstitution leicht überlegen, die 3-Chlor-4-methoxysubstitution ist wenig wertvoll, die 3,4,6-Trichlorsubstitution führt nicht etwa zu einem stärkern Präparat, im Gegenteil. Bei einem Vergleich unter den verschiedenen Dichlorsubstituenten erweist sich die 3,4-Dichlorverbindung (V 1) als besonders interessant, 3,6-Dichlor ist nicht schlecht, am schwächsten unter den dargestellten Präparaten wirkt die 2,3-Substitution. Ein Vergleich zwischen der 3,6-Dichlorsubstitution und der 3-Trifluormethyl-6-chlor-Substitution geht zugunsten der letzteren aus, dessen Pelzkäferwirkung überlegen ist. Sehr gut ist die bis-3,5-Trifluormethylsubstitution, wie auch die Substitution durch den 3-Chlor-4-(4′-chlorphenoxy)-Substituenten. Nach Angaben von G. SCHETTY[47] läßt sich in dieser Serie das Chlor durch Brom ohne Wirkungseinbuße substituieren; allerdings wird dort nur von der Wirkung gegen Mottenlarven gesprochen.

Eine andere, ähnliche Ableitung erfolgt für die *p*-Aminophenoläther-Reihe in Tabelle 4; auch hier wird der Aminodiphenyläther konstant gehalten, während ein Phenylharnstoffrest verschiedenen Variationen unterzogen wird.

Tab. 4

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 90		++ (+)	++ (+)	ø
V 65		+++	+++ (+)	+++
V 274		(+)	++	ø
V 64		++	+++	+
V 70		+++	+++	+++
V 152		+	+	ø
V 100		++	+++ (+)	ø
V 239		+++ (+)	+++ (+)	+++ (+)
V 186		+++ (+)	++++	+++ (+)

[47] *l. c.*



Zu Tab. 3

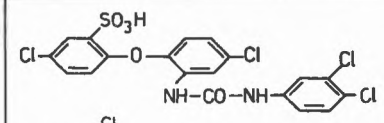
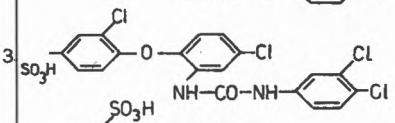
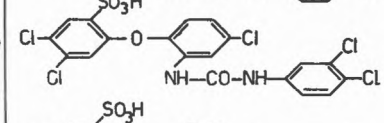
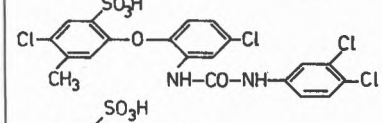
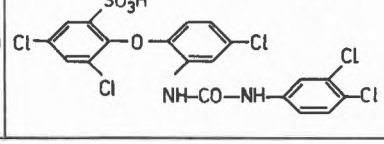
Zu Tab. 4

Auch in dieser Serie erscheint die Monochlorsubstitution in der Parastellung der entsprechenden Metasubstitution überlegen. Beiden überlegen ist auch hier die Meta-Trifluormethylgruppierung.

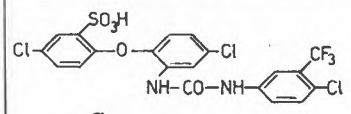
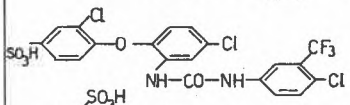
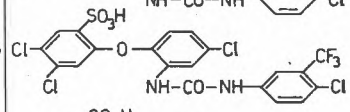
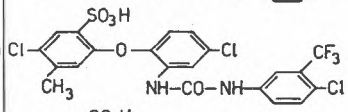
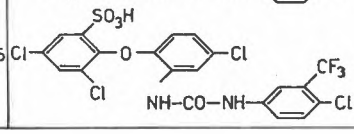
3,4-Dichlorsubstitution erweist sich als bevorzugte Substitutionsstellung. Sowohl 3,4-Dichlor- wie auch 3-Trifluormethyl-4-Chlor- wie 3,4,6-Trichlorsubstitution ergeben starke Derivate. Am aktivsten ist die bis -3,5-Trifluormethylgruppierung.

In den nächsten Tabellen 5 und 6 wird der Diphenylharnstoffrest konstant gehalten, während der Phenoxyrest verschiedenen Veränderungen unterworfen wird. Dabei handelt es sich ausschließlich um Derivate der *o*-Aminophenolätherreihe.

Tab. 5

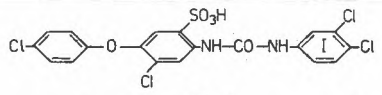
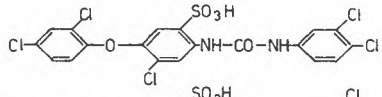
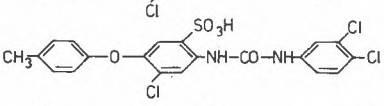
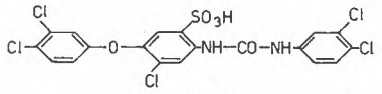
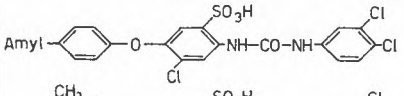
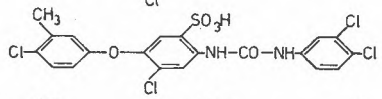
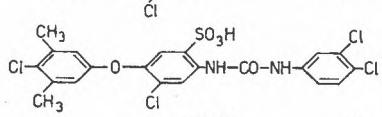
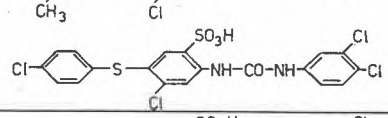
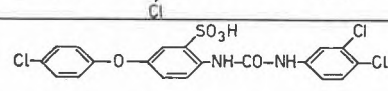
No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 1		+ + + (+)	+ + + +	+ + + (+)
V 73		–	+ +	ø
V135		+ + + +	+ + + +	+ + + +
V 141		+ + +	+ + +	+ + +
V149		(+)	(+)	ø

Tab. 6

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 14		++++	++++	+++
– –		ø	ø	ø
V 136		++++	++++	++++
V 140		+++ (+)	++++	+++ (+)
V 146		(+)	(+)	ø

Auch aus diesen beiden Aufstellungen ist ersichtlich, wie schon geringfügige Moleküländerungen, z. B. die zusätzliche Chlorsubstitution in 5- oder 6-Stellung, oder der Umtausch der Sulfogruppenstellung mit der Chlorstellung, den Mottenschutzeffekt der Präparate maßgeblich beeinflussen kann. In beiden Vergleichsserien geht die Entwicklung der insektiziden Wirkung mit Änderung der Konstitution der Präparate gleichsinnig vor sich. Die Wirkung der trifluormethylgruppenhaltigen Präparate erweist sich bei Vergleich von V 1 und V 14 wie von V 141 und V 140 als leicht vorteilhafter.

Tab. 7

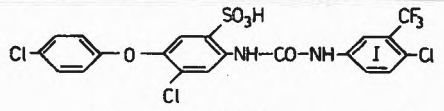
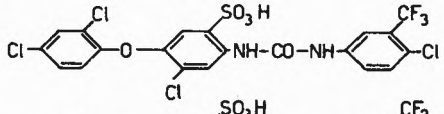
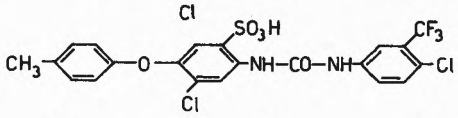
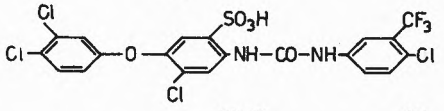
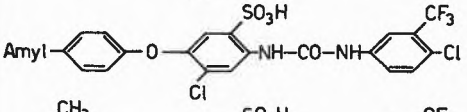
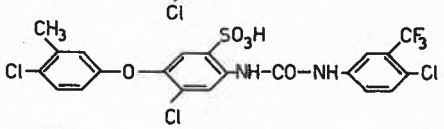
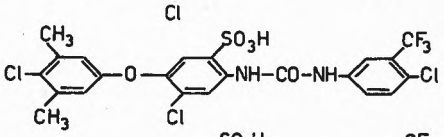
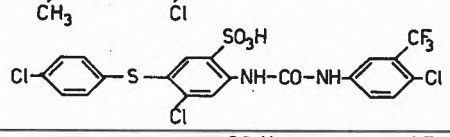
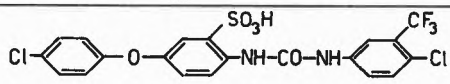
No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 65		+++	+++ (+)	+++
V 75		++++	++++	+++
V 72		+	+	ø
V 133		+	+	ø
V 79		+ +	+ +	ø
V 80		+++	++ (+)	ø
V 93		+ ++	+++	ø
V 360		++ (+)	+++	ø
V 124		+	++	ø

Die beiden nächsten Tabellen 7 und 8 geben weitere Abwandlungen des Phenoxyrestes bekannt, diesmal des sulfogruppenfreien, und zwar aus der Reihe des *p*-Aminophenoläthers. Da die Konstitutionsänderungen in beiden Tabellen in gleicher Reihenfolge erfolgen, sind beide Aufstellungen direkt vergleichbar: Der Phenylharnstoff I ist wiederum nur in 3,4-Dichlor- bzw. 3-Trifluor-methyl-4-chlor-Stellung substituiert.

Der Einfluß der Substituenten bzw. deren Stellung macht sich in der Reihe dieser vergleichbaren Derivate der *p*-Aminophenoläther anders bemerkbar als in der *o*-Aminophenolätherreihe. Bereits die Einführung von Chlor in 6-Stellung des Diphenyläthersulfonsäureanteils (V 65) führt im Vergleich zum unchlorierten Präparat V 124 zu einem merklichen Wirkungsanstieg, der durch weitere Substitution durch Chlor in 6′-Stellung (V 75) noch erhöht wird. Ähnlich sind die Verhältnisse in Tabelle 8, wo durch Chlorsubstitution in 6,6′-Stellung (V 76) sowohl V 70 wie auch V 123 stark überflügelt werden.

Umgekehrt macht sich die Chlorsubstitution in 5′ sowohl bei Präparat V 133 wie auch bei V 119 ungünstig bemerkbar. Ersatz von Chlorsubstitution in 4′-Stellung durch Methyl bzw. Amyl (Präparat V 72, V 79 bzw. V 83) schwächt die Wirkung der Präparate. Durch Alkyl- und Chlorsubstitution des Phenoxyrestes werden Präparate mittlerer Wirkung erhalten. Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel im Diphenylätherrest bewirkt in beiden Reihen einen mehr oder weniger stark betonten Abfall der Wirkung.

Tab. 8

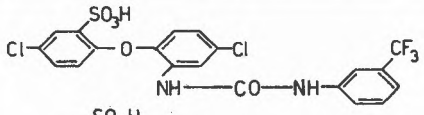
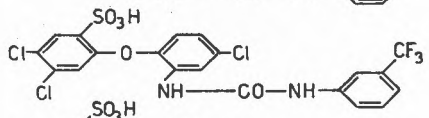
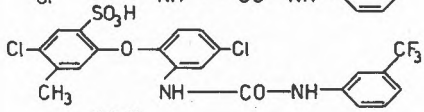
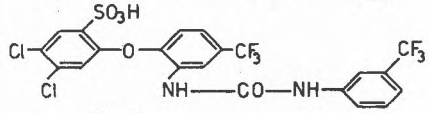
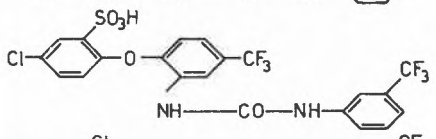
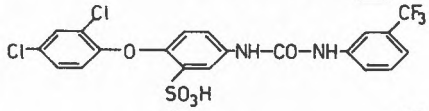
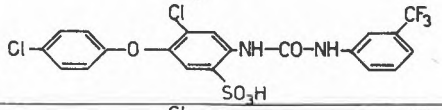
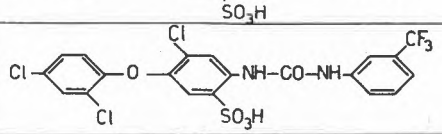
No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 70		+++	+++	+++
V 76		++++	++++	+++ (+)
– –		ø	ø	ø
V 119		(+)	(+)	ø
V 83		(+)	+	ø
V 82		++	++	ø
– –		ø	ø	ø
V 359		+++	+++	ø
V 123		+	+	ø

In der folgenden Tabelle 9 sind verschiedenste Aminodiphenyläther als Harnstoffkomponenten eingesetzt, während als zweite Komponente der 3-Trifluormethylanilinrest verwendet wurde.

Neben wenig stark wirksamen Präparaten (V 132 und V 64) finden wir ganz ausgezeichnet wirksame Harnstoffderivate.

Während im V 1 (Mitin-FF-Wirkstoff) vier kerngebundene Chloratome zur Erreichung einer guten Wirkung notwendig sind, läßt sich im V 5 mit nur zwei kerngebundenen Chloratomen ein fast ähnlich guter Mottenschutz erzielen. Im V 96 wurde der 4ständige Chlorsubstituent im Diphenylätherrest

Tab. 9

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 5		+++	++++	+++
V 134		++++	++++	++++
V 142		++	+++	ø
V 265		++++	++++	++++
V 96		++++	++++	++++
V 132		–	–	ø
V 64		++	+++	+
V 77		+++	+++	+++

durch die Trifluormethylgruppe ersetzt, wobei eine Wirkungssteigerung gegenüber Motten- und Pelzkäferlarven erreicht wurde, die über die Wirkung des V 1 hinausgeht. Chlorsubstitution in 5′-Stellung des Diphenyläthers (V 134, V 265) führt auch in diesem Fall zur bekannten Wirkungssteigerung, dagegen führt die 5′-Methylsubstitution zu einem starken Wirkungsabfall. Die Derivate des *o*-Aminophenoläthers erweisen sich in dieser Reihe wertvoller als diejenigen des *p*-Aminophenols.

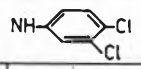
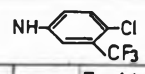
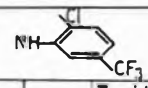
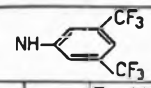
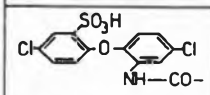
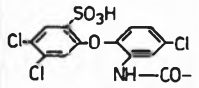
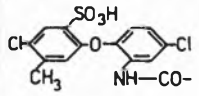
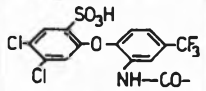
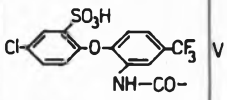
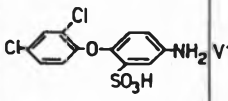
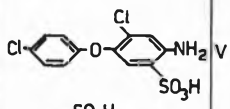
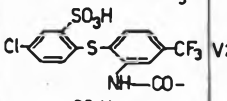
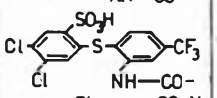
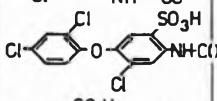
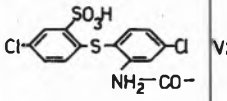
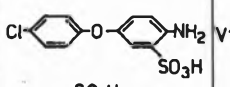
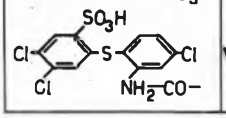
In Tabelle 10 werden neun verschiedene Aminodiphenyläthersulfonsäuren wie auch vier Aminodiphenylsulfidsulfonsäuren zur Harnstoffsynthese verwendet. Vier Anilinderivate, nämlich 3,4-Dichloranilin, 3-Trifluormethyl-4-chloranilin, 3-Trifluor-6-chloranilin und 3,5-bis-Trifluormethylanilin, werden je als Isocyanat-Komponenten eingesetzt. Die Resultate aus den biologischen Untersuchungsberichten werden vergleichend aufgeführt. Generell erweisen sich alle vier Anilinderivate als geeignete Komponenten.

Die aktivsten Präparate liefert fast durchwegs das 3,5-bis-Trifluormethylanilin. Bei den *p*-Aminophenolätherderivaten fallen speziell V 152 und V 156, beides Derivate des 3-Trifluormethyl-6-chloranilins, durch starke Mittelmäßigkeit auf. Aber nicht alle 3-Trifluormethyl-6-chloranilinderivate sind nur mittelmäßig wirksam, beispielsweise gehören V 101, V 138, V 311 und V 309 mit zu den aktivsten Präparaten. 4-Amino-4′,6′-dichlor-1,1′-diphenyläther-2-sulfonsäure ist dominierend und gibt durchwegs, sofern untersucht, ungünstigere Resultate. Die 3,4-Dichloranilin- und 3-Trifluormethyl-4-chloranilinharnstoffderivate scheinen durchschnittlich ungefähr gleichwertig. Wird im V 1 (Wirkstoff von Mitin FF) eines der Chloratome durch die Trifluormethylgruppe ersetzt (V 14, V 94), so entstehen ein wenig aktivere Präparate. Werden im V 1 zwei Halogenatome durch zwei Trifluormethylgruppen ersetzt (V 95 und V 182), so entstehen noch stärkere Harnstoffderivate.

Die folgende Aufstellung in Tabelle 11 zeigt zusammenfassend den Wirkungsanstieg und Wirkungsabfall der Präparate in Abhängigkeit von der Beschwerung des Mitin-Moleküls durch zusätzliche Substitutionen. In solchen homologen Reihen lassen sich die richtunggebenden Einflüsse der diversen Diphenylätherkomponenten in den Harnstoffmolekülen bestens verfolgen. Die Entwicklung geht in allen untersuchten Reihen parallel. Wohl ist es nicht gleichgültig, welches Anilinderivat als Isocyanat zur Harnstoffbildung eingesetzt wird, aber auch das biologisch aktivste unterliegt der dominierenden Wirkung des Diphenylätherrestes.

So erfährt auch die 3,5-bis-Trifluormethylanilinkomponente in Kombination mit der durchwegs ungünstigen 2-Amino-4,4′-6′-trichlor-1,1′-diphenyläther-2′-sulfonsäure als Harnstoff eine Dämpfung in der insektiziden Wirkung, und zwar sowohl ge-

Tab. 10

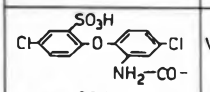
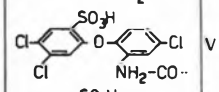
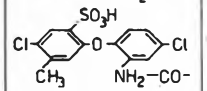
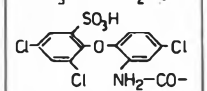
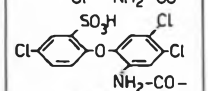
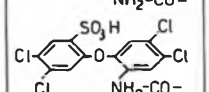
																
Diphenyläther	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer
	V 1	+++(+)	++++	+++(+)	V 14	++++	++++	+++	V101	+++	++++	++++	V182	++++	++++	++++
	V135	++++	++++	++++	V136	++++	++++	++++	V138	++++	++++	++++	V187	in Untersuchung		
	V141	+++	+++	+++	V140	+++(+)	++++	+++(+)	V 154	++(+)	+++(+)	+++	–	nicht hergestellt		
	V264	+++(+)	+++(+)	+++(+)	V257	+++(+)	++++	+++(+)	V266	+++	+++	+++	V259	in Untersuchung		
	V 94	++++	++++	++++	V 95	++++	++++	++++	–	nicht hergestellt			V188	++++	++++	+++(+)
	V128	–	–	–	V129	–	–	–	V155	nicht untersucht			V194	nicht untersucht		
	V 65	+++	+++(+)	+++	V 70	+++	+++	+++	V152	+(+)	+(+)	Ø	V186	+++(+)	++++	+++(+)
	V278	++++	++++	++++	V291	+++(+)	+++(+)	+++(+)	V311	++++	++++	+++	V281	+++	++++	++++
	V280	+++	+++	Ø	V290	+++	+++(+)	+++	V312	+++	+++	+++	V282	+++	++++	+++
	V75	++++	++++	+++	V 76	++++	++++	+++(+)	V156	++	+++	Ø	V191	in Untersuchung		
	V277	+++(+)	+++(+)	+++(+)	V289	+++	+++(+)	+++	V 309	++++	++++	++++	V 285	+++(+)	++++	+++(+)
	V124	+	++	Ø	V123	+	+	Ø	V151	nicht untersucht			V195	nicht untersucht		
	V279	nicht untersucht			V290	+++	+++(+)	+++	V310	++(+)	++(+)	Ø	V284	+++	+++	+++

genüber Mottenlarven wie auch Pelzkäferlarven; andere Anilinkomponenten, wie 3,4-Dichloranilin bzw. 3-Trifluormethyl-4-chloranilin, erweisen sich, in den entsprechenden Harnstoffen eingebaut, als noch ungünstiger. Das Maximum der Wirkung liegt, soweit untersucht, bei der 2-Amino-4,4′,5′-trichlor-1,1′-diphenyläther-2′-sulfonsäure-Reihe, und es ist erstaunlich, wie maximale und minimale biologische Wirkung innerhalb dieser vergleichbaren Körperklasse konstitutionell allein davon abhängig ist, ob ein Chloratom in 5′- oder 6′-Stellung dieser kompliziert gebauten Harnstoffderivate steht.

Tabelle 12 stellt die theoretisch möglichen sechs stellungsisomeren Dichlor-amino-diphenyläthersulfonsäuren des Mitins sowie einige Derivate davon dar. Leider können wir hier nur über die Wirkung von vier Isomeren berichten; zwei Isomere warten noch auf ihre Darstellung.

Keines der drei hergestellten Mitinisomere kommt an das Mitin heran, weder im Mottenschutz noch im Käferschutz. Wiederum geht die Entwicklung innerhalb der vergleichbaren Isomerengruppen gleichsinnig vor sich. Nur die dem Mitin zugrunde liegende Aminodiphenylätherdihalogensulfonsäure gibt interessante Präparate.

Tab. 11

Diphenyläther	NH-C6H3(Cl)-Cl				NH-C6H3(CF3)-Cl				NH-C6H3(CF3)-Cl				NH-C6H4(CF3)				NH-C6H3(CF3)-CF3			
	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer
	V 1	+++(+)	++++	+++	V 14	++++	++++	+++	V101	+++	++++	++++	V 5	+++	++++	+++	V182	++++	++++	++++
	V135	++++	++++	++++	V136	++++	++++	++++	V138	++++	++++	++++	V134	++++	++++	++++	V187	in Bearbeitung		
	V141	+++	+++	+++	V140	+++(+)	++++	++(+)	V154	++(+)	+++(+)	+++	V142	++	+++	ø	—			
	V149	–	++	ø	V146	–	++	ø	V153	–	++	ø	—				V189	+++	++++	+++
																				
									V372	in Bearbeitung			V371	in Bearbeitung						

Tab. 12

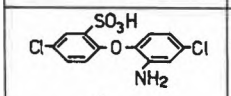
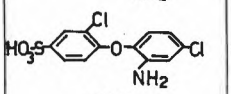
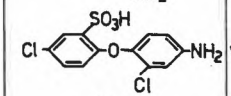
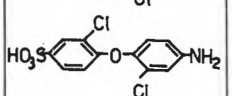
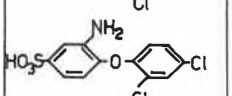
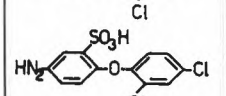
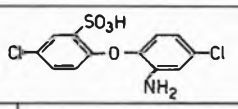
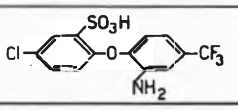
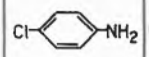
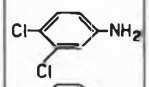
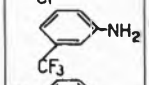
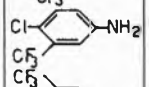
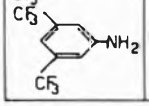
Diphenyläther	NH-C6H3(Cl)-Cl				NH-C6H3(CF3)-Cl				NH-C6H3(CF3)-CF				NH-C6H4(CF3)			
	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer	No.	Motten	Teppich-käfer	Pelz-käfer
	V 1	+++(+)	++++	+++	V 14	++++	++++	+++	V182	++++	++++	++++	V 5	+++	++++	+++
	V 73	–	++	ø												
	V 91	–	+	ø	V 92	–	+	ø								
																
					V245		—		V 247		—		V 242		—	
	V128	–	–	–	V 129	–	–	–	V 194		—		V 132	–	–	ø

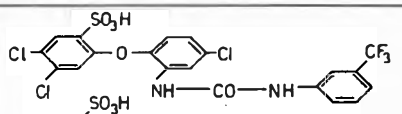
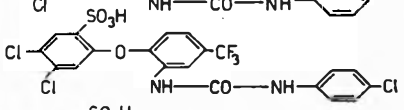
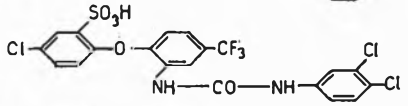
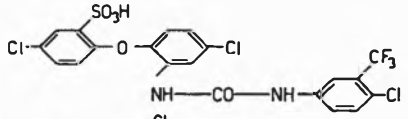
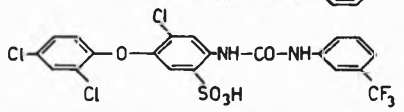
Tabelle 13 zeigt, daß eines der *p*-ständigen Chloratome im Diphenyläther des Mitinmoleküls ohne Wirkungseinbuße durch die Trifluormethylgruppe ersetzt werden kann; diese Erscheinung besitzt generelle Gültigkeit und wird durch verschiedene Beispiele belegt. In gewissen Fällen erfolgt sogar eine Erhöhung der insektiziden Wirkung.

In Tabelle 14 ist die Wirkung verschiedener isomerer Verbindungen festgehalten; diese leiten sich vom Mitin FF insofern ab, als alle diese Verbindungen drei kerngebundene Chloratome und an Stelle des vierten Chloratoms eine Trifluormethylgruppe im Diphenyläther-phenylharnstoffmolekül enthalten. Diese Präparate sind zweifellos sehr wirksam.

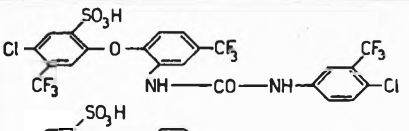
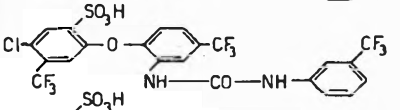
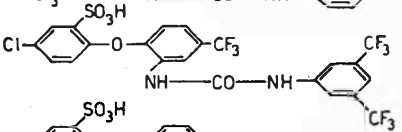
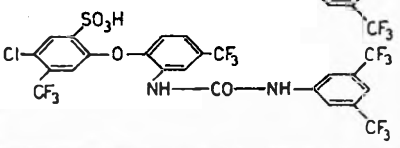
Tab. 13

								
	No.	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer	No.	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
	V 4	++(+)	++(+)	ø	V 97	+++	+++	+++
	V 1	+++(+)	++++	+++	V 94	++++	++++	++++
	V 5	+++	++++	+++	V 96	++++	++++	++++
	V 14	++++	++++	+++	V 95	++++	++++	++++
	V 182	++++	++++	++++	V188	++++	++++	+++(+)

Tab. 14

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 134		++++	++++	++++
V 267		+++ (+)	++++	+++ (+)
V 94		++++	++++	++++
V 14		++++	++++	+++
V 77		+++	+++	+++

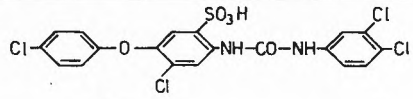
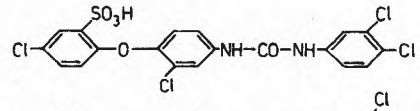
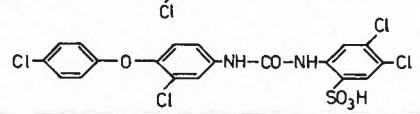
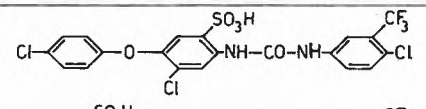
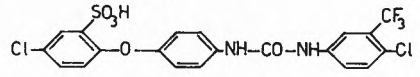
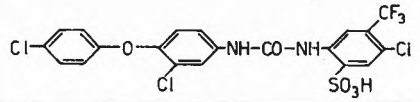
Tab. 15

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 261		+++ (+)	+++ (+)	+++
V 263		+++ (+)	+++ (+)	+++ (+)
V 188		++++	++++	+++ (+)
V 275		in Bearbeitung		

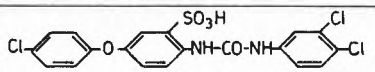
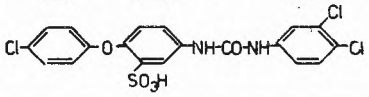
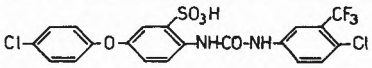
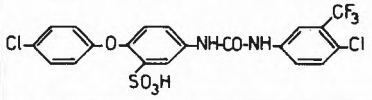
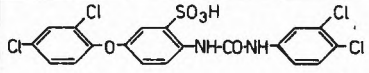
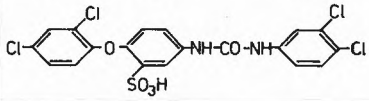
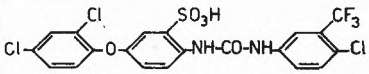
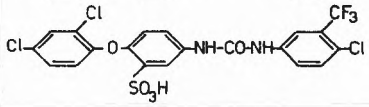
Durch Erhöhung der Zahl der Trifluormethylgruppen im Harnstoffmolekül läßt sich kaum eine Verstärkung der insektiziden Wirkung erreichen. Tabelle 15 zeigt tri- und tetratrifluormethylgruppenhaltige Präparate dieser Reihe.

Wie bereits das Studium der Triphenylmethansulfonsäuren bzw. der Thioacetalsulfonsäuren gezeigt hat, leistet die Stellung der Sulfonsäuregruppe einen gewichtigen Beitrag zur Wirkung dieser sulfonsäuregruppenhaltigen Mottenschutzmittel. Ein Vergleich innerhalb

Tab. 16

No	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 65		+++	+++ (+)	+++
V 91		–	+	ø
V 42		++	+++	+++
V 70		+++	++	+++
V 92		–	+	ø
V 41		+++	++++	++++

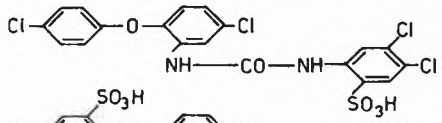
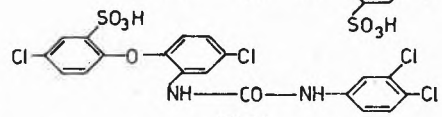
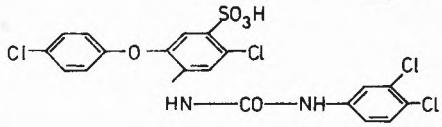
Tab. 17

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V124		+	++	ø
V 116		–	–	ø
V123		+	++	ø
V 117		–	–	ø
V 127		++	+++	ø
V128		–	–	–
V130		++	+++	ø
V 129		–	–	–

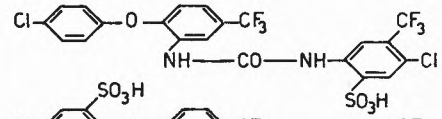
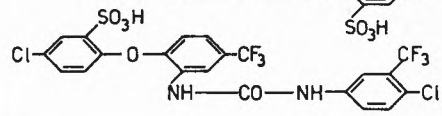
der vorliegenden Harnstoffsulfonsäuren ist recht aufschlußreich, wobei natürlich nur gleich gebaute Moleküle verglichen werden sollen. Inwieweit das bessere Ziehvermögen für die bessere biologische Wirksamkeit zweier zu vergleichender Verbindungen verantwortlich ist, wurde nicht abgeklärt.

Im folgenden werden je drei gleichsinnig gebaute Verbindungen in ihrer biologischen Wirksamkeit verglichen, wobei die Sulfonsäuregruppe jedesmal ihre Stellung von einem Phenylkern zu einem anderen Phenylkern wechselt (Tabelle 16). In dieser Serie von *p*-Aminophenolätherderivaten werden die besten biologischen Wirkun-

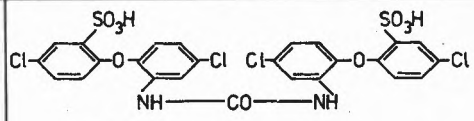
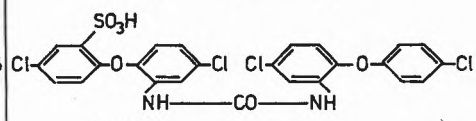
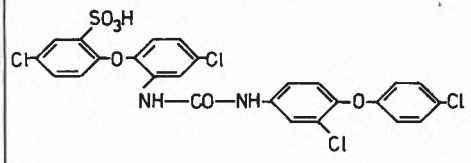
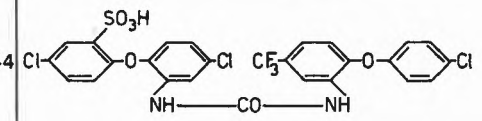
Tab. 18

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 37		++	+++	+++
V 1		+++ (+)	++++	+++
V107		–	–	ø

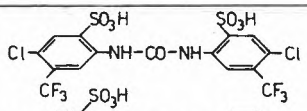
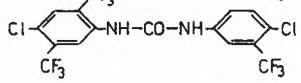
Tab. 19

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 45		+++	+++	ø
V 95		++++	++++	++++

Tab. 20a

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 9		–	–	–
V 6		+++ (+)	+++ (+)	+++
V 13		++++	++++	++++
V 44		+++ (+)	+++ +	ø

Tab. 20b

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 43		-	-	-
V 39		+++	++++	+++

gen erreicht, wenn sich die Sulfonsäuregruppe in Orthostellung zur Aminogruppe bzw. zur Harnstoffgruppe befindet. Substitution in dem Phenoxyrest (V 91 und V 92) führt zur Schwächung der Wirkung.

In Tabelle 17 erfolgt wiederum die Gegenüberstellung von *p*-Aminophenoläther-harnstoffsulfonsäuren, wobei aber die Sulfonsäuregruppe abwechselnd eine der zwei theoretisch möglichen Stellungen im *p*-Aminophenolkern des Moleküls einnimmt. Auch in diesem Fall gibt der Harnstoff mit Sulfogruppensubstitution in Orthostellung zur Harnstoffgruppe bzw. zur Aminogruppe die besseren biologischen Ergebnisse.

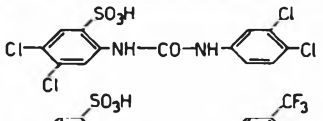
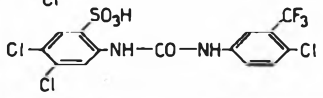
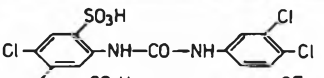
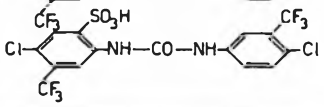
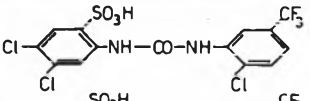
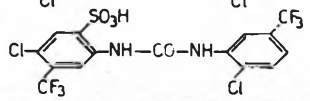
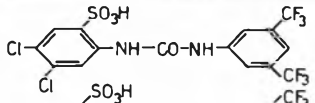
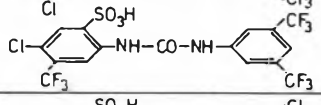
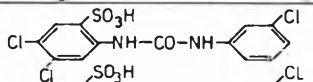
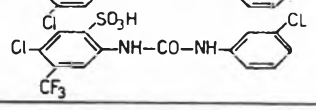
Anders liegen die Verhältnisse in der *o*-Aminophenoläther-harnstoffreihe. Wiederum sei an einem Beispiel dargelegt, in welcher Weise sich der Einfluß der Stellung der Sulfogruppe im biologischen Versuch auswirkt, je nachdem die Sulfogruppe einen der drei möglichen Phenylkerne besetzt hat. Das Maximum der Wirkung liegt hier umgekehrt bei der Phenoxysulfonsäure (V 1), während V 107 stark in der Wirkung abfällt (Tabelle 18). Ein anderes Beispiel dieser Art liefert Tabelle 19.

Ein Vergleich zwischen den Monosulfonsäuren und Disulfonsäuren zeigt die starke Überlegenheit der Harnstoffmonosulfonsäuren (Tabelle 20a/b).

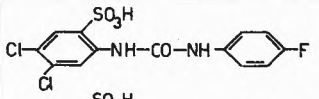
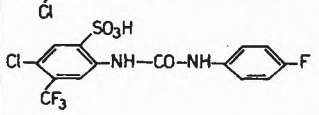
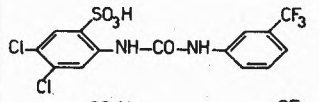
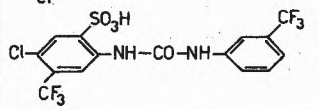
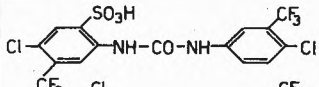
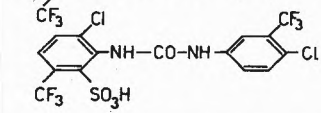
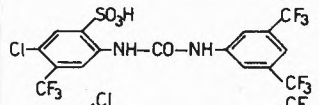
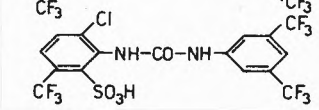
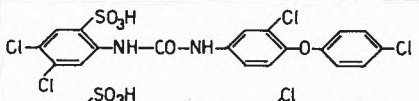
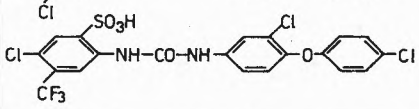
E. Einfache Anilinderivate

Die Übertragung der gewonnenen Erfahrungen auf einfacher gebaute Anilinsulfonsäuren zeigte bald, daß

Tab. 21a

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 15		+	+++	+
V 17		++	++	+
V 38		+++	++++	+++
V 39		+++	++++	+++
V 168		ø	ø	ø
V 102		+	+++	+
V 185		+++	+++ (+)	+++
V 184		+++	++++	+++
V 269		-	++	ø
V 270		-	+++	ø

Tab. 21b

No.	Formel	Motten	Teppichkäfer	Pelzkäfer
V 307		–	–	ø
V 308		–	++	ø
V 58		–	+	ø
V 59		+	+++	++
V 39		+++	++++	+++
V 159		+	–	ø
V 184		+++	++++	+++
V 183		+	+	ø
V 42		++	+++	+++
V 41		+++	++++	++++

nur die halogen-substituierten Anilin-*o*-sulfonsäuren geeignete Mottenschutzprodukte liefern können. Die im folgenden angeführten Präparate der Tabellen 21a/b sollen dies belegen[48, 49].

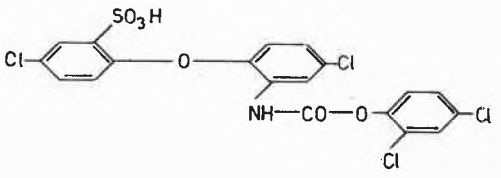
In dieser Vergleichsserie wurden hauptsächlich Chloraniline und Trifluormethylaniline innerhalb der Harnstoffkonfiguration auf ihre biologische Wirkung geprüft. Wie aus der Aufstellung ersichtlich ist, erweist sich die Trifluormethylsubstitution der Chlorsubstitution, in gleicher Stellung des Benzolkernes, gleichwertig bis leicht überlegen. Große Bedeutung kommt der Substitution in 3,4-Stellung zu; Substitution in 3,6-Stellung ist schlechter, während 3,5-bis-Trifluormethylsubstitution bis sehr gute Resultate liefert.

[48] USP 2363074, J.R. Geigy AG, Prioritätsdatum 16. Juni 1938, Erfinder H. MARTIN, H. ZAESLIN, C. GLATTHAAR, A. STAUB und R. HIRT.

[49] USP 2722544, Variapat AG, Basel, Prioritätsdatum 26. Dezember 1950, Erfinder H. MARTIN.

F. Varia

Außer diesen N,N'-substituierten Diphenylharnstoffen wurden auch einige N,N'-Diphenyl-N'-methyl-harnstoffe dargestellt. Diesen N,N',N'-tri-substituierten Harnstoffen fehlt, wie aus der Farbstoffchemie bekannt, das Ziehvermögen, so daß ihnen in der Folge jede biologische Wirkung abgeht. Ähnlich verhalten sich die Phenylurethane, wie z.B. das Präparat der Formel 30.

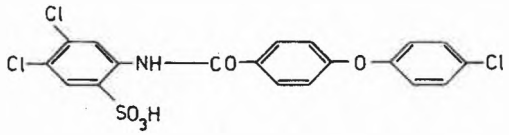


Formel 30

Anstelle der Harnstoffe wurden auch die entsprechend gebauten Thioharnstoffe untersucht; ihre biologische Wirkung ist gering. Andere Dicarbonsäurederivate als

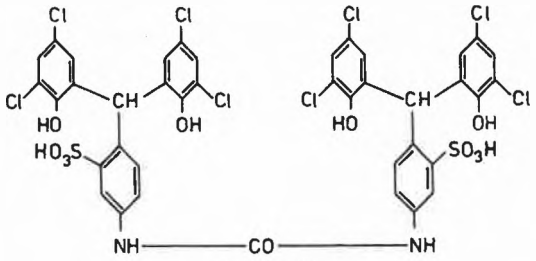
die der Kohlensäure, z.B. die Oxalsäure, Malonsäure bzw. Adipinsäure, gaben weniger brauchbare Präparate. Die unsymmetrisch gebauten Harnstoffmonosulfonsäuren bilden wohl das Maximum in dieser Reihe der Dicarbonsäuren.

Wie H. MARTIN, R. HIRT, H. ZAESLIN und C. GLATTHAAR[50, 51] zeigen konnten, sind andere Acylierungsmittel, z.B. die Diphenyläthercarbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, sehr geeignete Zwischenprodukte und bilden als Amide der Halogenanilinsulfonsäuren ganz hervorragende Mottenschutzpräparate, die dem Wirkstoff von Mitin FF nur wenig nachstehen. Als Beispiel sei angeführt Formel 31:



Formel 31

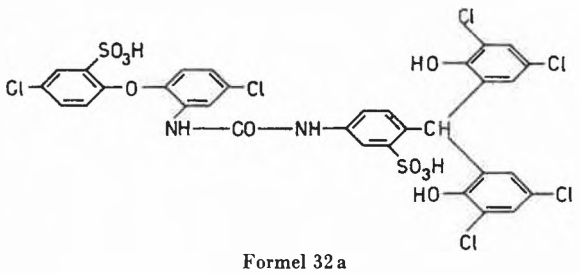
Eine Verbindung, angeregt durch die Arbeiten über das Mitin, die sowohl den Erfindungsgedanken des «Amino-Eulans» wie auch des Mitins in sich schließt, wird durch folgende Formel[52] wiedergegeben (Formel 32). Dieser Harnstoff entspricht in seiner Wirksamkeit und Lichtechtheit etwa dem



Formel 32

Eulan Neu. Die Harnstoffbrücke vermindert die Eulanwirkung also nicht, ruft aber im Gegensatz zu Mitin auch keine Steigerung hervor. Durch Butylierung der Hydroxylgruppen wird ein auch nach der Seifenwäsche lichtechteres Eulan erhalten, die Wirksamkeit wird aber deutlich herabgesetzt.

Setzt man das Phenylurethan des «Amino-Eulans» in der Hitze mit einem weiteren Mol eines anderen Amins um, so lassen sich unsymmetrische Harnstoffe gewinnen. Ein mit 4,4'-Dichlor-2-amino-diphenyläther-2'-sulfonsäure zusammengesetzter unsymmetrischer Harnstoff

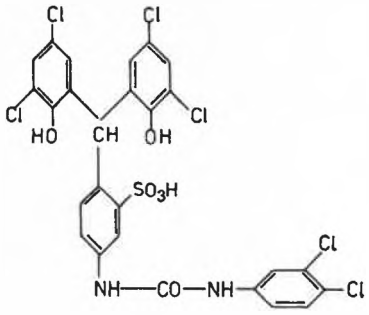


Formel 32a

[50] USP 2299834, J.R. Geigy AG, Prioritätsdatum 14. Dezember 1939.

[51] USP 2287896, J.R. Geigy AG, Prioritätsdatum 19. Dezember 1938.

[52] VOGT *et al.*, *Office Techn. Services Report PB-74893*, Frames 762–817 (1940).

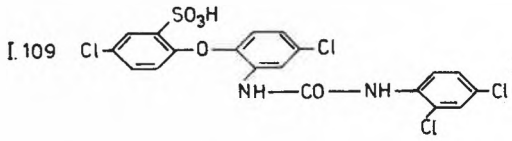


Formel 32b

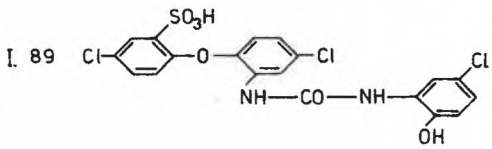
der Eulanreihe der Formel 32a ist erst bei 4% waschecht wirksam, ein mit 3,4-Dichloranilin aufgebauter Harnstoff, entsprechend Formel 32b, erst bei 5%. Es zeigt sich also, daß die die gute Wirksamkeit bedingenden Komponenten des Mitinmoleküls nicht getrennt und nicht ohne Wirkungseinbuße auf andere wirksame Moleküle übertragen werden können.

In einer Nachbearbeitung[53] des Mitins und seiner Derivate bei der Firma Bayer in Leverkusen wurde die ausgezeichnete Wirksamkeit des Mitins FF der Firma Geigy bestätigt.

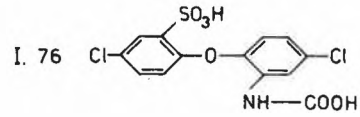
Die Synthese erfolgte bei Bayer[54] durch Umsetzung des Phenylurethans der 4,4'-Dichlor-2-amino-diphenyläther-2'-sulfonsäure mit 3,4-Dichloranilin in wäßriger Lösung, wobei unter Abspaltung von Phenol das Mitin in guter Ausbeute erhalten wurde. Außer dieser Mitinsynthese erfolgte bei Bayer auch die Darstellung folgender Präparate:



Formel 32c



Formel 32d



Formel 32e

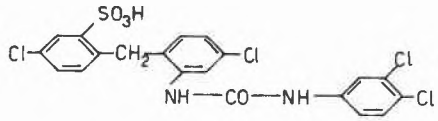
Das Produkt I.109 mit 2,4-Dichloranilin als Komponente erwies sich bei 1½% als voll wirksam gegen Mottenfraß, das Produkt I.89 aus 4-Chlor-2-aminophenol bei 4% als gut wirksam. Umsetzungsprodukte mit 3,5-Dichloranilin wie auch mit 2-Aminohydrochinondiäthyläther wurden nur unrein erhalten und daher nicht auf ihre Wirkung untersucht. Die Carbaminsäure I.76 ist in Wasser leicht löslich und erst bei etwa 5% wirksam.

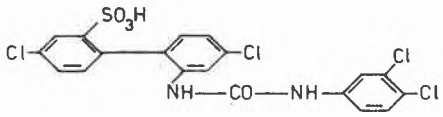
Durch Sulfierung von 4,4'-Dichlor-2-aminodiphenyl erhielt Bayer eine 4,4'-Dichlor-2-aminodiphenylsulfonsäure, welche

[53] OGT *et al.*, *l. c.*

[54] Schweiz. P. 216163, Schweiz. P. 222977, IG Farben AG, Prioritätsdatum 11. November 1938. Franz. P. 872920 und Zusatz 51638; Erfinder A. ROHR.

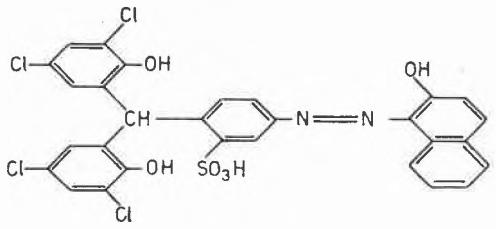
die Sulfongruppe vermutlich in 2′-Stellung trägt. Daraus wurde über das Phenylurethan mit 3,4-Dichloranilin der unsymmetrische Harnstoff der Formel 32f erhalten. Nach den Untersuchungen von Bayer ist dieses Produkt wirkungslos, während die entsprechend gebaute Verbindung aus der Diphenylmethanreihe[55] der Formel 32g nach Untersuchung von Geigy beinahe mitinähnliche Wirkung hat.

I. 80  Formel 32 f

 Formel 32 g

Verschiedene Bemühungen, wirklich gefärbte mottenechte Wollfarbstoffe, sogenannte Eulanfarbstoffe, herzustellen, seien hier nur kurz erwähnt. Sicherlich ist auch diese Aufgabe theoretisch lösbar, aber sie dürfte in der Praxis auf Schwierigkeiten stoßen. Da Farbstoffe, entsprechend der gewünschten Farbtiefe, in wechselnden Konzentrationen verwendet werden, somit die Farbstoff- und Giftdosierungen im weitesten Ausmaß variieren, andererseits die Schutzwirkung jedoch an eine Minimaldosierung gebunden ist, so werden sich aus diesem Mißverhältnis Schwierigkeiten ergeben müssen. Wir glauben somit kaum, daß die Entwicklung neuer Mottenschutzmittel in dieser Richtung geht.

Als einer der wirksamsten Farbstoffe der Eulankonfiguration sei die durch Diazotierung von «Amino-Eulan» und Kuppeln mit B-Naphtol gewonnene Verbindung der Formel 33 immerhin erwähnt[56].

 Formel 33

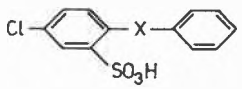
Dieser gelbstichig gefärbte orange Farbstoff ist wie Eulan Neu bei 3prozentiger Färbung waschecht gegen Mottenfraß wirksam. Er besitzt auch hervorragendes Ziehvermögen aus neutralem Bad.

Zweifellos sind auf der Basis der sulfonsäuregruppenhaltigen Präparate beachtliche technische Erfolge auf rein empirischem Wege erzielt worden; nicht gleich befriedigend dagegen ist das wissenschaftliche Ergebnis. Wohl sind auf Grund von zahlreichen vergleichenden Serien Einzelheiten über Wirkung und Konstitution dieser Wirkstoffgruppen bekannt geworden und haben somit unser Wissen auch erweitert, aber über die einzelnen Wirkstoffe, über ihre Wirkungsweise, über den Ort ihres Angriffspunktes, über ihren Abbau und ihre Ausscheidung ist bis heute kaum etwas bekannt geworden. In jahrelanger Zusammenarbeit mit Chemikern und Koloristen haben die Biologen ein Unmaß von Kleinarbeit geleistet, was aber heute noch fehlt, ist die Mitarbeit der Insektenphysiologen, Pharmakologen und Toxikologen, die uns über den Wirkungsmechanismus dieser Stoffe messend Auskunft geben sollten. Ohne Zweifel könnte gerade diese Seite der Analyse und wissenschaftlichen Bearbeitung wiederum der Technik zugute kommen. Die zukünftige Entwicklung moderner Mottenschutzmittel muß, fußend auf den bisherigen Ergebnissen der empirischen Methodik, durch vermehrte physiologische Analyse und erweiterte Testverfahren ergänzt und bereichert werden. Auf diese Weise dürfte es möglich sein, für die Technik und den Haushalt noch einfachere und allgemein verwendbare aktivere Präparate zu gewinnen.

G. Zusammenfassung der Resultate

1. Die im Handel befindlichen stark wirksamen sulfonsäuregruppenhaltigen Präparate zur Anwendung gegen keratinfressende Insektenlarven enthalten außer einer Sulfonsäuregruppe drei Benzolringe, welche halogensubstituiert sind.

2. Folgendes Molekülgerüst



ist sowohl dem Mitin FF der Firma J.R.Geigy AG wie auch dem Eulan CN und Eulan FL der Firma Farbenfabriken Bayer AG eigen, während X verschieden gestaltet ist; die Stellung des dritten Benzolkernes ist im Mitin FF und in den Eulanmarken verschieden.

3. Obige Grundkonfiguration ist auch vielen andern wirksamen Mottenschutzmitteln eigen.

4. Monosulfonsäuren sind in der Regel wirksamer als die Disulfonsäuren.

5. Eine zentrale Stellung der Sulfonsäure im Gesamtmolekül, womöglich in Orthostellung zu einem (eventuell schwach basischen) Substituenten, begünstigt in der Regel die Giftwirkung eines Präparates. Der die Sulfonsäuregruppe tragende Benzolkern ist mit Vorteil halogeniert.

6. Die direkte Einführung einer kerngebundenen Sulfonsäuregruppe zur Wasserlöslichmachung eines wasserschwer- oder unlöslichen Präparates vermindert dessen Wirksamkeit meistens (nach Sulfonieren) stark; geeigneter ist die Löslichmachung in Wasser durch Acylierung mit der Sulfobenzolcarbonsäure.

7. Die im Handel befindlichen sulfonsäuregruppenhaltigen Mottenschutzmittel enthalten mindestens vier kerngebundene Chloratome; die bevorzugten Stellun-

[55] USP 2376930, J.R.Geigy AG, Prioritätsdatum 16. Juni 1938, Erfinder H. Martin, H. Zaeslin, C. Glatthaar, A. Staub und R. Hirt.

[56] DRP 745414, IG Farbenindustrie AG, patentiert im Deutschen Reich, 30. Mai 1941, Erfinder W. Müller und W. Retter.

gen der Chloratome zu einem bestehenden Substituenten sind die 4- bzw. 3,4-Stellung oder 2,4-Stellung. Die Gegenwart von kerngebundenen Chloratomen ist jedoch nicht durchwegs eine Voraussetzung zu einer Mottenschutzwirkung.

8. In direkt vergleichbaren Molekülen lassen sich ein oder zwei Chloratome meist mit Vorteil durch die kerngebundene Trifluormethylgruppe ersetzen.

9. Säureamidhaltige halogenierte bzw. trifluormethylgruppenhaltige, speziell carbaminsäureamidhaltige Monosulfonsäuren der aromatischen Reihe zeigen stärkste Giftwirkungen sowohl gegen Mottenlarven, Teppichkäfer- und Pelzkäferlarven.

10. Nur die wohlabgewogene, gegenseitige Abstimmung der verschiedenen Substituenten untereinander (Cl, CF_3, OH, SO_3H) bedingt die höchste biologische Wirkung eines Moleküls; geringfügige Veränderung der Stellung eines Substituenten vermag bereits die Wirkung des Präparates wesentlich zu vermindern.

11. Vorläufig läßt sich die biologische Wirksamkeit eines Produktes auf Grund der Konfigurationsformel allein, trotz dem scheinbaren Bestehen gewisser gemeinsamer Strukturmerkmale für wirksame Präparate, nicht mit Sicherheit voraussagen. Auf welche Faktoren die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten eines Moleküls in Verbindung zur biologischen Wirkung des Gesamtmoleküls letzten Endes beruhen, entzieht sich vorläufig unserer Kenntnis.

12. Über den Wirkungsmechanismus der Giftwirkung der Einzelpräparate ist nur wenig bekannt; Einzelpräparate verhalten sich betreffend toxischer Wirkung gegen Mottenlarven, Teppichkäfer- und Pelzkäferlarven öfters verschieden.

Auch an dieser Stelle sei Herrn Dr. iur. MAX OTT und Herrn Dr. iur. HANS HURNI, Basel, für das Interesse, das sie dieser Arbeit entgegengebracht haben, wie auch der Variapat AG, Basel, für die gewährte Beratung und Unterstützung bestens gedankt.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Zur Aufbewahrung von Reagenzien und isotopem Wasser in Polyäthylenflaschen

Polyäthylenflaschen (PF) finden zur Aufbewahrung wässeriger Reagenzlösungen weite Verbreitung. Sie haben gegenüber Glasgefäßen den Vorteil, hydrophob zu sein und von stark sauren, stark basischen und Komplexbildnerlösungen bis zu hohen Konzentrationen nicht angegriffen zu werden. Für die Spurenanalyse und Radiochemie ist weiterhin wichtig, daß Ionenaustauschvorgänge an der Flaschenwand praktisch ganz fehlen und die Adsorption von Ionen wesentlich geringer als bei Glas ist[1].

Zur massenspektrometrischen Bestimmung von Spurenmetallen werden isotop anomale Salzlösungen mit Konzentrationen der Ordnung 10^{-6} bis 10^{-8} FG/l genau eingestellt. Sie dürfen meist nicht in Glas aufbewahrt werden. Es fragt sich, ob solche Lösungen in PF ihren Titer über längere Zeit beibehalten. Von P. M. HAUSER und A. D. MCLAREN[2] ist die Wasserdampfpermeabilität von Polyäthylenfolien bei 25 °C ermittelt worden: $P = 2{,}8 \cdot 10^{-13}$ (Mol cm^{-1} sec^{-1} $cmHg^{-1}$) (unabhängig vom Wasserdampfdruck bis 50 mm Hg). Wir haben eine Reihe von 100-ml-PF mit Schraubdeckel[3] mit Wasser gefüllt und zusammen teils in einem Labor, teils in einem Bureau längere Zeit stehengelassen, um den Wasserverlust im Zürcher Klima zu ermitteln. Tabelle 1 gibt den *Versuchsplan* wieder:

Tab. 1. Versuchsplan

PF Nr.	Gewicht Tara	Gewicht Füllung	Datum	Standort und Behandlung
1	16,2717	58,5628 W	22.1.57	LB 19.5.58; Verschluß Pa ab 8.4.58
2	15,8822	49,6851 W	22.1.57	LB 19.5.58
3	16,2477	56,4393 W	22.1.57	LB 1.8.57; GF 8.4.58; Verschluß Pa L 19.5.58
4	15,6684	16,8414 W	4.3.57	LB 19.5.58
5	16,0992	105,0701 W	4.3.57	LB 19.5.58 blasenfrei gefüllt
6	16,1294	67,0402 S	8.4.58	GF mit W
7	16,4245	67,6669 S	8.4.58	GF mit W
8	16,0367	100,3641 W	8.4.58	Exsikkator mit S
9	15,925	98,8746 W	8.4.58	
10	7,5934	15,8049 W	8.4.58	Ampullen, abgeschmolzen, in Exsikkator mit S
11	7,5469	16,3469 W	8.4.58	
12	7,6	5,1 / 29,09 % D_2O	9.7.56	Abgeschmolzene Ampulle, L 14.5.58

L Labor
LB Labor bis 14. Oktober 1957, hierauf in Bureau
Pa Paraffinierter Verschluß (Kappe und Gewinde)
GF Glasflasche mit Schliffstopfen und etwas Wasser
W Wasser
S Silikagel, ausgetrockneter Zustand

Die Ampullen sind dieselben wie diejenigen der Firma Riedel de Haen für Fixanalpräparate von NaOH. Nr. 12 wurde im Heißluftgebläse, also ohne Wasserdampf, abgeschmolzen. – *Resultate:* siehe Tabelle 2.

[1] Abwaschversuche mit Radioisotopen ($^{137}Cs > {}^{90}Sr > {}^{140}La$) bestätigen dies; vgl. auch E. SCHUMACHER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 531.

[2] P. M. HAUSER und A. D. MCLAREN, *Ind. Eng. Chem. 40* (1948) 112.

[3] Geliefert von A. SEMADENI, Bern; Provenienz: Hochdruckpolythen.

Tab. 2. Versuchsresultate

PF Nr.	W-Verlust g/Jahr	Relativer Verlust % W/Jahr	Relative Luftfeuchtigkeit	
			innen	außen
1	0,221	0,38	1	0,46
2	0,253	0,51	1	0,46
3	0,221	0,39	1	0,46
4	0,261	1,50	1	0,46
5	0,447	0,44	1	0,46
6	– 0,378	–	0,03	1
7	– 0,444	–	0,03	1
8	0,579	0,59	1	0,03
9	0,372	0,38	1	0,03
10	0,256	1,62	1	0,03
11	0,256	1,57	1	0,03
12	0,15	3	1	0,46

Mittelwerte 1 bis 4: Verlust/a: 0,239 ± 0,013 g (P = 70 %)
6 bis 9: Verlust/a: 0,443 ± 0,069 g (P = 70 %)

Aus diesen Werten folgt für die mittlere Luftfeuchtigkeit in der LB-Luft $\frac{0{,}239}{0{,}443} = \frac{1-x}{0{,}97}$; $x = 0{,}46 \pm 0{,}10$. Dieser Wert ist oben eingesetzt worden.

Der Massenverlust der PF wurde etwa alle Monate gemessen. Die Steilheit aller Verlustkurven änderte sich in gleicher Weise mit der mittleren Luftfeuchtigkeit.

Auswertung

1. Ausschließen von Makroporen:

a) Bei jeder Wägung wurden die Stopfen neu angezogen. PF 5 zeigte anfänglich einen Verlust von 22,7 g/Jahr, der nach Anziehen des Stopfens auf 0,447 g/Jahr zurückging. Dies liegt immer noch außerhalb des Mittelwertes von 1 bis 4, dasselbe gilt für 8. Bei 5 und 8 sind wahrscheinlich Makroporen vorhanden.

b) Paraffinierung des Flaschenverschlusses bei PF 1 und 3 ergab keine Änderung der Steilheit der Verlustkurve gegenüber vorher und im Vergleich zu PF 2 und 4.

c) Bei zugeschmolzenen Ampullen zeigt sich derselbe Verlust. Damit ist die Dichtheit der Stopfen (außer bei PF 5,8) bewiesen.

2. Für den stationären Wasserdampfstrom durch die Mikroporen des amorphen Teiles des Flaschenmaterials gilt[4]:

$$\dot{N} = P \frac{F}{l} \cdot \Delta p \ (\text{Mol sec}^{-1}) \qquad (1)$$

$\dot{N}$ Mole Wasser/sec
P Permeabilitätskonstante
F Oberfläche (cm²)
l Schichtdicke (cm)
Δp Dampfdruckdifferenz innen/außen (cm Hg)

Bei den verwendeten Flaschen erhält man durch Summieren über die einzelnen Zonen und deren Schichtdicken $\frac{F}{l} = 1500$ (cm). Für die mittlere Temperatur von 22 °C und die mittlere relative Feuchtigkeit des Raumes von 46 % ergibt sich ein jährlicher Verlust von 0,23 g Wasser pro PF, was mit Mittelwert 1 bis 4 gut übereinstimmt.

3. Die Aufbewahrung von schwerem Wasser und ^{18}O-Konzentraten in verschmolzenen Polythenampullen führt zu Änderungen der isotopen Zusammensetzung: Für den relativen Verlust erhält man näherungsweise aus (1):

$$\frac{\dot{N}_D}{\gamma_D} \Big/ \frac{\dot{N}_H}{\gamma_H} = \frac{\gamma_H}{\gamma_H - \frac{p}{p_s}} \qquad (2)$$

$\frac{p}{p_s}$ relative Feuchtigkeit
γ Isotopenbruch

Voraussetzungen:

1. Diffusionskonstanten im Festkörper: $D_{H_2O} \approx D_{HDO} \approx D_{D_2O}$;
2. Sättigungsdampfdrucke: $p_s^{H_2O} \approx p_s^{HDO} \approx p_s^{D_2O}$;
3. Raoultsches Gesetz gültig;
4. Transport im Polythen nur durch Diffusion;
5. $\gamma_D \geqslant 0{,}00014$ von gewöhnlichem Wasser.

Da $0 < \frac{p}{p_s} < 1$, findet ein relativ größerer Deuteriumverlust statt, solange $\gamma_H \geqslant \frac{p}{p_s}$ ist. Wenn $\gamma_H < \frac{p}{p_s}$, diffundiert leichtes Wasser hinein, so daß man in allen Fällen eine Verdünnung des schweren Wassers erhält. (2) gibt für die Probe 12 (bei Berücksichtigung einer nur kleinen Änderung) bei einem Totalverlust von 0,275 g eine Abnahme von 29,09 % D auf 27,7 %, während experimentell 27,74 % gefunden worden ist. Dieselben Überlegungen gelten für ^{18}O-angereichertes Wasser, γ_H ist durch $\gamma\ ^{16}O$, γ_D durch $\gamma\ ^{18}O$ zu ersetzen.

Schlußbemerkungen

1. Durch PF tritt bei normalen mitteleuropäischen Luftfeuchtigkeitsbedingungen im Labor ein merklicher Wasserverlust darin aufbewahrter Lösungen ein. Dieser führt bei den untersuchten 100-ml-Flaschen zu Änderungen des Titers von der Ordnung + 1 % im Jahr. Wenn die Füllung der PF klein ist, kann die Abweichung einige % erreichen. Proben von schwerem Wasser und von ^{18}O-Konzentraten erleiden außer dem Verlust eine Abnahme des isotopen Gehaltes des schwereren Isotops.

2. Eine Verminderung dieser Verluste ist möglich durch

a) Vergrößerung der mittleren Wandstärke $\bar{l}$ der PF, da der Verlust dieser umgekehrt proportional ist.

b) Paraffin- oder Wachsüberzug, wenn er ein Mehrfaches von $\bar{l}$ beträgt. Die Permeabilität dieser Materialien für Wasserdampf besitzt die gleiche Größenordnung wie bei Polyäthylen[2].

[4] Zum Mechanismus vgl. P. M. Doty, W. H. Aiken und H. Mark, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16* (1944) 686. R. M. Barrer, *Diffusion in and through Solids*, New York 1941.

c) Einschließen der PF in Glasflaschen.

d) Verwendung von Chlortrifluoropolyäthylen, Teflon oder Saran als Flaschenmaterial mit 3-, 4- bzw. 7mal kleinerer Permeabilität[5].

[5] P. W. Morgan, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 2296.

Ich danke meinem Laboranten, Herrn P. Peiker, für die sorgfältige Ausführung der Wägungen und pyknometrischen *D*-Bestimmungen.

Ernst Schumacher
Chemisches Institut der Universität, Zürich

Chemie-Dissertationen

Universität Basel

Anstalt für anorganische Chemie

Hemmerich Peter: *Synthesen in der Lumiflavinreihe*, 1957.

Hoegerle Karl: *Über Herstellung, Eigenschaften und Reaktionen von N-Amino-α-pyridonen*, 1957.

Pacha Winfried: *Über N^1-substituierte Hydrazide mit Pseudoringcharakter und eine neue Synthese von 4-Thiazolidonen*, 1957.

Weiss Anton: *Komplexchemische Untersuchungen mit Penicillin und penicillin-ähnlichen Verbindungen*, 1957.

Organisch-chemische Anstalt

Abisch Eva: *Die Glykoside der Wurzeln von Paxhycarpus lineolatus (Decue) Bullock (oder Pachycarpus Schweinfurthii [N.E.Br.] Bullock)*, 1957.

Bernasconi Raymond: I. *Nachweis von Glykosiden und Aglykonen vom Scilla-Bufo-Typ auf Papierchromatogrammen durch direkte Photokopie.* II. *Die Glykoside und Aglykone von Urginea depressa*, 1957.

Buchner Hannelore: *Aminosäuren im Urin von Kindern verschiedener Altersklassen*, 1957.

Gadient Fulvio: *Synthese des Shinosins und seiner drei Diastereoisomeren*, 1957.

Gagneux André: *Bicyclo-[2,2,2]-Octadien-(2,5)*, 1957.

Hauth Hartmut: *Über die Decarboxylierung dehydrierter Reduktone*, 1957.

Kny Hermann: *Untersuchungen am Bicyclo-[2,2,2]-octen-System*, 1957.

Kreis Willi: I. *Die Glykoside der Jutesamen Corchorus capsularis L. und Corchorus olitoius L.* II. *Versuche zur Herstellung von 2-Keto-koprostan*, 1957.

Mauli Rolf F. *Teilsynthese von Strophanthidol-β-D-glucosid*, 1957.

Moesch Rudolf: *Cyclisierungsversuche mittels transvinyloger Aldolkondensationen und Synthese von 2-Carbäthoxy-6-dodecen-11-on-säure-äthylester*, 1957.

Osowiecki Mieczyslaw: *Synthese des 7-Isopropyl-8-Methyl-1,2-Benzofluorens*, 1957.

Schlegel Wolfgang: *Die Konstitution von Acovenosigenin A. Teilsynthese von 1-Keto-ätiansäure-methylester. Abbau von Acovenosid A*, 1957.

Schumacher Eduard: *Versuche zur Umlagerung von 5-Methyl-19-nor-Verbindungen der Kuprostanreihe*, 1957.

Weiss Ekkehard: *Die Glykoside der Samen von Strophanthus Tholloni Franch*, 1957.

Physikalisch-chemisches Institut

Buchner Peter: *Deformation und Orientierung von Gelteilchen und deren Auswirkung auf das viskosimetrische und strömungsoptische Verhalten bei Suspensionen von geometrisch und optisch beliebig anisotropen, elastisch deformierbaren und dabei beliebig zähen Teilchen*, 1957.

Haefelfinger Peter: *Untersuchungen über die Diffusion organischer Substanzen mittleren Molekulargewichts in Kautschuk*, 1957.

Peterli Ernst: *Zusammenhang zwischen Gefrierpunkt, Quellungsgrad und Elastizität von Gelen*, 1957.

Ramel Armin: *Muskelähnliche Umwandlung der Energie eines Oxydationsvorganges in mechanische Energie*, 1957.

Institut für Farbenchemie

Berg Ellinor: 1. *Über die optische Wirkung der Anellierung bei o-Oxyazokörpern.* 2. *Zur Kenntnis der Additionsreaktionen der Thiocarbonylverbindungen*, 1957.

Goettgens Karl: *Beiträge zur Kenntnis der Formazane*, 1957.

Hölzle Gerd: *Neue Reaktionen in der Reihe der Selenenylverbindungen*, 1957.

Kunisch Herbert: *Beiträge zur Kenntnis der Pyrylocyanine*, 1957.

Pfanner Max R.: *Beitrag zur Kenntnis der Pyridinomethine*, 1957.

Roosens Laurent: *Contribution à la connaissance des colorants pyrylocyanines*, 1957.

Schmidt Helmut: *Zur Kenntnis der Vinylenhomologen der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe*, 1957.

Schroedter Friedrich: *Beitrag zur Kenntnis der Formazankomplexe*, 1957.

Stahel Peter: *Über den indirekten Einfluß von Substitution auf die Stabilität von Formazylkomplexen*, 1957.

Stamm Otto A.: *Zum Problem der Orientierung bei der elektrophilen aromatischen Substitution*, 1957.

Pharmazeutische Anstalt

Bolliger Rosemarie: I. *Isolierung und Identifizierung der Steroide des Giftsekretes der Berberkröte (Pantherkröte) Bufo mauretanicus L.* II. *Untersuchungen über Ausmaß, Verhalten und Beeinflussung der Viskosität von Alginatschleimen*, 1957.

Ruckstuhl Jean-Pierre: I. *Die Isolierung und Aufteilung der chloroformlöslichen Bestandteile der chinesischen Krötengiftdroge Ch'an Su.* II. *Abbauversuche am Cinobufagin*, 1957.

Zingg Max: I. *Versuche zur Synthese von Bufadienoliden.* II. *Bernsteinsäure-halbester einiger digitaloider Aglykone.* III. *Ozonolyse von Diacetyl-gitoxigenin und Verseifungsversuche an den 16-Acetoxy-verbindungen*, 1957.

Universität Bern

Anorganisches Institut

Grütter Andreas: *Untersuchungen an Manganiten und Tiefsee-Sedimenten (Manganese Nodules)*, 1957.

Jost Ernst: *Untersuchung und Elektrolyse von $NbCl_5$ bzw. $TaCl_5$ / Alkalichlorid-Schmelzen*, 1957.

Lüthi Christian: *Zur Kenntnis schwerlöslicher Schwermetallverbindungen der Hexacyanoeisen(II)-säure und der Hexacyanokobalt(III)-säure unter besonderer Berücksichtigung des Isotopenaustausches*, 1957.

Zschaler Hans: *Über die Hydroxyazide von Zink, Cadmium, Mangan, Kobalt und Nickel*, 1957.

Organisches Institut

ARM HANS: *Das thermodynamische Verhalten von Mischungen des Äthylbenzols mit Toluol bzw. Methyläthylketon*, 1957.

HENZI RUDOLF: *Zur Kenntnis der bei der Labgerinnung der Milch vom Casein abgetrennten Peptide*, 1957.

Medizinisch-chemisches Institut

FLÜCKIGER HEINRICH: *Der Einfluß ionisierender Strahlen auf die Taurinausscheidung der Ratte*, 1957.

LAGGER L.: *Das Verhalten der Elektrolyte (Natrium und Kalium) in überlebenden Gewebsschnitten bei erniedrigter Versuchstemperatur*, 1957.

Pharmazeutisches Institut

FRAUCH PETER: *Die therapeutisch verwendeten Salpetersäureester und ihre quantitativen Bestimmungsmöglichkeiten*, 1957.

GHEGHIU DORA: *Der Einfluß der Ionenkonzentration von Natrium, Kalium und Calcium auf die Histaminwirkung am Darm und seine Beziehung zum Wirkungsmechanismus*, 1957.

TAMAÇ GÜZIN: *Pharmakochemische Untersuchungen an Oleaceen*, 1957.

VÖGELI CHRISTOPH: *Beitrag zur Charakterisierung des Prothrombokinins*, 1957.

Université de Fribourg

Institut de Chimie

BERTHER ANTON ADOLF: *Untersuchungen über den Substituenteneinfluß auf die Öffnungsrichtung des Oxiranringes der Phenylglycidsäure*, 1957.

LORENZ THEODOR: *Über die Reduktion von Isatinen und anderen Derivaten des Indolsystems mit Lithiumaluminiumhydrid. Versuche zur Darstellung von 3-hydroxyindolinen*, 1957.

Université de Genève

GUERNE ROGER: *Etude analytique de la phénylalanine nitrée*, 1957.

RABINOWITZ JOSEPH: *Recherches sur la phosphorylation des fonctions* OH *par les acides polyphosphoriques et sur l'hydrolyse des groupements monoester alcoylphosphorique*, 1957.

SUSZ JEAN-PHILIPPE: *Préparation et détermination de la configuration des acides dihydroxy-3,4-adipiques et des gamma-carboxyméthyl-delta-α-buténolides optiquement actifs. De quelques dérivés nouveaux du diméthoxy-2,3-Butane et du diméthoxy-3,4-Hexane*, 1957.

WUHRMANN JEAN-JACQUES: *Etude spectrographique de composés d'addition intervenant dans la synthèse cétonique selon Friedel et Crafts: Absorption infrarouge des complexes formés par le fluorure d'acétyle avec le trifluorure de bore et les chlorures d'acétyle et de mésitoyle avec le chlorure d'aluminium*, 1957.

Laboratoire de chimie biologique et organique spéciale

RAPIN ANNETTE: *Contribution à l'étude des ferments oxydants d'Acetobacter suboxydans*, 1957.

Université de Lausanne

Laboratoire de chimie minérale et analytique

CAHEN RAYMOND: *Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediaminetétraacétique. Fractionnement des terres cériques par cristallisation des sels* NH_4 *[R-édta]*, 1957.

KOHLIK ALEXANDRE: *Contribution à l'étude du système quinaire* $H^+ - K^+ - Na^+ - PO_4^{---} - Cl^- - H_2O$. *Le diagramme de solubilité du système quaternaire* $H^+ - K^+ - PO_4^{---} - Cl^- - H_2O$ *à 0 °C et les solutions simultanément saturées en* $KH_2PO_4 + KCl + KH_5(PO_4)_2$, $KH_2PO_4 + KCl + NaCl$ *et* $KH_2PO_4 + NaCl + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ *à 0 °C*, 1957.

MÜHLETHALER ROGER: *Contribution à l'étude du système ternaire* $Ca^{++} - NH_4^+ - NO_3^- - H_2O$. *La polytherme de saturation entre 0° et 75°*, 1957.

Laboratoire de chimie organique

BAER TEDDY: *Synthèse de quelques acides et aldéhydes p,p'-polyméthylène-dibenzoïques*, 1957.

HOLL RHODERICH: *Etude d'un nouveau mode d'obtention de composés macrocycliques*, 1957.

MOHANNA SIAVACHE: *Etude de la nitration de l'acide nitro-2-bromo-4-benzoïque*, 1957.

Universität Zürich

Chemisches Institut

BÄCHLI ELISABETH: *Eine Synthese des Safranals*, 1957.

HAUSER GERHARD: *Synthese des 1,2,2',1'-Tetrahydrolicopins*, 1957.

HOFSTETTER ROBERT: *Zur Kenntnis von μ-Hydroxo-Brücken bei Chromkomplexen*, 1957.

HÜMBELIN ROBERT: *Synthese von* DL-*Prolin*, 1957.

HÜRLIMANN CHARLOTTE: *Thioester und ihre Aktivierung*, 1957.

LINNER FRANZ ERIK: *Beitrag zur Kenntnis der Carotinoide*, 1957.

STREULI HANS H.: *Zur Kenntnis der «Brotkrankheit»*, 1957.

VINCENTI GIORGIO: *Über 2,5-Dimethoxyfurane*, 1957.

WENDT MAX: I. *Über die pflanzlichen Bitterstoffe mit besonderer Berücksichtigung der Glykoside.* II. *Über die Konstitution des Aucubins*, 1957.

WOLF HANSPETER: *Beiträge zur Kenntnis des Fructosestoffwechsels*, 1957.

Eidgenössische Technische Hochschule

Abteilung für Chemie

BÉGUIN CLAUDE: *Propriétés diélectriques des Urées Substituées et des Acides Dicarboxyliques*, 1957.

BÖHLEN BRUNO: *Beitrag zu den allgemeinen und verfahrenstechnischen Grundlagen der Adsorption*, 1957.

BORČIĆ STANKO: *Untersuchungen über den nichtklassischen Verlauf der Solvolyse von Cyclodecyl-p-toluolsulfonat mit Hilfe von Deuterium*, 1957.

BRAUNSCHWEIGER HANS: *Konfigurationsbestimmung organischer Naturstoffe durch erschöpfende Ozonisierung*, 1957.

BÜRER THEO: *Infrarot-Spektren von Cyclanonen*, 1957.

DAESSLÉ CLAUDE: *Nouvelles recherches de Cyclisation dans le domaine des mono- et sesquiterpènes*, 1957.

DANN PETER GEORG: *Zur Kenntnis der Hydroxyphenylphosphorverbindungen*, 1957.

DERUNGS ROMANO: *Trennung von Oligogalacturonsäuren an Anionenaustauschern*, 1957.

DUTLER HANS: I. *Lichtkatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerung.* II. *Die Konstitution des Friedelins*, 1957.

ENEZIAN JIRAIR: *Synthèse de quelques dérivés isostères de la Procaïne*, 1957.

FISCHER HENNING: *Über die Konvertierung photographischer Schichten, insbesondere bei Anwesenheit eines latenten Bildes*, 1957.

GEISTLICH HANS EDUARD: *Synthese einiger Indol-2- und Indol-3-carbonsäure-Derivate mit lokalanästhetischer und bakteriostatischer Wirkung*, 1957.

GENTILI RENATO: *Organische Derivate des Montmorillonites*, 1957.
GERDIL RAYMOND: *Spektroskopische und polarographische Untersuchungen an Azulenketonen*, 1957.
GIGER PAUL: *Zum Reaktionsmechanismus der Bildung von Melamin aus Harnstoff*, 1957.
GOLDSCHMID HEINRICH: *Zur Kenntnis der Alkalimetallverbindungen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Umsetzungsprodukte*, 1957.
GOSSWEILER ALWIN: *Über Küpenfarbstoffe aus Aminobenzanthrachinon*, 1957.
GRESLY KURT: *Der thermische Zerfall von Calciumcarbonat in der Wirbelschicht*, 1957.
HÄUPTLI GÉRARD: *Über die Reindarstellung von Strontium und Strontiumhydrid und die Bestimmung des Dissoziationsdruckes des Hydrides*, 1957.
HIMMEL RENÉ: *Über die katalytische Hochdruckreduktion von Tristearin*, 1957.
HOFFMANN HERMANN: *Über die Oxyde einiger Addukte der Diels-Alderschen Diensynthese*, 1957.
HOFSTETTER ALFRED: *Synthese einiger Ureide aliphatischer Sulfosäuren*, 1957.
INEICHEN MIRCEA: *Die Sorption von Gasen und Dämpfen an Molekülsieben*, 1957.
LIECHTI PETER: *Über Lycomarasmin*, 1957.
LOHSE FRIEDRICH: *Synthese und absolute Konfiguration des Muscarins und seines Antipoden*, 1957.
LUTZ ELEONORE: *Beitrag zur Kenntnis der Perlpolymerisation*, 1957.
MÄDER ERWIN: *Die relative Konfiguration der drei 1,6-Dihydroxyspiro (4,4) nonane und der beiden 1-Keto-6-hydroxy-spiro-(4,4) nonane*, 1957.
MORAND CLAUDE: *Contribution à l'étude de la cristallisation du sel de Glauber*, 1957.
NAEF HEINZ: *Inhaltsstoffe von Asa Foetida*, 1957.
NIKLES ERWIN: *Neue Synthese der Fusarinsäure*, 1957.
POLYAK STEFAN: *Untersuchungen über die katalytische Dehydrocyclisierung von Cis-Cyclotetradecen*, 1957.
PROVINI AURÈLE: *Beitrag zur Kenntnis des Methylenanthrons und seiner Derivate*, 1957.
SAEMANN RALPH: *Über die Filtration mit periodischer Rückspülung*, 1957.
SCHAFFNER KURT: *Über squalenoide Triterpene, Onocerin und Hydroxy-Hopanon*, 1957.
SCHMIDHAUSER PETER: *Über die direkte Synthese von Formamid aus Kohlenoxyd und Ammoniak*, 1957.
SCHNELLER JAKOB: *Beitrag zur Kenntnis des Sauerstoffaufnahmevermögens von Styrol*, 1957.
SEILER HERBERT: *Über Kondensationen mit Pyromellithsäure*, 1957.
STENSBY PER STEN: *Über die Aciditätsverhältnisse im System Wasser–Essigsäure*, 1957.
STURZENEGGER CARLMAX: *Studie zur Synthese von Hydrazin*, 1957.
THOMAS DANIEL: *Die Kohlenoxyd-Hydrierung an Ruthenium unter Drucken von 100 bis 2000 Atmosphären*, 1957.
TÜRLER HANS JOACHIM: *Über die Carbonylierung niederer Alkohole*, 1957.
VAJDA ALEXANDER: *Gewinnung und Eigenschaften von Oxypropylestern der Pektinsäure*, 1957.
WEY ARNOLD: *Über die katalytische Umlagerung von Cyclohexanonoxim*, 1957.
WUNDERLICH EDGAR ALEXIS: *Über die Reaktion der Cyclodecene mit Deuterium-Kation und über die katalytische Deuterierung in der Cyclodecan-Reihe*, 1957.
ZÜST HARRY: *Die Löslichkeit von Silbersulfid und Silberthioglykolat*, 1957.

Abteilung für Pharmazie

RÖSLI SYLVAN ROBERT: *Über die Identitäts-Reinheitsprüfung und Gehaltsbestimmung einiger Antihistaminika und Neuroplegika*, 1957.

Abteilung für Landwirtschaft

DUBACH PETER: *Über die Decarboxylierung der organischen Substanzen des Bodens*, 1957.
HENN FRITZ: *Ein Beitrag zur Prüfung chemischer Desinfektionsmittel unter besonderer Berücksichtigung von Präparaten mit wirksamem Chlor und den quaternären Ammoniumsalzen*, 1957.
MAYER KURT: *Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Vitamine, Aminosäuren und Peptide auf die Sauerstoffaufnahme eines Stammes von Rhizobium meliloti in einigen synthetischen Substraten*, 1957.
MEYRATH JOSEPH: *Über die Bildung von Amylasen durch Aspergillus flavus-oxyzae*, 1957.
MÜLLER HANS PETER: *Beiträge zur Kenntnis der Butanol-Aceton-Gärung in Sulfitablauge*, 1957.
SCHOBINGER ULRICH: *Chemische Untersuchungen über die Umwandlung von Weizenstroh-Lignin im Laufe der Verrottung*, 1957.
VÖGELI HANS-JAKOB: *Ein Beitrag zur papierchromatographischen Aminosäurebestimmung in Holzzuckerhefe*, 1957.
ZWEIFEL GEORG: *Über die Dekarboxylierung von Uronsäuren*, 1956.

Abteilung für Mathematik und Physik

BRUNNER JOSEF: *Kernspektroskopische Untersuchungen der radioaktiven Isotope* $Hg^{-195}Au$ *und* $Hg^{-193}Au$, 1957.
ERDÖS PAUL: *Die künstliche Alphaaktivität gammaangeregter Atomkerne*, 1957.
LOEPFE ERICH: *Untersuchungen an anorganischen Szintillations-Phosphoren unter besonderer Berücksichtigung von Cäsiumjodid*, 1957.
STEINEMANN ADOLF: *Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen*, 1957.

Abteilung für Naturwissenschaften

GRÄNICHER HEINI: *Gitterfehlordnung und physikalische Eigenschaften hexagonaler und kubischer Eiskristalle*, 1957.
HINTERMANN HANS ERICH: *Über das elektrochemische Verhalten dünner im Vakuum aufgedampfter Silberschichten*, 1957.
MÜHLETHALER BRUNO: *Zur Kenntnis der N-Vinylimide*, 1957.
MÜLLER HANS RUDOLF: *Die Gefriertrocknung als Fixierungsmethode für licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen an Pflanzenzellen, 1957.*
SIEGRIST HANS: *Über den Druck im Gasraum bei der Dauerpasteurisation von* CO_2*-haltigem Apfelsüßmost*, 1957.

Institut für technische Physik

BÜCHLER HUGO: *Über das Gasverhalten von Isolierölen*, 1956.
HEIZMANN ROLAND: *Abschaltversuche mit verschiedenen Löschflüssigkeiten und die Zusammensetzung der entstehenden Schaltergase*, 1957.

Chronique Chronik Cronaca

Eidgenössische Technische Hochschule

Ernennungen. Der Bundesrat hat als Mitglieder des Lehrkörpers der ETH gewählt: Mit Amtsantritt auf den 1. Oktober 1958 Dr. PAUL PROFOS, von Matzendorf (Solothurn), als o. Professor für Regelung und Dampfanlagen, zurzeit PD für das Gebiet der Dampferzeugung an der ETH, und Prof. Dr. HEINZ ELLENBERG, deutscher Staatsangehöriger, als a.o. Professor

für Geobotanik, zurzeit Leiter der ökonomischen Station des Staatsinstitutes für allgemeine Botanik in Hamburg und Dozent an der Universität Hamburg; mit Amtsantritt auf den 1. April 1959 Dr. HENRI LOUIS LE ROY von Delsberg (Bern) als a.o. Professor für Biometrik und Populationsgenetik, zurzeit PD für dieses Gebiet an der ETH. Dr. PIERRE E. MARMIER, von Sevaz (Freiburg), zurzeit a.o. Professor, wurde zum o. Professor für Kernphysik an der ETH befördert.

Baukredite. Die eidgenössischen Räte bewilligten einen Kredit von 12,5 Millionen Franken für den Ausbau der Chemiegebäude der ETH. Die bestehenden Gebäude sollen erweitert werden, außerdem ist der Neubau eines physikalisch-chemischen Institutes vorgesehen. In diesen Kredit wird eine Schenkung von Firmen der chemischen Industrie von 2,05 Millionen Franken einbezogen.

Forschungsbeiträge. Das Kuratorium des Zentenarfonds der ETH bewilligte Kredite im Gesamtbetrag von 275125 Franken zur Ausführung von Forschungsarbeiten u.a. auf den Gebieten der organisch-chemischen Technologie, der organischen Chemie und zur Ausbildung von zwei Mitarbeitern im Gebiete der kernphysikalischen Chemie und der Immunogenetik und zur Anschaffung eines Infrarot-Spektrophotometers. Seit dem Bestehen des Fonds sind bisher Kredite von zusammen 1553564 Franken bewilligt worden.

Akademische Ehrungen

Professor L. RUZICKA (Zürich) wurde von der Britischen Chemischen Gesellschaft zur Abhaltung der Faraday-Lectures eingeladen. Bei diesem Anlaß wurde ihm die Faraday-Medaille verliehen. Professor RUZICKA ist der erste Schweizer, dem diese Ehrung zuteil wird. Er wurde außerdem zum ausländischen Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Sowjetunion ernannt.

Die Société Chimique de France verlieh Professor Dr. HEINRICH HOPFF, Ordinarius für organisch-chemische Technologie an der ETH, die *Lavoisier-Medaille*, die ihm am 10. Mai anläßlich eines in Lyon gehaltenen Vortrages über Vinylester und Vinylimide überreicht wurde.

Die Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina zu Halle an der Saale wählte zum neuen Mitglied der Sektion physiologische Chemie Dr. phil. FRANZ LEUTHARDT, ordentlicher Professor und Direktor des Physiologisch-Chemischen Institutes der Universität Zürich.

Gaston Du Bois Laboratories. Die Monsanto Chemical Company, St. Louis (Missouri), hat in Zürich ein europäisches Forschungslaboratorium errichtet. Die Monsanto Research S. A. Zürich umfaßt in einem Neubau neben Bureau- und Lagerräumen, Sitzungszimmer und Bibliothek acht moderne Laboratorien für präparative Arbeiten und ein physikalisch-chemisches Laboratorium, die für langfristige Grundlagenforschung auf möglichst unbekannten Gebieten eingesetzt werden sollen. Die Laboratorien erhielten den Namen von GASTON F. DU BOIS aus Le Locle, der sich als schweizerischer Chemiker bis zum Präsidium der Monsanto Chemical Company heraufgearbeitet hatte. Damit die einheimische Industrie nicht konkurrenziert wird, ist die Einstellung von zehn ausländischen Wissenschaftern vorgesehen.

Stiftungsrat des Nationalfonds. Kürzlich tagte in Bern der Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unter der Leitung von Prof. Dr. J. KÄLIN (Freiburg), der nach sechsjähriger Tätigkeit vom Präsidium zurücktrat. Als Nachfolger wurde Prof. Dr. H. R. HAHNLOSER (Bern), bisheriger erster Vizepräsident, gewählt, der durch Prof. Dr. A. LABHARDT (Neuenburg) ersetzt wurde. Zweiter Vizepräsident wurde Prof. Dr. J. L. NICOD (Lausanne). Als Ppräsient des Forschungsrates wurde Prof. Dr. A. VON MURALT (Bern) im Amt bestätigt.

Schweizerische Gesellschaft für Radiologie und Nuklearmedizin. An ihrer Tagung in Biel hat sich die Schweizerische Röntgengesellschaft umgetauft in Schweizerische Gesellschaft für Radiologie und Nuklearmedizin.

CERN. Die eidgenössischen Räte haben einen Sonderbeitrag an den Ausbau des Verwaltungsgebäudes der Europäischen Organisation für kernphysikalische Forschung in Genf im Betrage von 1,65 Millionen Franken bewilligt. Bis Ende dieses Jahres wird diese Organisation 180 Millionen Franken ausgegeben haben.

Atomforschungsabkommen mit Norwegen. Am 11. Juni ist in Oslo zwischen Vertretern Österreichs, Dänemarks, Schwedens, der Schweiz und der sechs Länder der Euratomgesellschaft ein Abkommen über ein Forschungsprogramm und den Betrieb des Reaktors des norwegischen Atominstituts unterzeichnet worden. Das Abkommen ist für eine Dauer von drei Jahren abgeschlossen worden. Vorgesehen ist der Bau eines Siedewasserreaktors mit schwerem Wasser.

† Professor Raymond Delaby. In Paris starb am 2. Juni 1958 Professor RAYMOND DELABY, Vizepräsident der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie. Als seinerzeitiger Generalsekretär dieser Institution wurde der Verstorbene am Chemiekongreß in Zürich 1955 von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft mit der Paracelsus-Medaille ausgezeichnet; an der Winterversammlung dieser Gesellschaft von 1957 in Bern hielt er den Hauptvortrag.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Chemische Gesellschaft Zürich. 16. Juli: Prof. Dr. E. HARDEGGER (ETH Zürich), Lycomarasmin, ein Welkestoff aus *Fusarium lycopersici.*

Photographisches Kolloquium ETH. 17. Juli: Prof. Dr. H. KIENLE (Landessternwarte auf dem Königsstuhl bei Heidelberg), Sterntemperaturen als Problem der photographischen Spektralphotometrie (Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25, 17.15 Uhr).

Nukleonik. Der Springer-Verlag kündigt das Erscheinen einer neuen Zeitschrift unter dem Namen *Nukleonik* an. Die Zeitschrift soll das ganze Gebiet der Kerntechnik einschließlich ihrer wissenschaftlichen und technischen Grundlagen und Grenzgebiete umschließen. Im Herausgeberkollegium ist schweizerischerseits Dr. W. ZÜNTI (Reaktor AG) vertreten. Die Schriftleitung führen A. BOETTCHER und W. FINKELNBURG.

Institut International du Froid. Im Oktober 1958 veranstaltet in Karlsruhe die Kommission 6 des Institut International du Froid ein Symposium zum Thema: Application of Refrigeration in Chemical Processes Particulary in the Low Temperature Range. Adresse: Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Generalsekretariat Dechema, Frankfurt am Main.

Wägen, Laboratoriumstechnik. Eine neue Blattfolge des Dechema-Erfahrungsaustausches ist soeben erschienen (Verfasser: H. ULBRICHT, Ebingen). 125 Blatt DIN A 4 Manuskriptdruck, 42 Abbildungen, Kostenbeitrag DM 50.–, für Dechema-Mitglieder DM 40.–. Adresse: Dechema, Frankfurt am Main, Rheingauallee 25.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Tagung über Klärschlammbehandlung

Die Mitgliederversammlung des Verbandes Schweizerischer Abwasserfachleute (VSA), die am 28. März 1958 in Olten stattfand, war neben andern Traktanden vor allem dem Thema der *Schlammbehandlung* gewidmet. Da in der Schweiz immer mehr Abwasserkläranlagen erstellt werden und weil in neuerer Zeit in vermehrtem Maße biologische Verfahren angewendet werden, welche gegenüber den mechanischen Verfahren mehr leisten, nimmt auch bei uns der Anfall von Klärschlamm stets zu. Gleichzeitig zeigt sich aber, daß die Verarbeitung und die Beseitigung des Schlammes ein schwieriges Problem darstellt. Nachdem sich schon an verschiedenen Orten vorübergehend Stockungen im Schlammabsatz eingestellt haben und in Anbetracht der relativ hohen Kosten für die Schlammbehandlung ist es gerechtfertigt, zu prüfen, ob nicht neuartige Verfahren imstande sind, die Schlammfrage auf einfachere Weise zu lösen. Es war deshalb sehr zu begrüßen, daß der VSA den ganzen Fragenkomplex von drei Referenten umfassend darstellen ließ und das aktuelle Thema zur Diskussion stellte.

Ingenieur P. Wildi, Zürich, gab im ersten Referat einen vollständigen Überblick über die Verfahren zur Schlammbehandlung. Man unterscheidet zwischen der Schlammeindickung, bei welcher das Endprodukt noch fließ- und pumpfähig ist und einen Wassergehalt von über 85% aufweist, der Schlammentwässerung (Endprodukt stichfest, Wassergehalt 65–85%) und der Schlammtrocknung (Endprodukt streufähig, Wassergehalt 20–65%). Einerseits wurden Verfahren beschrieben, bei welchen der ausgefaulte Schlamm weiter verarbeitet wird (z. B. Vakuumfiltration, Heißtrocknung). Sie sind namentlich dort von Interesse, wo der Absatz des ausgefaulten Schlammes auf Schwierigkeiten stößt. Anderseits wurde über Verfahren berichtet, bei welchen der frische Schlamm nicht ausgefault, sondern direkt verarbeitet wird (z. B. Rüttelsiebe, Zentrifugen). Zur Frage, ob die Erstellung von Faulräumen umgangen werden könnte, vertrat der Referent die Auffassung, daß in jedem Falle eine kurzdauernde Ausfaulung von vielleicht zehn bis zwanzig Tagen empfehlenswert sei. Bei vorübergehenden Absatzstockungen kann der Faulraum als Puffervolumen dienen. Erst nach der Faulung sind allenfalls weitere, spezielle Verfahren anzuwenden, sofern der Absatz des ausgefaulten flüssigen Schlammes nicht gewährleistet ist.

Ingenieur A. Hörler, Zürich, berichtete über Versuche zur Schlammeindickung, die vom Tiefbauamt der Stadt Zürich durchgeführt wurden. Der wasserreiche Überschußschlamm aus Belebtschlammanlagen muß eingedickt werden, bevor er zur Ausfaulung gelangt, damit an Faulraumvolumen und an Faulgas zur Heizung der Faulräume gespart werden kann. Bei den Versuchen wurde untersucht, ob der belebte Schlamm für sich allein in besonderen Eindickungsbehältern oder gemeinsam mit dem Frischschlamm, beispielsweise in einem Vorklärbecken, eingedickt werden soll. Ferner wurde geprüft, welchen Einfluß das Rühren beim Absetzvorgang habe. Die Untersuchungen führten zum Ergebnis, daß die Eindickung unter Verwendung von Rührwerken rascher vor sich gehe als ohne Rühren. Ferner erwies es sich als zweckmäßig, den Belebtschlamm mit dem Schlamm einer mechanischen Anlage zu mischen und mit diesem gemeinsam absetzen zu lassen. Die Versuche werden beitragen, bei der Planung von Kläranlagen, insbesondere von Anlagen für die Schlammbehandlung, einfache und billige Wege zu finden.

Dr. R. Braun, Zürich, trat näher auf die Verwendung von Rüttelsieben und von Zentrifugen ein und beschrieb einige Verfahren, die sich zurzeit teilweise noch in Entwicklung befinden. Der Referent wies ferner darauf hin, daß in der gemeinsamen Verarbeitung von Klärschlamm und Hausmüll Verwendungsmöglichkeiten liegen, die bis jetzt noch wenig beachtet wurden. Insbesondere können die in den beiden Ausgangsprodukten enthaltenen Pflanzennährstoffe sich in vorteilhafter Weise ergänzen. Während im Klärschlamm im allgemeinen ein höherer Gehalt an Stickstoff und Phosphor vorliegt, ist im Kehricht dagegen mehr Kalium vorhanden. Auch liegt das Verhältnis der Kohlenstoff- zu den Stickstoffverbindungen im Gemisch von Schlamm und Kehricht günstiger als in den Ausgangssubstanzen. Daß der Klärschlamm-Müll-Kompost tatsächlich das Pflanzenwachstum zu fördern vermag, konnte auf Grund zahlreicher eindrucksvoller Bilder gezeigt werden. *F. Z.*

Kolloquium über die Anwendung der Kälte zur Lebensmittelkonservierung

Das vom Schweizerischen Verein für Kältetechnik und vom Institut für kalorische Apparate veranstaltete Kolloquium fand am Mittwoch, 30. April 1958, unter dem Vorsitz von Herrn Prof. Dr. P. Grassmann, dem Vorsteher des Institutes für kalorische Apparate und Kältetechnik der ETH im Chemiegebäude der ETH statt. Es referierten:

A. Ostertag (Redaktor der *Schweizerischen Bauzeitung*), *Betrachtungen über die Wirtschaftlichkeit bei der Lebensmittelkaltlagerung* (Beschaffung und Bestellung von Apparaturen, Kapitalkosten und deren Ermittlung, Risikodeckung, Betriebskosten)

R. Wavre (Direktor der Gares Frigorifiques, Genève), *Quelques aspects juridiques de l'entreposage* (Verantwortlichkeit des Lagerhalters nach OR, Schadenfälle)

A. Jakob (Direktor der Gefrierhaus AG, St. Margrethen), *Klein- und Gemeinschaftskühlanlagen* (Einfluß von Temperaturschwankungen, verursacht durch zu große Wareneinfuhr in Gemeinschaftstiefkühlanlagen)

Dr. E. Baumgartner (Direktor der Bahnhof-Kühlhaus AG, Basel), *Aktuelle technische Probleme bei der Kühl- und Gefrierlagerung von Lebensmitteln* (Gefrierlager-Temperatur von −25° und tiefer, Gefriertrocknung, Konservierung von Lebensmitteln mit ionisierenden Strahlen, Verwendung von Antibiotika, neuere Verfahren für die Kühllagerung von Obst)

Dr. E. Emblik (Gebrüder Sulzer AG, Winterthur), *Technische und biologische Probleme beim Kühlen und Gefrieren von Fleisch* (Gewichtsverlust beim langsamen und schnellen Kühlen, biologische Vorgänge, Reifung von Fleisch, Schnellgefrieren, Auftauen, Antibiotika)

A. Kornfehl (Escher Wyß AG, Zürich), *Frischhaltung von Lebensmitteln in Kühlräumen* (allgemeine Beschreibung von Kältemaschinenanlagen, Kohlensäurelagerung von Früchten, Steuerung der Anlagen)

Die rege benützte Diskussion ergab unter anderem die Notwendigkeit der weiteren Abklärung der hygienischen Folgen der Verwendung von Antibiotika sowie die Möglichkeit der Ausdehnung der Kohlensäurelagerung auf andere leicht verderbliche Produkte. *E. Baumgartner*

Assemblée générale de la Fédération Internationale des Cadres de la Chimie et des Industries Annexes

Comme nous l'avons indiqué dernièrement, l'Assemblée générale de la Fédération Internationale des Cadres de la Chimie et des Industries Annexes (F. I. C. C. I. A.) a siégé à Genève, les 13, 14 et 15 juin 1958, avec des représentants de l'Allemagne, de la France, de la Grande Bretagne, de l'Italie et de la Suisse.

Nous avons tout d'abord le plaisir de signaler que son président, le Dr ANDRÉ FERRERO (de Genève) a été réélu à cette fonction à l'unanimité.

A part les travaux administratifs courants, cette assemblée s'est penchée principalement sur les problèmes des clauses de non-concurrence et de la protection des inventeurs salariés. A la suite d'études approfondies des résolutions ont été votées à l'intention de la Confédération Internationale des Cadres et plus tard de l'Organisation Internationale du Travail. Cette assemblée a décidé en outre de poursuivre les études concernant le problème aigu des chimistes âgés de plus de quarante ans sans emploi et celui des équivalences des diplômes et grades en chimie dans les différents pays membres de la Fédération Internationale des Cadres de la Chimie pour commencer.

Au cours de ces journées la F.I.C.C.I.A. a pu participer à l'une des réunions de la Conférence Internationale du Travail avant d'être reçue officiellement au B.I.T.

Elle a bénéficié de plus d'une magnifique réception par les autorités cantonales et municipales de Genève.

Pour terminer, une excursion sur le lac, par temps superbe, a permis à nos hôtes étrangers d'apprécier à sa juste valeur les charmes de la région. *A. Ferrero*

Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH

Jubiläumsversammlung vom 14. Juni 1958 in Zürich

Die Vereinigung benützte den Anlaß ihres 25jährigen Bestehens, um mit einem erweiterten Tagungsprogramm ihre Mitglieder in großer Zahl in Zürich zu versammeln. Der Vormittag war der Besichtigung der neuen Fabrikanlage der *Contraves AG* in Zürich-Seebach gewidmet. Die Teilnehmer erhielten während der vorzüglichen Führung Einblick in die Herstellung von Raketen für die terrestrische Flug- und Panzerabwehr sowie von Geräten für den zivilen Bedarf, wie elektrische Rechengeräte, Fernsteuerungen und stufenlos regulierbare Getriebe. Das Vorgehen bei der Panzerbekämpfung wurde im Film gezeigt, und die Flugzeugabwehr in eindrucksvoller Weise im Gelände demonstriert. Daß der Chemie auch in der Raketentechnik große Bedeutung zukommt, wurde von Direktor Dr. A. GERBER in seiner Begrüßungsansprache besonders hervorgehoben.

An der Versammlung im «Glatthof», Glattbrugg, begrüßte der Präsident, Dr. A. KRAUER (Basel), die Gäste und Mitglieder der Vereinigung, worauf die geschäftlichen Traktanden und Mitteilungen rasche Erledigung fanden. Daß die Vereinigung sich auch des Wohlwollens der chemischen Industrie erfreut, beweist die ansehnliche Jubiläumsspende, welche ihr von seiten der Basler Firmen Ciba, Geigy, Hoffmann-La Roche, Lonza und Sandoz zugegangen ist.

Den Höhepunkt der Versammlung bildete die Jubiläumsansprache des Ehrenpräsidenten der Vereinigung, PD Dr. H. SCHÜTZE, in welcher vorerst in kurzen Zügen die Geschichte der Vereinsgründung im Jahre 1933 umrissen wurde. Diese ist vor allem der Initiative von Professor H. E. FIERZ zu verdanken. Ihm zur Seite standen als Mitgründer die Doktoren FURTER, EICHENBERGER, KOCH und THOMANN, von denen der erstgenannte in den Anfangszeiten das Sekretariat übernahm. Die Vereinigung war seit ihrer Gründung eine Sektion der Gesellschaft Ehemaliger Studierender an der ETH (GEP), verwaltete sich aber immer ziemlich selbständig. Dieser Umstand hatte anfänglich zu gewissen Schwierigkeiten geführt, die aber immer mehr einer gedeihlichen, für beide Teile vorteilhaften Zusammenarbeit gewichen sind. Als Hauptziel der Vereinigung galt von Anfang an der gesellschaftliche Kontakt unter den Mitgliedern, ferner die Behandlung von Berufs- und Studienfragen, während man in Fachvorträgen Zurückhaltung übte und auf diesem Gebiet nicht mit den chemischen Gesellschaften der Universitätsstädte konkurrieren wollte. Der anfänglich bescheidene Bestand von 267 Mitgliedern hat sich zuerst langsam, dann rascher bis heute auf über 800 erhöht. Als besonders gutes Werbemittel hat sich das alle drei Jahre herausgegebene, mit beruflichen Angaben versehene Adressenverzeichnis erwiesen. Die bei der Gründung der Vereinigung gesteckten Ziele sind im verflossenen Vierteljahrhundert in vollem Umfange erreicht worden. Dazu halfen vor allem die in der Regel zweimal im Jahre abgehaltenen Versammlungen. Diese waren meistens mit Exkursionen verbunden und fanden anfänglich in Zürich oder Basel statt, später in den verschiedensten Orten der Schweiz und in den letzten Jahren wiederholt auch im Ausland, so im Elsaß, in Mailand und Amsterdam. Das Gelingen dieser Veranstaltungen und die günstige allgemeine Entwicklung der Vereinigung waren in erster Linie den ehemaligen Präsidenten zu verdanken, von denen Professor H. E. FIERZ und Dr. H. KUBLI verstorben sind, während ihre Nachfolger, Dr. K. FREY und Professor A. PERRET, unter den Anwesenden begrüßt werden konnten. Ein besonderes Gedenken wurde dem verstorbenen ersten Quästor, Verwalter J. GLOOR, gewidmet, der viele Jahre lang der Vereinigung die besten Dienste geleistet hatte. Der Referent schloß seinen Rückblick mit dem Wunsch auf eine ebenso erfreuliche Weiterentwicklung der Vereinigung in den nächsten fünfundzwanzig Jahren. Diesem Wunsche schloß sich für die Dozenten der chemischen Abteilung der ETH auch Professor A. GUYER an, indem er der Vereinigung die Anerkennung für ihren engen Kontakt mit der Hochschule und ihre Förderung der Interessen der chemischen Abteilung aussprach.

Der gesellschaftliche Teil der Tagung spielte sich in Anwesenheit zahlreicher Damen nachmittags auf einer Seerundfahrt mit dem Motorschiff «Limmat», dem modernsten Schiff der Zürichseeflotte, ab. Die von prächtigem Wetter begünstigte Fahrt erstreckte sich, von einem Zwischenhalt auf der Ufenau unterbrochen, bis in den Obersee. Ein Nachtessen an Bord mit Unterhaltungs- und Tanzmusik beendete die ausgezeichnet organisierte und zur Genugtuung aller Teilnehmer verlaufene Jubiläumsveranstaltung. *A. Bieler*

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Principes de synthèse organique. Introduction au mécanisme des réactions. Par JEAN MATHIEU et ANDRÉ ALLAIS. X + 598 pages. Masson et Cie, Paris 1957. – Cet ouvrage est destiné à servir d'introduction théorique à un autre ouvrage essentiellement pratique et documentaire qui se propose de présenter sous le titre de *Cahiers de synthèse organique* une étude systématique des réactions de la chimie organique. Il contient sous un volume restreint l'essentiel des théories et spéculations modernes concernant le mécanisme des réactions. Bâti selon un plan judicieux, il comprend cinq parties: 1. Facteurs électroniques: Après un bref rappel de la structure des atomes et quelques considérations sur les liaisons interatomiques et en particulier sur celles de l'atome de carbone dans ses différents états hybridés, les auteurs étudient le concept de résonance ou de mésomérie, les effets électroniques (inducteurs, mésomères et électromères) et la notion d'acide et de base. 2. Mécanisme des réactions: Cette partie commence par l'énoncé d'un certain nombre de principes et de définitions. Les réactions organiques, ioniques et radicaliques y sont classées en différents groupes: réactions de substitution, d'addition, d'élimination, de transposition, réactions provenant de transferts électroniques concertés (réactions *push-pull*), réarrangements par cationotropie ou anionotropie de systèmes tricentriques insaturés. Après l'étude des éléments des réactions ioniques, attaques nucléophiles et électrophiles, départs nucléofuges et électrofuges, les différents types de réactions sont traités successivement, les réactions

ioniques d'abord, puis les réactions radicaliques. 3. Facteurs stériques: Il s'agit de l'étude des phénomènes stériques eux-mêmes et de leur influence sur la réactivité des différentes fonctions organiques. Deux chapitres sont réservés au problème de la configuration et de la conformation (ou constellation) et à celui de la tension. 4. Aspect stérique des réactions: Les auteurs considèrent les modifications des structures moléculaires suivant la direction d'attaque des atomes dans les cas de substitution, d'addition, d'élimination et de transposition. 5. Annexe. Elle comprend trois chapitres: une étude de la variation de degré d'oxydation de l'atome de carbone suivant les réactions, des considérations sur l'influence du solvant sur le cours de la réaction, l'appréciation quantitative des effets électroniques par l'équation de HAMMETT. Les dernières pages sont réservées à une série de tableaux se rapportant aux parties principales de l'ouvrage (réactifs et catalyseurs nucléophiles, réactifs et catalyseurs électrophiles, promoteurs radicaliques, etc.), à une table alphabétique et à une table des matières très complète. – Ecrit par des chimistes pour des chimistes, cet ouvrage s'adresse au théoricien comme au praticien. Il présuppose de bonnes connaissances en chimie organique, mais il évite l'abstraction mathématique qui effraye souvent le chimiste désireux de se tenir au courant des théories modernes. A la fois condensé et complet, il donne une excellente vue d'ensemble sur l'état actuel de la chimie organique théorique et il comble une lacune que l'on déplorait parmi les publications en langue française. Parfaitement édité et relié, il a certainement sa place dans la bibliothèque scientifique d'un chimiste. Quelques expressions nous ont surpris: diène-synthèse (p. 103), furan (p. 43), pyran (p. 47), au lieu de synthèse diénique, furanne et pyranne. Ces détails n'enlèvent cependant rien à la valeur de l'ouvrage.

Cahiers de synthèse organique, méthodes et tableaux d'application. Par J. MATHIEU et A. ALLAIS. Vol. I: XI + 232 pages, cahiers 1 et 2; Vol. II: 322 pages, cahiers 3, 4 et 5; Vol. III: 266 pages, cahiers 6, 7 et 8. Masson et Cie, Paris 1957. – Ce sont, réunis en trois volumes, les huit premiers d'une série de cahiers qui doivent englober toutes les réactions de la chimie organique ayant un intérêt général à quelque titre que ce soit. Ces réactions ne sont pas rangées par fonctions comme on a souvent coutume de le faire, mais selon un groupement original qui a l'avantage de simplifier et de généraliser les problèmes. Le premier cahier traite de la fixation sur une chaîne aliphatique d'un carbone porteur d'une fonction; le deuxième, de la fixation d'un tel carbone sur un noyau aromatique; le troisième de l'alcoylation en série aliphatique, c'est-à-dire de toutes les réactions de condensation aboutissant à la création d'une liaison simple entre deux atomes de carbone aliphatique sans apparition de fonctions nouvelles au niveau de ces atomes; il s'agit donc de l'introduction d'un alcoyle dans une molécule ou de la soudure de deux radicaux portant des fonctions diverses; le quatrième, de l'alcoylation en série aromatique, ce qui peut être aussi bien l'alcoylation de noyaux aromatiques que l'arylation des chaînes aliphatiques; le cinquième, de l'arylation en série aromatique; le sixième, de l'alcoylidénation, c'est-à-dire des diverses réactions de condensation qui permettent d'associer deux atomes de carbone par l'intermédiaire d'une double et parfois d'une triple liaison; le septième, de l'hydroxyalcoylation et de l'aminoalcoylation en série aliphatique, donc des réactions qui permettent d'introduire sur un atome de carbone aliphatique un reste présentant en α une fonction monovalente hydroxylée ou aminée; le huitième, de l'hydroxyalcoylation et de l'aminoalcoylation en série aromatique. Tous les cahiers sont bâtis sur le même plan: 1. principes, 2. mécanismes (développés à la lumière des théories modernes), 3. applications. L'ordre de ces applications est déterminé dans un tableau synoptique placé en tête du cahier. Ce tableau est très clairement rédigé et, grâce à un code simple, il permet de trouver facilement une réaction déterminée. A la fin du cahier, un tableau très riche, ordonné selon la même systématique, rassemble les expériences réalisées dans le domaine considéré, donne les rendements obtenus et les références bibliographiques. De plus, chaque volume contient une table récapitulative des fonctions et arrangements créés se rapportant à tous les cahiers précédents. – Ces cahiers, dont l'utilisation rationnelle présuppose une très bonne connaissance des fonctions organiques et de leurs réactions, sont des livres de travail d'un emploi simple, qui ont le double avantage d'orienter et de guider la pensée du chercheur, tout en lui épargnant de longues et fastidieuses recherches bibliographiques. Nous n'insisterons pas sur leur très grande valeur tant éducative que documentaire et nous ne pouvons mieux conclure qu'en rapportant les mots de CHARLES DUFRAISSE à la fin de sa préface: « C'est l'ouvrage que l'on gardera constamment à portée de la main, au bureau d'études tout comme au laboratoire, l'ouvrage que l'on compulsera à tous moments pour expliquer, pour comprendre, pour entreprendre. »

H. Chardonnens

Mein Mann und das Atom. Von LAURA FERMI, übersetzt von A. L. WENTZEL. 288 Seiten. Verlag Diederichs, Düsseldorf-Köln 1956. Gebunden DM 13.80. – *Atoms in the Family. My Life with Enrico Fermi* lautet der Titel der amerikanischen Ausgabe. In außerordentlich ansprechender Weise entwirft LAURA FERMI ein Bild Ihres gemeinsamen Lebens mit ENRICO FERMI. In einem Kapitel «Aus der Zeit vor unserer Begegnung» berichtet sie über Herkunft und Werdegang des großen Physikers von seiner Geburt an, so daß eine geschlossene Lebensgeschichte vorliegt, die gleichzeitig einen Beitrag zur Geschichte der Atomenergie darstellt. Viele der berühmten Namen, die mit der Entwicklung der Kernphysik und der Atomenergie verknüpft sind, tauchen in diesem Buche auf, und die Verfasserin versteht es, dem Leser mit viel Humor vor allem die menschlichen Seiten ihres Gatten und seiner Kollegen nahezubringen.

B.

Diffusion. Methoden der Messung und Auswertung. «Fortschritte der physikalischen Chemie», Band 1. Von W. JOST. VIII + 177 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1957. Geheftet DM 25.–. – Das vorliegende, neue Buch von W. JOST – es bildet den Anfang einer ebenfalls von W. JOST herausgegebenen Serie von Monographien – gibt zunächst in Kapitel I auf 99 Seiten die begrifflichen und mathematischen Grundlagen der Beschreibung von Diffusionserscheinungen. Anschließend werden behandelt: In Kapitel II (28 Seiten) Diffusion in festen Stoffen (A. in Ionenkristallen; B. in Metallen und nicht polaren Kristallen; C. Diffusion von Gasen in Festkörpern, Permeation). In Kapitel III (6 Seiten) Diffusion in Gasen. In Kapitel IV (21 Seiten) Diffusion in Flüssigkeiten und in Kapitel V (11 Seiten) Thermodiffusion. – Entsprechend seinem Untertitel bringt das Buch – abgesehen von Kapitel I – vor allem die Methoden, und zwar gründlich und die neuesten Arbeiten berücksichtigend (die Verfahren mit radioaktiven Indikatoren allerdings etwas knapp, auch die Methode der Kernresonanz wird nur an einer Stelle erwähnt). Nicht behandelt oder gerade nur angetönt werden andere Gebiete, wie das der molekularen Deutung der Diffusionskonstanten sowie Anwendungen (z. B. auf dem Gebiete der hochmolekularen Stoffe). Sehr wertvoll sind die fast 500 Literaturzitate, zum Teil mit stichwortartigen Inhaltsangaben; weiter ist das Sachverzeichnis reichhaltig. Das Buch ist – selbstverständlich – zu empfehlen allen denen, die aktiv auf dem Gebiete der Diffusion wirken. Ebenso aber denjenigen, die gelegentlich mit Diffusionsmessungen zu tun haben oder sich sonst dafür interessieren und die sich tiefer in das Gebiet einarbeiten wollen. Sie finden in Kapitel I eine moderne, gründliche und doch gut lesbare Behandlung der Grundlagen und in den folgenden Kapiteln eine Fülle von wichtigen Einzelangaben.

F. Grün

Der Schlagversuch in der Werkstoffprüfung. Von W. SPÄTH. 179 Seiten. Verlag Gentner, Stuttgart 1957. Gebunden. – Im vorliegenden Büchlein wird das Gebiet der Schlagversuche näher behandelt und der Versuch gemacht, durch eine neue Versuchsmethode nicht nur das Produkt von Kraft mal Weg, d. h. die Schlagarbeit, zu messen, sondern auch Kraft und Weg getrennt zu erfassen. Der erste Teil befaßt sich mit der normalen Prüftechnik und ihren Meßergebnissen. Im zweiten Teil wird die neue Prüfmethode vorgeführt, die darin besteht, den Prüfkörper auf einer federnden Unterlage zu schlagen, wobei nicht nur die Schlagarbeit, sondern auch die Federauslenkung, d. h. die Schlagkraft, gemessen wird. Dies erlaubt nun, Werkstoffe mit gleicher Schlagarbeit zu unterteilen in solche mit großer Verformung und kleiner Schlagkraft und in solche mit kleiner Verformung und großer Schlagkraft. Es ergeben sich so charakteristische Aussagen, die anhand der Schlagarbeit allein nicht möglich sind. Dies wird erläutert durch zahlreiche Versuche, besonders an Kunststoffen, Hartmetallen, Werkzeugstählen u. a. Der dritte Teil behandelt die Bedeutung der Schlagversuche in der Werkstoffprüfung, wobei meßtechnische Fragen und die Rolle der im Schlagversuch gewonnenen Kennwerte im Rahmen der Festigkeitslehre betrachtet werden. Dabei werden besprochen die Einflüsse des Prüfgeräts, des Prüfkörpers, der Vorbelastungen, der Streuung und schließlich die Mechanik des Bruchablaufes. Von Interesse wäre eine Überprüfung der Abhängigkeit der nach der vorgeschlagenen Methode gemessenen Schlagkräfte vom Prüfgerät, z. B. durch Prüfungen des gleichen Werkstoffs mit verschiedenen Haltefedern mit verschiedenen Federkonstanten sowie mit Haltevorrichtungen mit verschiedener Masse. Es ist zu vermuten, daß diese dynamischen Kräfte von Steifheit und Massenverhältnis abhängen. Die neue Prüfmethode sollte ferner nicht nur an spröden Werkstoffen, sondern auch einmal an zähen Vergütungsstählen in verschiedenen Behandlungszuständen erprobt werden. Im ganzen kann diese Arbeit jedem empfohlen werden, der sich mit Werkstoffprüfung und Festigkeitslehre befaßt. Das Buch gibt einen kurzgefaßten guten Überblick über das Verhalten bei Schlagbeanspruchung und enthält zahlreiche nützliche Anregungen.

H. Zschokke

Introduction to Enzymology. Von A. H. MEHLER. VIII + 425 Seiten. Academic Press, New York 1957. Gebunden $ 10.80. – Die Fermente sind für Chemiker und Biologen ein aktuelles und faszinierendes Forschungsgebiet, welches in rascher Entwicklung begriffen ist. Dies dürfte mit ein Grund sein, der den Autor bewogen hat, zur Reihe bereits bestehender Kurzmonographien über Enzymologie eine weitere hinzuzufügen. Die vorliegende hat nicht nur das Privileg, die modernste zu sein, sondern sie besticht auch durch ihre Darstellungsweise: Die reiche Auswahl besprochener Fermente wird darin nicht in systematischer (und monotoner) Reihenfolge – jedes für sich – abgehandelt. Es werden vielmehr, in Würdigung ihrer Bedeutung, ganze Reaktionszyklen bzw. Multienzymsysteme als in sich geschlossenes Ganzes dargestellt. Derjenige, der nach den Zusammenhängen im Stoffwechselgeschehen sucht, wird sie in den acht Kapiteln, die einzelnen «Abbauwegen» bzw. Stoffklassen gewidmet sind, ohne Zweifel finden. Der wenig Erfahrene, der sich die Grundtatsachen der allgemeinen Fermentlehre aneignen möchte, wird andererseits von dieser «Introduction» weniger befriedigt sein, weil ihm diese in einem ersten, kurzen Kapitel, welches den allgemeinen Aspekten gewidmet ist, nicht wesentlich mehr vermittelt als ein gutes Lehrbuch der physiologischen Chemie. Doch selbst schon im ersten Kapitel kommt die große Erfahrung und das didaktische Geschick des Autors deutlich zum Ausdruck, wie z. B. etwa in Figur 3 auf Seite 5. Darin weist der Autor auf einen «wunden» Punkt hin, welchem bei der Bestimmung von Fermenten oft nicht die erforderliche Beachtung geschenkt wird. Demjenigen, der das Veranschaulichte zu beherzigen bereit ist, sagt diese einfache Figur mehr als viele Seiten Text. Das Werk verrät eine gründliche Bearbeitung; es ist durchwegs gut illustriert und verfügt über eine knappe Bibliographie. Die Tatsache, daß der vom Autor am N.I.H. gehaltene Kursus über Enzymchemie in Buchform erschienen ist, gibt nun auch einem weiteren Leserkreis Gelegenheit, diesem anregenden Kolleg zu folgen. *H. Aebi*

Biochemie der Ernährung (Beiträge zur Ernährungswissenschaft, Band I). Von K. LANG. XVI + 412 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1957. Gebunden DM 54.–. – Daß sich vier bekannte Fachleute auf dem Gebiet der Ernährung entschlossen haben, gemeinsam eine Reihe von «Beiträgen zur Ernährungswissenschaft» herauszugeben, ist zweifellos sehr verdienstvoll. Die Herren DIEMAIR, KUPRIANOFF, LANG und MELLINGHOFF entsprechen damit einem großen Bedürfnis, weil es bis heute nur wenig umfassende Darstellungen dieses so wichtigen Forschungsgebietes gibt, welche objektiv verfaßt sind und dem heutigen Stand des Wissens entsprechen. Dies um so mehr, als gerade die Ernährungslehre mehr denn je zum Tummelplatz monomaner Fanatiker und geschäftstüchtiger Demagogen zu werden droht. Wer sich angesichts der zahlreichen Kontroversen ein objektives Bild von der Situation machen will, der nehme den ersten Band dieser Reihe, der von K. LANG verfaßt worden ist, zur Hand! Er wird in der *Biochemie der Ernährung* zunächst genau Bescheid erhalten, welches die Bedeutung der einzelnen Nahrungsbestandteile ist, wie diese im Organismus umgesetzt werden und welche Wirkungen diese dort entfalten. In allen Kapiteln, welche der Besprechung einzelner Nährstoffklassen (Kohlehydrate, Fette, Cholesterin, Eiweiß, Mineralstoffe, Spurelemente und Vitamine) gewidmet sind, kommt zum Ausdruck, daß Nahrungsaufnahme und Stoffwechsel unlösbar miteinander verknüpft sind und allein für sich gar nicht betrachtet werden können. Diese Wechselwirkungen hat der Autor als erfahrener Biochemiker und Ernährungsfachmann im ersten Werk dieser Reihe mit großem Geschick dargestellt. Wenn darin mehr von der Ernährung der Ratte und anderer Versuchstiere die Rede ist, so ist dies eben durch die ungleichen experimentellen Möglichkeiten bei Mensch und Tier bedingt. Das Ziehen von Analogieschlüssen ist zwar durchaus erlaubt, doch hat dies mit Zurückhaltung und Kritik zu geschehen; ein Grundsatz, der vom Autor weitgehend beherzigt worden ist. Bei der Abklärung der aktuellen «Cholesterinfrage» ist der Mensch vom Versuchstier dagegen im Stiche gelassen worden, weil hier offenbar die interspezifischen Unterschiede besonders groß sind. Der Autor macht kein Hehl daraus, daß viele Fragen, welche die Ernährung des Menschen betreffen, noch ungelöst sind. Wenn wir hier weiterkommen wollen, dann müssen wir von den experimentell gesicherten Tatsachen ausgehen, wie sie uns LANG in diesem sehr empfehlenswerten Werk gegeben hat. *H. Aebi*

Das Auftreten eines kubischen Nitrids in aluminiumlegierten Stählen. Von F. WEVER, W. KOCH, C. ILSCHNER und H. ROHDE. Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 409. 26 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1957. Geheftet DM 10.10. – Im vorliegenden Bericht teilen die Verfasser die ersten Ergebnisse von Arbeiten mit, welche die Untersuchung des Einflusses von Stickstoff auf die Gefügeausbildung von Stählen zum Ziele haben. *H. Abrecht*

The Chemistry of Organic Medicinal Products. Von G. L. JENKINS, W. H. HARTUNG, K. E. HAMLIN und J. B. DATA. 4. Auflage. X + 569 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 10.75. – Es gibt zwei Methoden, ein Lehrbuch über Arzneimittelchemie zu schreiben. Die eine besteht darin, den Stoff nach Indikationsgebieten, d. h. um die medizinische Verwendung, zu gruppieren; die andere nimmt als Leitlinie die chemische Struktur und folgt im Aufbau einem organisch-chemischen Lehrbuch. Während die meisten Werke über organisch-chemische Arzneimittel von der erstgenannten Möglichkeit Gebrauch machen, folgt JENKINS der zweiten. Beide Darstellungen haben ihre Vor- und Nachteile. Wenn es sich um die Fragestellung handelt, welcher Art Wirkungen wurden je bei einer Körperklasse aufgefunden, gibt JENKINS *Chemistry of Organic Medicinal Products*, die uns von den früheren Auflagen bekannt ist, rasch Auskunft. Wenn wir uns jedoch einen Überblick z. B. über das Gebiet blutdrucksenkender Stoffe, über die modernen Tranquilizers, über Fungizide, Malariamittel oder Trypanozide usw. verschaffen wollen, bleibt es eine mühsame Arbeit, die wichtigsten Stoffe anhand des Inhaltsverzeichnisses, das in dieser Richtung erweitert werden sollte, herauszuziehen und die Analogen so aufzufinden. JENKINS sucht diesen Nachteil abzuschwächen, indem vereinzelt kleine pharmakologische Übersichten eingebaut werden, wie z. B. über Antihistaminverbindungen, Phenyläthylamin-Derivate u. a. Hingegen bietet diese Anordnung des Stoffes Raum, ein Kapitel über die Stereoisomerie und ihre Auswirkung auf die Arzneimittelsynthese anzufügen. Neu und willkommen ist eine Zusammenfassung über Antibiotika, in der aber – um die Schwierigkeiten konsequenten Vorgehens zu demonstrieren – entgegen den Grundzügen des Buches, nun Stoffe aus sehr diversen chemischen Familien vereinigt sind. Willkommen ist auch die Erweiterung des Hormonabschnittes und der physikochemischen Eigenschaften medizinischer Produkte. Als Nachschlagewerk und bei der Planung von Synthesen dürfte daher auch der neue «Jenkins» gute Dienste leisten. *A. Marxer*

Die Kunststoff-Industrie der Schweiz. 2. Auflage. XII + 148 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich 1958. Gebunden Fr. 15.–. – Das in der Form eines Branchenregisters herausgegebene Büchlein enthält vor allem Verzeichnisse der Kunststoffe herstellenden Fabriken und der Kunststoffe verarbeitenden Betriebe. Als spezielle Abschnitte sind Verzeichnisse der Plastik verarbeitenden Lederwarenfabriken und der organisches Glas verarbeitenden Uhrenglasfabriken beigefügt. Aus den vollständigen, dem heutigen Stand entsprechenden Angaben über die Firmen und ihre Produkte ergibt sich ein guter Überblick über die schweizerische Kunststoffindustrie. *A. Bieler*

Encyclopedia of Chemical Technology, 1. Supplement Volume. Herausgegeben von R. E. KIRK und D. F. OTHMER. XVIII + 974 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1957. Gebunden $ 25.–. – Von den Herausgebern der 1956 abgeschlossenen Enzyklopädie hat R. E. KIRK (1890–1957) das Erscheinen des ersten Supplementbandes, in welchem seiner gedacht wird, nicht mehr erlebt. Der neue Band, der die Enzyklopädie wieder auf den neuesten Stand der Kenntnisse bringen soll, besitzt nicht den sonst üblichen Charakter von Ergänzungsbänden, sondern stellt sozusagen ein selbständiges Werk mit einer sorgfältigen Auswahl von 51 aktuellen, sich über das ganze Alphabet erstreckenden Artikel dar. Dabei sind vor allem Gebiete berücksichtigt worden, die in den letzten zehn Jahren eine besonders rasche Entwicklung erlebt haben und zum Teil in der Enzyklopädie überhaupt noch nicht aufgeführt werden konnten. Soweit es sich um Ergänzungen früherer Artikel im Gesamtwerk handelt, wird natürlich auf diese hingewiesen. – Von den verhältnismäßig wenigen neu aufgenommenen chemischen Verbindungen sind die *Isosebacinsäure*, die *Peressigsäure* und die *Metallhydride* zu erwähnen, zu denen als wichtige neuere Stoffgruppen die *Antibiotika* für nichtmedizinische Anwendungen, die *Psychopharmakologika* und die *Steroide* der Cortisonklasse kommen. Einen breiten Raum nehmen, wie zu erwarten, die Artikel über Kunststoffe und -fasern ein. So werden als neuere Körperklassen die *Epoxyharze* und die *Polymeren auf Urethanbasis* beschrieben. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet betreffen das *Färben synthetischer Fasern*, ihre Verarbeitung in der *Papierindustrie* und die Anwendung von *Kunststoffen als Konstruktionsmaterialien*. Aus der Verfahrenstechnik sind verschiedene Artikel ergänzt und entsprechend der neueren Entwicklung in der chemischen Technik unter anderen solche über *Automation*, *Computers* und *Fluidization* aufgenommen worden. Die Bedeutung der Energiebeschaffung wird durch größere Beiträge über die *Kernreaktoren* und die Nutzbarmachung der *Sonnenenergie* unterstrichen. – Die Auswahl der Artikel läßt erwarten, daß es den Herausgebern gelingen wird, den «Kirk-Othmer» mit Hilfe der Ergänzungsbände auch weiterhin auf der Höhe der Zeit zu halten. *A. Bieler*

Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band I. 9. Auflage. Von H. REMY. XXIV + 1073 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1957. Gebunden DM 29.–. – Die vorhergehende Auflage, im wesentlichen ein Abdruck früherer Auflagen mit Nachträgen, ließ erkennen, daß die Zeit für eine Neubearbeitung des «Remy» gekommen war. Die vorliegende Neuauflage zeigt, daß diese Aufgabe behutsam und mit Bedacht gelöst wurde. Die bewährte Einteilung nach dem periodischen System unter Zwischenschaltung allgemein-theoretischer Kapitel wurde beibehalten. Die Berücksichtigung neuer Erkenntnisse kommt äußerlich zum Ausdruck in der Vermehrung des Umfanges um rund 200 Seiten. – Aus der Vielzahl von Ergänzungen seien nur einige wenige herausgegriffen und besprochen. Der neue Abschnitt über die wellenmechanische Deutung des Atombaues ist gut verständlich und flüssig geschrieben. Das in den ersten Band übernommene Kapitel über Konstitution und Eigenschaften weist unter anderem auch einen Abschnitt über Mikrowellenspektren auf, der allerdings leider keine Literaturhinweise enthält. Die neuerdings technische Bedeutung erlangenden Metallborwasserstoffe nehmen nun unter den Borverbindungen den ihnen gebührenden Raum ein. Im Kapitel über die Elemente der vierten Hauptgruppe finden wir eine kurze Beschreibung der Altersbestimmung mit Hilfe des radioaktiven 14-C-Isotopes, hingegen vermissen wir Hinweise auf die Eigenschaften und Verwendung von Reinstsilicium und Reinstgermanium. Im Kapitel Legierungen dürfte man sich in einer späteren Auflage die präzisere Definition einiger Begriffe wünschen. So ist die Metallkunde die Lehre vom metallischen Zustand und umfaßt als Teilgebiet die Metallographie, d. h. die Lehre von den Gefügen fester Metalle und Legierungen. Die Metallurgie als Lehre von der Gewinnung der Metalle wird dagegen nicht als zur Metallkunde gehörig betrachtet. – Sorgfältig angelegte Sach- und Namenregister erleichtern die Benutzung und geben dem Buche zusammen mit den vielen tabellarischen Zusammenstellungen den Charakter eines eigentlichen Nachschlagewerkes, ohne in den einzelnen Kapiteln das Lehrbuch zu verleugnen. Die gut geglückte Verbindung von Handbuch und Lehrbuch läßt das Werk unter den Lehrbüchern der anorganischen Chemie mit Recht eine Sonderstellung einnehmen. *H. Abrecht*

Volumetric Analysis, Vol. III: *Titration Methods: Oxydation-Reduction Reactions*. Von I. M. KOLTHOFF, R. BELCHER, V. A. STENGER und G. MATSUYAMA. X + 714 Seiten. Interscience Publishers, New York / London 1957. Gebunden $ 15.00. – Der dritte und letzte Band des umfassenden Werkes von I. M. KOLTHOFF *Volumetric Analysis* ist unter Mitarbeit namhafter Autoren nach mehrjähriger Vorbereitung erschienen. Er befaßt sich mit den Oxydations- und Reduktionsmethoden. Das Buch ist in 15 Kapitel gegliedert, deren Zahl auf die Mannigfaltigkeit der Oxydations- und Reduktionsmethoden schließen läßt. Das erste Kapitel erläutert die Reaktionen, Indikatoren und allgemeine Technik der Oxydations- und Reduktionstitrationen. Die folgenden Kapitel befassen sich mit den verschiedenen Oxydationsmethoden mittels Permanganat, Cerisalzen, Bichromat, Jod, Kaliumjodat, Perjodat, Kaliumbromat und Hypohaliden. Kapitel XIV behandelt die Reduktionsmethoden mittels Eisen II und Titan III. Das letzte Kapitel schließlich befaßt sich mit allen übrigen Möglichkeiten der Oxydations- und Reduktionstitration und mit Methoden von spezifischem Charakter. Nach eingehenden theoretischen Betrachtungen des Reaktionsvorganges und möglicher Abweichungen werden in der Regel ausführliche Arbeitsvorschriften wiedergegeben. Sämtliche Ausführungen werden durch ausführliche Literaturnachweise belegt oder erweitert. Kapitel IX ist ausschließlich der Wasserbestimmung nach der Methode KARL FISCHER gewidmet. Trotz der Ablösung vieler volumetrischen Methoden durch die schnelleren und einfacheren physikalischen und physikalisch-chemischen Meßverfahren bleibt für diese noch ein großes Betätigungsfeld. Die außerordentlich gründliche Bearbeitung dieses dritten Bandes der *Volumetric Methods* durch ein Team von namhaften Analytikern macht dieses Buch zu einem Standardwerk auf diesem Gebiet. Für die Handbibliothek des in der Praxis stehenden Chemikers bedeutet es eine schöne Bereicherung. *P. Urech*

Applications industrielles de l'Azote aux Etats-Unis. Projet No 371. Herausgegeben durch die OECE, Paris 1957. 137 Seiten. Broschiert ffr. 650.–. – Neben allgemeinen Ausführungen über die technischen Anwendungen von Stickstoff enthält die Schrift hauptsächlich spezielle Studien über die einzelnen Produkte, wie Ammoniak, Salpetersäure, Ammoniumsalze, Harnstoff und Cyanamid mit seinen Derivaten. Zahlreiche weitere Verbindungen sind in den Gruppen der aromatischen und aliphatischen Amine und der Nitroparaffine zusammengefaßt. Studien über die Preisentwicklung beschränken sich auf das Ammoniak, von welchem die Preise fast aller Stickstoffprodukte abhängig sind. *A. Bieler*

The Chemistry of Organometallic Compounds. Von G. ROCHOW, T. HURD und N. LEWIS. VIII + 344 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 8.50. – Das Buch will einen lesbaren Überblick über den Stand des Wissens auf dem Gebiet der metallorganischen Verbindungen vermitteln; die Literatur ist bis 1956 berücksichtigt worden. Auf der Basis der allgemeinen Eigenschaften der Kohlenstoff-Metall-Bindung wird der Leser in die Materie eingeführt. Es wird gezeigt, wie Elektronegativität und Bindungspolarität einen Hinweis auf die Reaktivität einer gegebenen Organometallverbindung geben können. Die beschreibende Betrachtungsweise tritt also gegenüber der prinzipiellen Behandlung des Themas in den Hintergrund. – Der Text verteilt sich auf eine Einführung und zwölf Kapitel, indem nach einem Überblick über präparative Methoden aufeinanderfolgend die Verbindungen der Alkalimetalle, der zweiten, dritten, vierten, fünften, sechsten und siebenten Gruppe des periodischen Systems und schließlich jene der Übergangselemente behandelt werden. Ein spezielles Kapitel ist der Verwendung der Organometallverbindungen in der organischen Synthese gewidmet; im Rahmen der Ausführungen über anionische Polymerisation findet u. a. der Zieglersche Polyäthylenprozeß seine verdiente Würdigung. Ein gutes Autoren- und Sachregister beschließen das sauber gedruckte Buch. Es liegt somit ein Werk vor, dessen Studium jedermann empfohlen sei, der sich einen Einblick in dieses wichtige, aber oft zu Unrecht vernachlässigte Gebiet der Chemie erarbeiten möchte.
M. Brenner

Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. 3., umgearbeitete Auflage. Von F. HALLA. XVI + 737 Seiten. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1957. Geheftet DM 50.–. – Das vorliegende Buch enthält in fünfzehn Abschnitten zusammengefaßt die wesentlichen Ergebnisse dieses wichtigen Teiles der physikalischen Chemie. Einleitend werden die Raumgitter der Metalle und der wichtigsten Legierungen dargestellt. Dann folgen unter anderem Kapitel über Entstehung und Form des Metallkristalles, Ideal- und Realkristall, Thermodynamik der Metalle und Legierungen, Diffusion, Deformation und Rekristallisation. In weiteren Abschnitten werden elektrische und magnetische Eigenschaften besprochen. Das Buch schließt mit Betrachtungen über die chemische Bindung und über die Reaktionen in festen metallischen Phasen. Jedem Kapitel ist eine kurze Einleitung vorangestellt, die den Leser in den folgenden Fragenkomplex einführen soll. Anschließend werden die Tatsachen und die sich daraus ergebenden theoretischen Vorstellungen systematisch dargestellt, wobei der Text durch zahlreiche Bilder ergänzt ist. Der Verfasser hat sich bemüht, auch die neuesten Ergebnisse zu berücksichtigen. Dies hat zur Folge, daß sich die Zahl der referierten Arbeiten im Vergleich zur zweiten Auflage (1951) verdoppelt hat (es werden gegen zweitausend Arbeiten angeführt). Es ist angesichts dieser anschwellenden Flut neuer Ergebnisse durchaus verständlich, wenn sich der Autor einer knappen Darstellung befleißigt. Leider geht diese Kürze öfters auf Kosten der Verständlichkeit. Zudem werden die Vorkenntnisse des Lesers von seiten des Verfassers gelegentlich zu hoch eingeschätzt. Wenn auch das Buch deshalb dem Studierenden nicht unbedingt empfohlen werden kann, so wird es doch dem Fachmann als Nachschlagewerk gute Dienste leisten.
P. Schindler

Hochdruck-Heißdampf. Erzeugung, Regelung und Anforderungen an die Werkstoffe. Von R. DOLEZAL. XII + 340 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1957. Gebunden DM 48.–. – Das auf deutschen, amerikanischen, russischen und tschechoslowakischen Erfahrungen aufbauende Werk umschreibt ein wesentlich größeres Gebiet moderner Dampftechnik, als der stichwortartige Titel erwarten läßt. Dampfkrafterzeugung mit Kessel- und Turbinenanlagen hoher Grenzleistungen und mit höchstem Wirkungsgrad stellt den Überhitzer, dessen Aufbau, Schaltungsweise, Regelung und Betriebsverhalten in den Vordergrund der Betrachtungen. Damit eng zusammenhängend sind aber auch allgemeine Fragen und Erkenntnisse über anwendbare Materialien, insbesondere warmfeste Stähle, über Armaturen, Rohrleitungen und deren Verbindungen sowie Festigkeitsberechnungen für die immer höher strebenden Dampfzustände in ausgezeichneter Weise dargestellt. Speisewasser- und Korrosionsfragen finden ebenfalls eingehende Berücksichtigung, bereitet doch die Erreichung genügender chemischer Beständigkeit im heute erreichten Gebiet von 700 °C Dampftemperatur bei einem Druck von 300 at nicht geringe Schwierigkeiten. Das mit guten Illustrationen und einem umfangreichen Literaturverzeichnis ausgestattete Buch von Professor DOLEZAL gibt nicht nur einen Überblick über alle diese Probleme, sondern behandelt ausführlich auch wichtige Detailfragen und bietet in seiner Vollständigkeit jedem an der modernen Dampftechnik Interessierten wertvolle Hilfe und nützliche Anregung. *K. Freudiger*

Trabajos de la Tercera Reunión Internacional sobre Reactividad de los Sólidos. 2–7 Abril de 1956. Volumen I: *Conferencias Plenarias. – Sección I.* 733 Seiten. Libreria Cientifica Medinaceli, Madrid 1957. – Der erste Teil des vorliegenden Bandes enthält die vier Hauptvorträge (J. A. HEDVALL, Reactivity in the Solide State. Some Present Results and Future Aspects, Mainly on the Pratical Applicability; E. G. RIOS, Equilibrio de cambio de cationes entre de solidos y soluciones acuosas; G. CHAUDRON und M.: Sur différentes mechanismes de reactions et de transformations dans l'état solide; W. E. GARNER, Exothermic Solid Reactions). – Im zweiten Teil folgen die Vorträge der Sektion I: «Allgemeine Theorie des festen Zustandes und Reaktionen im festen Zustand.» Hier finden sich Arbeiten über Festkörperdiffusion, Ionenaustausch in Festkörpern, Oberflächenreaktionen, Fehlordnung und anderes. Verschiedene Beiträge enthalten neue Gesichtspunkte zur Versuchsmethodik. *P. Schindler*

DGF, Deutsche Einheitsmethoden, 6. Lieferung, Abteilung M: *Wachse und Wachsprodukte.* Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. Münster in Westfalen. 47 Blatt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1957. Ungeheftet DM 15.–. – Die für die Einreihung in ein Ringbuch oder besser in Ringbücher – da das erste durch die Methoden für die Prüfung der Fette, des Glycerins und der Seifen bereits überfüllt ist – bestimmten Einheitsmethoden der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. sind durch die 47 Blatt amfassende Abteilung M (Wachse und Wachsprodukte) erweitert worden. – Von den im Inhaltsverzeichnis aufgeführten Blättern, welche die Abschnitte: Allgemeines, Qualitative Prüfungen, Physikalische Prüfungen, Chemische Kennzahlen, Bestimmung einzelner Bestandteile und Spezielle Verfahren betreffen, sind diejenigen über Richardson-Penetrometer, Molekulargewicht, Wasser sowie Hauptbestandteile M–V 7–12 und Spezielle Verfahren M–VI 1 allerdings noch nicht enthalten. – Im Kapitel «Allgemeines» wird eine «neue» Definition des Begriffes Wachs gegeben, welche einseitig auf die physikalischen Eigenschaften abstellt und wichtige flüssige und pastenförmige Wachse, wie Spermacetiöl und Wollfett, unberücksichtigt läßt. Die Anwendbarkeit der meisten in der Fettchemie üblichen Methoden zur Bestimmung der physikalischen und chemischen Kennzahlen bei der Wachsprüfung bedingte die Übernahme einer Reihe von Verfahren, welche bereits in der Sammlung der Fettanalysenmethoden enthalten sind. Diese Doppelspurigkeit kann aber in Kauf genommen werden, da die Verfahren die für die Wachsuntersuchung erwünschte Anpassung erfahren haben. Bei der Bestimmung des Unverseifbaren nach SPITZ und HÖNIG (Blatt M–V 5 [57]) ist die Menge alkoholischer 0,5-*n* Kalilauge mit 25 ml für 5 g Wachs gegenüber den Angaben anderer Fachbücher etwas knapp bemessen und dürfte kaum in allen Fällen genügen. – Die vorliegende, übersichtliche, auf den heutigen Stand der Wachschemie gebrachte Zusammenstellung der Wachsprüfmethoden der DGF wird jedem Laboratorium, welches sich mit Wachsprodukten zu befassen hat, nützlich sein. *G. Weder*

Plant Design and Economics for Chemical Engineers. Von M. S. PETERS. XI + 511 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/London 1958. Gebunden 85/6 d. – Es besteht in der chemischen, insbesondere der amerikanischen Literatur kein Mangel an Werken über die Projektierung chemischer Anlagen. Das vorliegende Buch füllt aber insofern eine Lücke aus, als es die Projektierung in allen Phasen mit wirtschaftlichen Überlegungen verbindet, die schließlich doch für die Verwirklichung eines Verfahrens maßgebend sind. Der erste Teil handelt von den zu berücksichtigenden allgemeinen Faktoren, wie Versicherung, Steuern, Amortisation und Kalkulation. Es folgen dann die Prinzipien der Projektierung und die Ausführungen über die Abfassung der Berichte und Ausarbeitung der Pläne. Von den maßgebenden verfahrenstechnischen Faktoren werden besonders ausführlich die Fragen des Stofftransportes und Wärmeüberganges behandelt. Jedem Kapitel sind instruktive Beispiele aus der Praxis beigefügt sowie Probleme zur Lösung durch den Studierenden oder Praktiker. Die Vergleichbarkeit der Kosten wird dadurch erleichtert, daß den Berechnungen durchwegs die anfangs 1957 in den USA geltenden Preise zugrunde gelegt sind. Das auf der Kombination theoretischer Prinzipien mit technischen und wirtschaftlichen Überlegungen beruhende Werk vermittelt dem Chemie-Ingenieur wertvolle Anregungen für die Projektierung und Realisierung neuer Verfahren. *A. Bieler*

Papierchromatographie. Von F. CRAMER. 4., stark erweiterte Auflage. 215 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Gebunden DM 21.–. – Seit im Sommer 1951 die ersten Auflage als schmächtiges Büchlein von 89 Seiten erschienen ist, konnte der Autor in regelmäßiger Folge neue Bearbeitungen herausbringen und dadurch mit der stürmischen Entwicklung der Papierchromatographie Schritt halten. Damit erweist sich die Richtigkeit der anfänglichen Konzeption: eine knappe Auswahl zu treffen und das unmittelbar Praktische in den Vordergrund zu stellen. Hierin sehen wir das besondere Geschick des Autors, was bei der heutigen, unabsehbar großen Literatur durchaus nicht selbstverständlich ist. Die Beschränkung auf das Wesentliche erlaubt es, auch die vorliegende Auflage zu einem Preis herauszubringen, der das Buch dem Studenten, Doktoranden und Assistenten zugänglich macht. Dadurch gelangt der «Cramer» in die Hände jener, welche in ständiger Anpassung der Papiermethoden an neue Meßobjekte die Technik verbessern und entwickeln helfen. Es werden nicht nur die Erfahrungen Dritter gezeigt, welche oft eine Wiederholung allzu sehr erleichtern, vielmehr wirkt das Buch dank seiner Straffung anregend für das Betreten von Neuland. Darin sehen wir seinen hauptsächlichsten Beitrag an die Forschung. Auf die neue Auflage hat sich ferner günstig ausgewirkt, daß allgemeiner und spezieller Teil in ähnlichem Umfang erweitert wurden. Dadurch wurde jede Einseitigkeit vermieden und dennoch ermöglicht, auf so grundlegende Arbeiten wie jene von SANGER und TUPPY (1949) ausführlich einzugehen. Die Ausführung auf Glanzpapier ist vorzüglich und in Anbetracht der 8 Farbtafeln und 91 Abbildungen durchaus preiswert. *Ch. Wunderly*

A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis. Von R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG. 2. Auflage. XII + 710 Seiten. Academic Press, New York 1958. Gebunden $ 12.80. – In der zweiten Auflage erfuhr der von R. J. BLOCK und G. ZWEIG bearbeitete erste Teil über Papierchromatographie eine Erweiterung um 48 %, der von E. L. DURRUM verfaßte zweite Teil über Papierelektrophorese eine solche von 60 %. Die beiden Abschnitte sind inhaltlich verschieden geordnet. Bei der Papierchromatographie werden die zu trennenden Stoffgruppen und Substanzen in acht Kapitel unterteilt. Wiederum treten theoretische Fragen zurück gegenüber praktisch erprobten Angaben zur Technik, wobei quantitativen Bestimmungen besonders Raum gegeben wird. So wird erwähnt, daß Zusatzgeräte, welche es erlauben, den Chromatographie-Papierstreifen im Beckman-Modell DU sowie B auszuwerten, im Handel erhältlich sind; das Ergebnis der Flächenmessung der Absorptionskurve wird als semiquantitativ bezeichnet. Für die Auswertung wurde ebenfalls die Reflexion herangezogen, jedoch hat diese Technik hinreichend große und gleichmäßig gefärbte Farbflecken zur Voraussetzung. Im methodischen Teil wird der «Chromatoblock» von VON ARX (1956) sowie die Anordnung von SOLMS (1955), mit rotierendem Papierzylinder ausführlich besprochen. Es entspricht dies dem Anliegen der Verfasser, Methoden hervorzuheben, deren Ausführung mit den Mitteln des Laboratoriums bewältigt werden kann. In der reichhaltigen Bibliographie werden europäische Arbeiten erfreulich zahlreich berücksichtigt. – Im zweiten Teil des Buches gibt DURRUM ausschließlich die Methoden der Papierelektrophorese, während er diesbezügliche Ergebnisse in einer Bibliographie mit angeführten Titeln vereinigt. Eine entsprechende Klassifizierung der Subjekte ordnet die gegen 1800 erwähnten Arbeiten in geschickter Weise; die genannte Zahl macht deutlich, daß eine Besprechung einzelner Arbeiten heute nur noch im Rahmen eines Handbuches möglich ist. Die vorliegende Einteilung hat den Vorteil großer Übersicht und Handlichkeit. Da DURRUM zu den Begründern der modernen Papierelektrophorese zählt, ist wohl nirgends eine bessere Schilderung der Entwicklung der Verfahren zu finden. Die zahlreichen Abbildungen aus seinen unveröffentlichten Arbeiten geben der Darstellung eine persönliche Note, so daß sie zu einem selten gewährten Einblick in die Werkstatt des Forschers wird. Es ersteht die ganze Entwicklungsreihe vom einfachen Laboratoriumsgerät bis zum vollautomatisierten Spinco-Modell R. Die Ausstattung des Buches wie die Auswahl der zahlreichen Abbildungen und Skizzen sind vorzüglich. Es stellt einen ausgezeichneten praktischen Ratgeber dar und kann bestens empfohlen werden. *Ch. Wunderly*

Lehrbuch der organischen Chemie. Von A. F. HOLLEMAN und F. RICHTER. 33. und 34. Auflage. XII + 568 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1957. Gebunden DM 28.–. – Dieses Lehrbuch umfaßt die Grundlagenvorlesung für organische Chemie. Für sein hohes Niveau und für seinen didaktischen Wert spricht die Tatsache, daß es seit seinem ersten Erscheinen im Jahre 1898 vierunddreißig Auflagen erlebt hat. Die neue, zu referierende Auflage stellt gegenüber der letzten keine Neubearbeitung dar. Trotzdem ist der Text soweit überarbeitet worden, daß das Lehrbuch auch Ergebnisse und Erkenntnisse aus der jüngsten Zeit umfaßt. Als Beispiele hiefür seien erwähnt, daß die Nomenklaturregeln von CAHN, PRELOG und INGOLD (*Experientia 12* [1957] 81) referiert sind. Ob allerdings die knappe Form der Erklärung dieser Regeln genügen kann, um sie ohne Studium der Originalliteratur richtig anwenden zu können, ist fraglich. Als weiteren Beleg für die Überarbeitung sei aus dem Alkaloidgebiet das in übersichtlicher Form gehaltene Referat der Mor-

phinsynthese von GATES und TSCHUDI erwähnt; auch im Steroidgebiet sind moderne Ergebnisse berücksichtigt worden. Wichtige neue biochemische Tatsachen haben ihren gebührenden Raum gefunden, so ist z. B. ein sehr übersichtliches und klares Schema des Photosynthese-Zyklus nach CALVIN aufgenommen worden. Die Erklärung einzelner Reaktionstypen ist modern und gut verständlich gestaltet. Es darf deshalb mit Recht behauptet werden, daß diese neuen Auflagen das hohe Niveau dieses Lehrbuches weiter gewährleisten. *O. Schindler*

Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Von G. IWANTSCHEFF. 272 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Gebunden DM 29.80. – Die zunehmende Bedeutung der Spurenanalyse in der Mineralogie, Metallurgie, Geologie, Biologie, Medizin usw. hat dem Interesse an empfindlichen und zuverlässigen Analysenverfahren neuen Auftrieb gegeben. Um die Resultate der Spurenanalyse sicherzustellen, ist es notwendig, verschiedene Verfahren, die grundsätzlich voneinander verschieden sind, anzuwenden. Zu diesen Verfahren gehört auch das Dithizonverfahren, das sich für die qualitative und quantitative Bestimmung einer großen Zahl von Elementen eignet. Es ist dies das Verdienst von GEORG IWANTSCHEFF, dieses Verfahren in jahrzehntelanger unermüdlicher Arbeit zu der heute erreichten Vollkommenheit entwickelt zu haben. Von dem großen Interesse, welches dieses Verfahren in der Fachwelt gefunden hat, zeugt die Fülle der mehr als 500 Publikationen, die bis heute erschienen sind. Das Buch ist in fünf Teile gegliedert. Der erste Teil behandelt das Dithizon und seine inneren Komplexsalze, der zweite Teil die allgemeine analytische Verfahrenstechnik. Der dritte Teil befaßt sich mit Anwendungen des Dithizons in der quantitativen Analyse. Im vierten Teil wird die Anwendung des Dithizons in der qualitativen Analyse behandelt. Im fünften und letzten Teil werden Sonderanwendungen des Dithizons besprochen. – Für Analytiker im allgemeinen und Spurenanalytiker im besonderen wird das Werk ein wertvoller Ratgeber sein. *P. Urech*

Künstliche organische Farbstoffe. Von H. HOPFF. 2 Bände. Band I: X + 101 Seiten; Band II: VII + Seiten 105 bis 319. Verlag des VCS der ETH. Akademische Buchgenossenschaft, Zürich 1956. Geheftet, Band I und II zusammen Fr. 32.–. – Es ist immer erfreulich, wenn sich Studierende die große Mühe nehmen und aus unzähligen Notizen eine Vorlesung in sauberer und übersichtlicher Art zusammenstellen. Dies ist hier in anerkennenswerter Weise durch die Vereinigung der Chemiestudierenden an der ETH geschehen. Das Werk ist von Studierenden für Studierende geschrieben. Es soll nicht Ersatz für die Vorlesung sein, sondern den Studenten ermöglichen, sich in vermehrtem Maße den Ausführungen des Dozenten zu widmen, ohne durch das obligate Mitschreiben übermäßig beansprucht zu werden. Für Nachträge und Ergänzungen wurde genügend Platz auf den unbedruckten Seiten der Autographie belassen. Im ersten Band werden allgemeine Fragen (Farbigkeit, Färbevermögen, Echtheiten u. a.) und grundlegende Operationen der Farbstoff- und Zwischenproduktechemie besprochen. Eine etwas breitere und tiefergreifende Behandlung der Zusammenhänge zwischen Molekülbau und Farbstoffeigenschaften (wie Lichtabsorption, Färbevermögen und Echtheiten) wäre wünschenswert, wobei vor allem das gewaltige mit der Farbstoffchemie engverbundene Gebiet der Textilhilfsmittel nicht unberücksichtigt bleiben sollte. Der zweite Band ist den wichtigsten Farbstoffen, ihrer Herstellung und hauptsächlichsten Eigenschaften gewidmet. Die geschickte Auswahl der Farbstoffe zeigt, daß sich HOPFF auch auf dem Gebiete der industriellen Praxis vorzüglich auskennt. Es werden viele neuere Farbstoffe mit Formeln aufgeführt, welche auch in den modernsten Lehrbüchern fehlen. Besonders wertvoll sind die sehr zahlreich eingestreuten Literaturzitate. Das Werk kann den Chemiestudierenden wärmstens empfohlen werden. *W. Jenny*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Solvent Extraction in Analytical Chemistry. Von G. H. MORRISON und H. FREISER. XI + 269 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 6.75.

Microchemical Journal, Volumen I und II. Herausgegeben von N. D. CHERONIS, J. A. MEANS, A. G. MISTRETTA, T. S. MA und A. A. BENEDETTI-PICHLER. Vol. I: 166 Seiten; Vol. II: 176 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1958. Pro Jahr $ 9.60.

Trinkwassergewinnung aus Oberflächenwasser. Band 4 der «Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie». Herausgegeben von H. LIEBMANN. 186 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1958. Gebunden DM 45.–.

Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry. Von E. S. GILREATH. VIII + 421 Seiten. McGraw-Hill Publishing Co., London 1958. Gebunden 58 s.

Prüfsiebung und Darstellung der Siebanalyse. 3., erweiterte Auflage. Herausgegeben von der Siebetechnik GmbH, Mühlheim (Ruhr) 1958. 56 Seiten. Geheftet DM 4.–.

Probleme und Möglichkeiten der Atomkernfusion. Von W. EHRENBERG. 44 Seiten. Moser-Verlag, Garmisch-Partenkirchen 1958. Geheftet DM 20.–.

Kolloidchemie makromolekularer Naturstoffe, Vorträge und Diskussionen. 18. Hauptversammlung in Bad Oeynhausen am 26. und 27. September 1957. Herausgegeben von H. ERBRING und F. H. MÜLLER. IV + 188 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1958. Geheftet DM 50.–.

Progress in Organic Chemistry 4. Herausgegeben von J. W. COOK. X + 256 Seiten. Butterworth Scientific Publications, London 1958. Gebunden 50 s. (Academic Press, New York, $ 8.80).

Rheology, Theorie and Applications. Herausgegeben von F. R. EIRICH. XIII + 591 Seiten. Academic Press, New York 1958. Gebunden $ 18.00.

Topics in Microbial Chemistry. Von F. M. STRONG. XI + 166 Seiten. John Wiley, New York 1958. Gebunden $ 5.00.

Proceedings of the International Symposium on Isotop Separation. Herausgegeben von J. KISTEMAKER, J. BIGELEISEN, A. O. C. NIER. XX + 704 Seiten. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1958. Gebunden hfl. 55.–.

Taschenbuch für die Wachsindustrie. 4., neubearbeitete Auflage. Herausgegeben von C. LÜDECKE. 718 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1958. Gebunden DM 48.–.

Cahiers de Synthèse Organique, Volume IV. Von J. MATHIEU und A. ALLAIS. 272 Seiten. Masson & Cie, Paris 1958. Gebunden fFr. 500.–.

Phenolic Resin Chemistry. Von N. J. L. MEGSON. VII + 323 Seiten. Butterworth Scientific Publications, London 1958. Gebunden 65 s. (Academic Press, New York, $ 10.80).

General Biochemistry. 2. Auflage. Von J. S. FRUTON und S. SIMMONDS. XII + 1077 Seiten. John Wiley, New York 1958. Gebunden $ 18.00.

Current Trends in Heterocyclic Chemistry. Symposium vom 2. bis 4. September 1957. Herausgegeben von A. ALBERT und Mitarbeiter. IX + 170 Seiten. Butterworth Scientific Publications, London 1958. Gebunden 30 s. (Academic Press, New York, $ 5.50).

Chemie, Hilfsbuch für höhere Mittelschulen. 2. Auflage. Von E. HESS. 350 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1958. Gebunden Fr. 11.95 (Schulpreis Fr. 10.35).

Quantitative Analysis. 4. Auflage. Von W. C. PIERC, E. L. HAENISCH und D. T. SAWYER. XIII + 497 Seiten. John Wiley, New York 1958. Gebunden $ 5.75.

Introduction à l'analyse organique qualitative. Von H. STAUDINGER. XVIII + 188 Seiten. Duno-Editeur, Paris 1958. Geheftet fFr. 850.–.

Ceramic Fabrication Processes. Von W. D. KINGERY. XII + 235 Seiten. John Wiley, New York 1958. Gebunden $ 9.50.

Gesammelte Berichte aus Betrieb und Forschung der Ruhrgas-AG, Nr. 7. Gesamtbearbeitung F. HERNING. 56 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1958. Geheftet DM 12.–.

Ion Exchange Resins. 2. Auflage. Von R. KUNIN. XIII + 466 Seiten. John Wiley, New York 1958. Gebunden $ 11.00.

Physikalische Abhandlungen und Vorträge. Von MAX PLANCK. Band I: XVI + 776 Seiten. Band II: XIV + 716 Seiten. Band III: XII + 426 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1958. Gebunden, alle 3 Bände DM 150.–.

Advances in Chemical Engineering, Vol. II. Herausgegeben von T. B. DREW und J. W. HOOPES jr. X + 338 Seiten. Academic Press, New York 1958. Gebunden $ 9.50.

Einführung in die Physik, Band 2: *Elektrizitätslehre, Wellenlehre, Akustik.* Von P. FRAUENFELDER und P. HUBER. 504 Seiten. Verlag Ernst Reinhardt, Basel 1958. Gebunden Fr. 29.50.

Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol. II. Herausgegeben von D. SELIGSON. XII + 217 Seiten. Academic Press, New York 1958. Gebunden $ 5.50.

Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung. Monographien zu *Angewandte Chemie* und *Chemie-Ingenieur-Technik,* Nr. 65. Von E. EBERIUS. 178 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Geheftet DM 19.60.

Kunststoff-Lexikon. 2., erweiterte Auflage. Herausgegeben von K. STOECKHERT und Mitarbeiter. VI + 345 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1958. Gebunden DM 18.–.

Applied Statistics for Engineers. Von W. VOLK. XII + 354 Seiten. McGraw-Hill Book Company, London 1958. Gebunden 74 s.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Mai 1958, verglichen mit Mai 1957, sowie kumulativ für Januar bis Mai 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppe	Mai 1958	Mai 1957	Januar bis Mai (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	45 058	51 019	248 268	243 754
b) Chemikalien*	16 497	16 120	79 481	79 313
c) Farbwaren	21 997	29 963	107 665	138 584
d) Fette, Öle usw.** . . .	2 086	3 014	12 689	14 300
Total	85 638	100 116	448 103	475 951

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Mai 1958, verglichen mit Mai 1957, sowie kumulativ für Januar bis Mai 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Kategorien	Mai 1958	Mai 1957	Januar bis Mai (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Maschinen	132 563	128 707	620 620	600 430
Fahrzeuge	6 911	7 574	39 576	31 430
b) Uhren	91 898	108 256	424 524	483 118
Instrumente und Apparate . . .	45 289	44 069	210 004	196 099
c) Chemische Erzeugnisse	85 638	100 116	448 103	475 951
d) Textilien	70 783	81 646	405 380	431 718
e) Erzeugnisse diverser Industrien	99 582	104 131	495 276	503 086
Total	532 664	574 499	2 643 483	2 721 832

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat Mai 1958, verglichen mit Mai 1957, sowie kumulativ für Januar bis Mai 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

Warengruppe	Mai 1958	Mai 1957	Januar bis Mai (kumulativ) 1958	1957
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	8 936	10 131	51 782	54 670
b) Chemikalien*	30 230	30 278	141 945	150 694
c) Farbwaren	4 183	6 324	20 882	28 037
d) Fette, Öle usw.** . . .	5 498	6 886	30 551	50 303
Total	48 847	53 619	245 160	283 704

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Frankreich: Über die Verlängerung des schweizerisch-französischen Handelsabkommens um ein weiteres Jahr, bis 30. Juni 1959, wurde in der Juni-Nummer berichtet, wobei auf die Möglichkeit hingewiesen wurde, daß das französische Einfuhrprogramm Kürzungen erfahren könnte. Eine erste einfuhrbeschränkende Maßnahme seitens der französischen Behörden ist inzwischen erfolgt. Gewisse Geschäfte, z.B. EFAC-Geschäfte, die nach dem Handelsvertrag zum Teil außer Kontingent abgewickelt werden konnten, dürfen inskünftig nur zu Lasten der bilateralen Kontingente getätigt werden. Von dieser Maßnahme bleibt die Ausfuhr chemischer Produkte nach Frankreich nicht unberührt. Bei der gegenwärtigen Zahlungsbilanzlage Frankreichs ist zudem damit zu rechnen, daß die französischen Behörden von dem gegenüber der OECE im Dezember 1957 angebrachten Vorbehalt Gebrauch machen und weitere Einfuhrrestriktionen verfügen werden. Diese würden sich sowohl auf den bilateralen wie auch auf den exliberalisierten Sektor erstrecken. In welchem Umfang diese Kürzungen erfolgen werden, ist noch nicht bekannt.

Einfuhrhemmende Maßnahmen sind bedauerlicherweise auch im Handelsverkehr mit anderen Ländern zu melden, nämlich:

Argentinien: Das argentinische Wirtschaftsministerium erließ am 2. und 9. Mai Verfügungen, wonach die Zentralbank bis auf weiteres keine neuen Importlizenzen erteilen darf. Es ist anzunehmen, daß diese Importsperre nur von vorübergehender Dauer sein wird, um der neuen Regierung eine genauere Übersicht über die Devisenlage zu verschaffen. Die ersten Auflockerungen der Importsperre sind bereits erfolgt und dürften vermutlich fortgesetzt werden.

In *Chile* wurde mit Wirkung ab 26. Mai 1958 ein Importstopp verfügt, gemäß welchem – ausgenommen bei Teerfarbstoffen und pharmazeutischen Produkten – das bei der Einfuhr zu entrichtende Depot auf zehntausend Prozent erhöht wurde.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Vitamin A und verwandte Stoffe

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

325834 (P 53). Vitamin A. Reduktion von Vitamin-A-Säurechloriden mit komplexen Metallhydriden.

328602 (P 53). Vitamin A. Man kondensiert β-Jonon mit einem Halogenessigester nach REFORMATZKY, führt den erhaltenen β-Jonolessigester durch Dehydratisierung, Verseifung und Halogenierung in ein β-Jonyliden-essigsäurehalogenid über, reduziert zum β-Jonylidenäthanol, oxydiert zum entsprechenden Aldehyd, kondensiert mit Aceton und darauf das gebildete C_{18}-Keton nach REFORMATZKY mit Halogenessigester, bildet durch Dehydratisierung, Verseifung und Halogenierung ein Vitamin-A-Säurehalogenid und reduziert dieses.

Ortho Pharmaceutical Corporation, Raritan (USA):

326781 (P 53). Vitamin-A-Äther. Man behandelt 3,7-Dimethyl-7-oxy-9-trimethylcyclohexenyl-nonatetraen-(1,3,5,8) mit einem wasserabspaltenden Mittel in Gegenwart eines Alkohols.

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

328420 (54). α-Carotin. Man behandelt 8-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1) mit einer Metallverbindung des Acetylens, führt das erhaltene 10-Trimethylcyclohexenyl-4,8-dimethyl-decatrien-(4,6,8)-in-(1)-ol-(3) in ein Metallacetylid über, setzt dieses mit 8-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-2′-yl)-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1) um, unterwirft das so gebildete 1-(Trimethylcyclohexen-1′-yl)-18-(trimethylcyclohexen-2″-yl)-3,7,12,16-tetramethyl-8,11-dioxy-octadecahexaen-(2,4,6,12,14,16)-in-(9) einer doppelten Wasserabspaltung und Allylumlagerung, hydriert das erhaltene 15,15′-Dehydro-carotin an der Dreifachbindung und isomerisiert.

2. Steroide

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

325295 (P 53). 11-Keto-17α-methyl-testosteron und die entsprechende 10-Normethylverbindung. Reduktion der entsprechenden 11α-Oxyverbindungen.

327922 (P 53). Oxydation von Hydrocortisonestern zu den entsprechenden Cortisonestern mittels N-Halogen-amiden oder -imiden.

328898 (P 53). 11β-Oxy-testosteron und die entsprechende 10-Normethyl-Verbindung. Reduktion von 4-Androsten- bzw. 4-Östren-3,11,17-trion unter intermediärem Schutz der 3-Ketogruppe.

328901 (P 53). 11,21-Dioxy-4,17(20)-pregnadien-3-on. Man behandelt einen 3,11-Diketo- oder 3-Keto-11-oxy-4,17(20)-pregnadien-21-carbonsäureester mit einem sekundären Amin, reduziert das erhaltene N-substituierte $\Delta^{3,5,17\,(20)}$-3-Amino-steroid und hydrolysiert.

Ciba AG, Basel:

326010 (53). 11(12)-Ungesättigte Verbindungen der Pregnanreihe (z. B. 11,12-Dehydro-progesteron und -desoxycorticosteron). Behandlung von entsprechenden gesättigten Steroiden, welche in einer der Stellungen 11 und 12 eine Oxygruppe, in der andern ein Halogenatom aufweisen, mit Zink und Säuren oder Alkoholen.

C. F. Boehringer & Söhne GmbH, Mannheim:

326364 (P 53). Ester aus β-Keto-säuren und physiologisch wirksamen Oxysteroiden; ölige Substanzen, welche sich ohne Lösungsmittel parenteral applizieren lassen.

Scherin AG, Berlin:

326371 (P 53). Cortisonester der Undecylsäure.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

326783 (P 53). Cortisonester. Man oxydiert und bromiert 3α,17α-Dioxy-21-brom-pregnan-11,20-dion, behandelt das erhaltene 4,21-Dibrom-17-oxy-pregnan-3,11,20-trion mit einem substituierten Hydrazin, setzt in dem so gebildeten 3-Hydrazon des 17-Oxy-21-brom-4-pregnen-3,11,20-trions die 3-Ketogruppe wieder in Freiheit und behandelt mit einem Metallsalz einer organischen Säure.

326796 (P 54). 4-Brom-21-acyloxy-pregnan-3,20-dione (gegebenenfalls in 11- bzw. 12-Stellung substituiert). Man bromiert ein 3-Acyloxy-pregnan-20-on in 17- und 21-Stellung, setzt die 3-Oxygruppe frei und oxydiert sie zur Ketogruppe, spaltet aus 16,17 Bromwasserstoff ab, ersetzt das 21-Bromatom durch ein Jodatom und sodann dieses durch Acyloxy, hydriert die 16(17)-Doppelbindung und bromiert in 4-Stellung.

Olin Mathieson Chemical Corporation, New York:

327511 (P 53). 9α-Halogen-11β-oxy-pregnane und -pregnene. Einwirkung von Halogenwasserstoff auf 9β,11β-Oxido-pregnane und -pregnene.

Løvens kemiske Fabrik ved A. Kongsted, Kopenhagen:

328605 (P 53). 1-Methyl-17-äthinyl-östradiol; östrogen wirksam, auch bei oraler Verabreichung. Aus 1-Methyl-östron und Grignard-Verbindungen des Acetylens oder Alkaliacetyliden.

3. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

a) Autonomes Nervensystem

Sandoz AG, Basel:

325296 und **326779** (54). N-Alkyl-, N-Alkenyl- und N-Benzyl-6-alkoxy-nortropinester; skopolamin- bzw. atropinartige Wirkung. Reduktion entsprechend substituierter Nortropinone und Veresterung der erhaltenen Nortropine mit aliphatischen oder araliphatischen Carbonsäuren.

327510 (54). 6,7-Dialkoxy-N-alkyl-nortropanol-ester; Wirkung auf den Parasympathikus, Spasmolytika. Man hydrolysiert 2,3,4,5-Tetraalkoxy-tetrahydrofurane, kondensiert die erhaltenen Dialkoxysuccindialdehyde mit primären Aminen und Acetondicarbonsäure, reduziert die so gebildeten 6,7-Dialkoxy-N-alkyl-nortropinone zu den entsprechenden Tropin- oder Pseudotropinderivaten und veresterst diese.

327915 (54). Quartäre Ammoniumsalze aus veresterten 6-Alkoxytropinen und Alkyl- oder Aralkylhalogeniden oder Alkylendihalogeniden, deren Alkylenkette gegebenenfalls durch eine Arylgruppe unterbrochen ist; curareähnliche Wirkung, Ganglienblocker.

Bristol Laboratories Inc., Syracuse (USA):

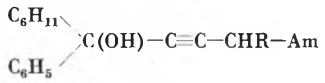
326766 (P 51). Saure Salze aus Polycarbonsäuren und N-substituierten Aminoäthyl-(o-aralkyl-phenol)-äthern; zum Teil Antihistaminika, zum Teil Lokalanästhetika und zum Teil Pilzbekämpfungsmittel.

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

326776 (P 53). N-Benzhydryl-tropylamine; atropinsulfatähnliche Wirkung, Antihistaminika. Umsetzung von Tropinon mit gegebenenfalls substituierten Benzhydrylaminen unter gleichzeitiger Hydrierung.

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

326782 (P 53). Carbinole der Formel



worin R H oder Alkyl und Am eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe bedeuten; Spasmolytika mit atropinartiger Wirkung. Aus Cyclohexyl-phenyl-keton und entsprechenden Acetylenverbindungen.

Parke, Davis & Co., Detroit:

326788 (54). Dimethylaminoäthyl-benzhydryläther; Antihistaminikum. Aus Dimethylaminoäthylchlorid-hydrochlorid und Benzhydrol in Gegenwart von Natrium.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

326795 (P 53). 1- und 3-Phenyl-10-dialkylaminoalkyl-phenothiazine.

Troponwerke Dinklage & Co., Köln-Mülheim:

327129 und **329207** (P 51). N-Aralkyl- und N-Aralkenyl-1-(p-oxy-phenyl)-2-amino-1-butanole. Reduktion der entsprechenden 1-Oxo-verbindungen bzw. Umsetzung der N-unsubstituierten Verbindungen mit entsprechenden Carbonylverbindungen und Reduktion.

J. R. Geigy AG, Basel:

328270 (54). N-(Dialkylaminoalkyl)- und N-(Alkyleniminoalkyl)-3,7-dichlor-iminodibenzyl; Antiallergika und Sedativa. Aus 3,7-Dichlor-iminodibenzyl und reaktionsfähigen Estern entsprechender Aminoalkohole.

Laboratoires Sapos und Prof. Edouard Frommel, Genf:

328900 (54). Von Di-aminoalkyl-äthern abgeleitete quartäre Diammoniumsalze; Ganglienblocker.

Ciba AG, Basel:

329203 (54). Chinuclidin-4-carbonsäureester; Sympathikomimetika (Darm). Man führt 1-Alkyl-4-cyano-piperidine in Metallverbindungen über, kondensiert mit reaktionsfähigen Estern von 1,2-Glykolen, dequaternisiert und wandelt die Cyangruppe in eine Carbonsäureestergruppe um.

328904 (54). 2,3-Ungesättigte Chinuclidin-3-carbonsäurealkylester; Sympathikomimetika (Darm). Man lagert an 3-Chinuclidone Cyanwasserstoff an, führt die erhaltenen 3-Oxy-3-cyano-chinuclidine durch Alkoholyse in 3-Oxy-chinuclidin-3-carbonsäureester über und spaltet Wasser ab.

The WM. S. Merrel Company, Cincinnati (USA):

328906 (P 54). α-Piperidyl-4-benzhydrol; gegen Psychosen und Psychoneurosen. Hydrierung der entsprechenden Pyridin-Verbindung.

b) Pyrazol- und Pyridazin-Derivate

Ciba AG, Basel:

325291 (53). 5-Amino-6-halogen-2-aryl-3-oxo-2,3-dihydro-pyridazine; Antipyretika. Aus den entsprechenden 5,6-Dihalogenverbindungen und Ammoniak oder Aminen.

327122 (54). Ester von 1,4-Dihydro-4-oxo-pyridazin-3-carbonsäuren, die in 1-Stellung durch einen ungesättigten heterozyklischen Rest substituiert sind; Analeptika.

327123 (54). Pyridazine, welche in 6-Stellung eine verätherte Oxy- oder Mercaptogruppe und in 5-Stellung eine freie oder funktionell abgewandelte Carboxylgruppe enthalten; Analgetika.

328908 (54). 4- oder 5-Amino-1-aryl-3-alkoxy-pyridazone-(6); Analgetika. Umsetzung der entsprechenden anstelle der Aminogruppe einen austauschfähigen Substituenten tragenden Verbindungen mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen.

J. R. Geigy AG, Basel:

325459, **327519**, **327920** und **329202** (54). 1,2-Diaryl-3,5-dioxo-pyrazolidine, welche in 4-Stellung durch einen 2,5-Endomethylen-Δ^3-tetrahydrophenyl-alkyl-Rest bzw. durch den 3-Oxo-butyl-Rest bzw. durch einen Rest der Formel R–S–C_nH_{2n} (R = heterozyklischer Rest, n = 1 bis 4) bzw. durch einen Alkylrest mit mindestens 12 C-Atomen substituiert sind; antipyretische, antiphlogistische bzw. analgetische Wirkung. Aus entsprechend substituierten Malonsäurederivaten und Hydrazobenzolen.

328272 (54). In 4-Stellung durch einen tertiären Alkylrest substituierte 1,2-Diaryl-3,5-dioxo-pyrazolidine; Antipyretika und Analgetika. Man lagert an ein 4-Dialkylmethyliden-1,2-diaryl-3,5-dioxo-pyrazolidin ein Alkylmagnesiumhalogenid an und hydrolysiert.

Haco Gesellschaft AG, Gümligen:

326360 (54). Von gegebenenfalls mit einem aliphatischen Rest substituierter Malonsäure abgeleitete zyklische Acylderivate des 5,6-Dihydro-benz(c)cinnolins; zum Teil analgetische und antiphlogistische Wirkung, zum Teil Antipyretika.

C. F. Boehringer & Söhne GmbH, Mannheim:

326366 (P 53). Molekülverbindung aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon und Salicyl-amid-O-essigsäure; analgetische, antipyretische und antirheumatische Wirkung mit sedativer Komponente.

T. J. Smith & Nephew Ltd., Hull (Großbritannien):

328604 (P 53). 1,2-Di-(*p*-carboxy-phenyl)-4-alkyl-3,5-dioxo-pyrazolidine; Analgetika und Antipyretika. Aus entsprechend substituierten Hydrazinen und Malonsäurehalogeniden.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

328902 (P 53). 4-Dimethylamino- und 4-Diäthylamino-1-benzyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon; Analgetika und Antipyretika. Man nitrosiert 1-Benzyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon, führt die Nitrosogruppe in die Aminogruppe über und alkyliert.

c) Spasmolytika

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

326012 und **326362** (54). Tropasäure-N-alkyl-N-(β- bzw. γ-picolyl)-amide, deren Alkylreste 3 oder 4 C-Atome enthalten; papaverinartige Wirkung; aus Tropasäure und Alkyl-picolyl-aminen.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

326015 (P 54). 2,2-Diaryl-1-amino-propane. Umsetzung von 2-Aryl-1-amino-propen-(2) mit gegebenenfalls substituiertem Benzol in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren.

Chas. Pfizer & Co., Brooklyn:

326543 (P 53). Tertiäre Vinyl-äthinyl-carbinole; Anästhetika und Spasmolytika. Kondensation von β-Halogen-alkyl-ketonen mit Metallacetyliden.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

326768 (P 52). 5-Aryl-hexahydropyrimidin-4,6-dione, die außerdem in 1- und 5-Stellung durch Alkyl substituiert sein können. Aus entsprechenden Malondiamiden und Ameisensäure oder Formamid.

N. V. Koninklijke Pharmaceutische Fabrieken v/h Brocades-Stheeman & Pharmacia, Amsterdam:

327111 (P 51). Ester aus Benzilsäure und 2-Methylbutanol-1.

Kali-Chemie AG, Hannover:

327912 (P 53). Ester aus 2-Phenyl-3-methyl-pentansäure und Dialkylaminoäthanolen.

Knoll AG Chemische Fabriken, Ludwigshafen am Rhein:

328905 (P 53). Amidosulfonsaures Salz des 1-(3′,4′-Diäthoxy-benzyl)-6,7-diäthoxy-isochinolins; leicht löslich.

d) Lokalanästhetika

Ed. Geistlich Söhne AG, Wolhusen:

326785 (54). β-Morpholino-buttersäure- und -valeriansäureanilide. Umsetzung von Morpholin mit den entsprechenden unsubstituierten α,β-ungesättigten Aniliden.

Ciba AG, Basel:

326786 (54). Ester aus *p*-Butylamino-benzoesäure und Nonaäthylenglykol-monomethyläther; Hustenmittel. Butylierung des *p*-Amino-benzoesäureesters.

J. R. Geigy AG, Basel:

328606 (54). N-Aminoalkanoyl-3,7-dichlor-iminodibenzyl; Lokalanästhetika, teilweise auch Spasmolytika. Umsetzung der entsprechenden N-Halogenalkanoyl-Verbindungen mit Dialkylaminen oder zyklischen Aminen.

Cilag AG, Schaffhausen:

329199 (53). Alkylamino- und Alkenylaminocarbonsäure-2-methyl-6-halogen-anilide. Aus den entsprechenden 4-NH_2-Verbindungen durch Diazotierung und Reduktion.

e) Andere auf das Nervensystem wirkende Mittel

J. R. Geigy AG, Basel:

325662 (53). N-Carbaminyl-iminodibenzyl; Antiepileptikum. Umsetzung von Iminodibenzyl mit Phosgen und alsdann mit Ammoniak.

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

325663 und **329208** (54). Äther und Ester des (–)-3-Oxymorphinans, welche am Stickstoff einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 3 C-Atomen tragen; heben die atemlähmende und diuresehemmende Wirkung des Morphins auf.

329196 (53). Propargylcarbinole der Formel

$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CRR'{-}OH$$

(R = Methyl oder Äthyl, R′ = Chlormethyl oder Chloräthyl; Hypnotika. Kondensation eines Propargylhalogenides mit R–CO–R′ mittels Zink.

Ciba AG, Basel:

326016, **326774**, **326775**, **327119**, **328899** und **328909** (53 bzw. 54). Gegebenenfalls N-alkylierte 2-Methyl-piperidine mit di- oder trisubstituierter Methylgruppe (Phenyl-alkyl-, Diphenyl-, Diphenylalkyl-, Phenyl-thienyl-, Dithienyl-) und entsprechende Piperidiniumverbindungen; Stimulantien. Hydrierung entsprechender Pyridine; reduktive Abspaltung der Oxygruppe aus den 2-Oxymethyl-Verbindungen; reduktive Zyklisierung von 5-substituierten 5-Oxo-pentan-1-säurenitrilen.

326798, **327520** und **327914** (53). Poly-1,2-glykoläther von aliphatischen Oxycarbonsäure-alkylphenyl-amiden; Anästhetika.

Cilag AG, Schaffhausen:

329195 (52). Amide der Formel
Aryl–O–CH_2–CHR_1–NR_2–CO–Alkyl–Am (Am = sekundäre oder tertiäre Aminogruppe, R_1 = H oder Methyl, R_2 = H oder Alkyl oder Aralkyl); Anästhetika. Aus reaktionsfähigen Estern von Aryl–O–CH_2–CHR_1–OH und HNR_2–CO–Alkyl–Am.

Parke, Davis & Co., Detroit:

329209 (P 54). α-Methylamino-propiophenon; Analeptikum. Oxydation von Ephedrin.

4. Chemotherapeutika

a) Antibiotika

American Cyanamid Company, New York:

325297 (P 53). Tetracyclin. Hydrierung von Chlortetracyclin.

C. F. Boehringer & Söhne GmbH, Mannheim-Waldhof:

326017 (P 52). Chloramphenikol. Man nitriert ein gegebenenfalls in 2-Stellung substituiertes 5-Dichloracetylamino-6-phenyl-dioxan-(1,3) unter gleichzeitiger Aufspaltung des Dioxanringes und hydrolysiert die erhaltenen Salpetersäureester des Chloramphenikols reduktiv.

327508 (P 52). Chloramphenikol. Man nitriert 5-Amino-6-phenyl-dioxane-(1,3) unter gleichzeitiger Hydrolyse, unterwirft die erhaltenen isomeren 1-Mononitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol-salpetersäureester einer sauren Verseifung, isoliert aus dem Verseifungsgemisch das D-(–)-treo-1-(*p*-Nitro-phenyl)-2-amino-1,3-propandiol in

Form einer Schiffschen Base und setzt diese mit einem Dichloressigsäureester um.

Lepetit S.p.A., Mailand:

326794 (P 53). Salz aus Dihydrostreptomycin und 1-Isonicotinyl-2-(1′-oxy-1′-carboxy-äthyl)-hydrazin.

327923 (P 53). Salz aus Dihydrostreptomycin und Brenztraubensäure-isonicotinylhydrazon.

Chemie Grünenthal GmbH, Stolberg (Deutschland):

327127 (P 54). Salze aus basischen Antibiotika und Pantothensäure.

Chinoin Gyógyszer és Vegyészety Termékek Gyára R.T., Budapest:

327509 (P 52). Chloramphenikol. Umsetzung von 1-(*p*-Nitrophenyl)-2-amino-1,3-propandiol mit β-Ketobuttersäureestern, die mindestens an einem C-Atom 2 Chloratome aufweisen.

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

328603 (P 53). Erythromycin B; neben Erythromycin aus *Streptomyces erythreus* erhältliches Antibiotikum.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

328608 (P 54). Salze aus basischen Antibiotika und *m*-Sulfonylbenzaldehyd-isonicotinylhydrazon.

b) Andere Chemotherapeutika

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

325294 (P 53). *p*-Chinon-guanylhydrazon- (bzw. -semicarbazon)-thiosemicarbazone der Benzol- und Naphtalinreihe und die daraus durch Reduktion erhältlichen Aminoguanidino- bzw. Semicarbazido-aryl-thiosemicarbazide; bakterizid bzw. bakteriostatisch wirksam.

326790 (53). Heterozyklisch substituierte Thiosemicarbazone. Man erhitzt heterozyklische Verbindungen, welche in α- oder γ-Stellung mit einem 1 bis 3 C-Atome enthaltenden Alkylrest substituiert sind, mit Schwefel und Thiosemicarbazid auf über 100°.

Dr. Karl Thomae GmbH, Biberach an der Riß:

325301 (P 52). 4,4′-Diacyloxy-diphenyl-pyridyl-methane; Desinfektionsmittel und Laxativa.

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

325664 (P 53). Quartäre Ammoniumsalze aus Äthern von α-Amino-carbonsäure-*m*-oxy-aniliden mit sekundärer Aminogruppe und von starken Säuren abgeleiteten Estern von gegebenenfalls substituiertem Benzylalkohol; anthelmintische und antiprotozoozide Eigenschaften.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

326011 (P 52). Salze von 4-(2′,6′-Diamino-pyrimidyl-4′-amino)-phenylarsinoxyd; gegen *Trypanosoma rhodesiense* wirksam. Man reduziert die entsprechende Phenylarsonsäure mittels Schwefeldioxyd und Salzsäure, hydrolysiert das Reaktionsgemisch und setzt eine Säure zu.

Cilag AG, Schaffhausen:

326014 (P 53). Salze aus 4-Amino-4′-carboxyalkylamino-diphenylsulfonen und Mono-, Di- und Trialkanolaminen sowie Morpholinen; neutral und wasserlöslich, bei tuberkulösen Augeninfektionen geeignet.

Nepera Chemical Co. Inc., Nepera Park/Yonkers (USA):

326767 (P 52). Quartäre Ammoniumsalze aus Tonzylamin und Alkylhalogeniden; Desinfektionsmittel sowie Lösungsvermittler für Antibiotika.

Lepetit S.p.A., Mailand:

326793 (P 53). Brenztraubensäure-isonicotinyl-hydrazon.

Ciba AG, Basel:

327126 (P 53). N-(*p*-Dialkylaminoäthoxy-phenyl)-N′-(*p*-alkoxy-phenyl)-thioharnstoffe; Tuberkulosemittel.

328264 (54). 6-Halogen-pyridazine, die in 5-Stellung eine freie oder funktionell abgewandelte Carboxylgruppe tragen und außerdem in 3- und 4-Stellung durch Alkyl- oder Arylreste substituiert sein können; Amöbizide. Aus den entsprechenden 6-Oxy-pyridazinen durch Halogenierung.

J.R. Geigy AG, Basel:

327269 (53). Polyhalogenierte Monooxydiphenylharnstoffe bzw. -thioharnstoffe; Bakterizide. Umsetzung von halogenierten *o*-Oxyaminobenzolen mit halogenierten Phenylisocyanaten, Phenylsenfölen, Phenylcarbaminsäure-phenolestern, Phenylureiden und dergleichen.

329204 (54). 2-Amino-3-phenylimino-5-phenyl-3,5-dihydrophenazine; gegen Tuberkulose und Lepra wirksam. Umsetzung von N-Phenyl-*o*-phenylendiaminen mit *p*-Benzochinon.

Robert Max Herbst, East Lansing (USA):

327924 (54). 1-Alkyl-4-aralkyl-5-imino-Δ^2-tetrazoline; gegen Trichomonas- und Candida-Arten wirksam. Umsetzung von 1-Alkyl- bzw. 1-Aralkyl-4-amino-tetrazolen mit Aralkyl- bzw. Alkylhalogeniden.

5. Diuretika

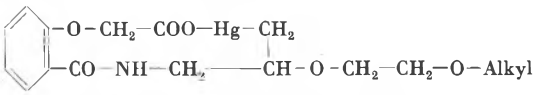
J.R. Geigy AG, Basel:

325292 und **325302** (53). 1,3-Dialkyl- und 1,3-Dialkenyl-7-oxyalkyl-xanthine, in welchen die beiden Reste in 1- und 3-Stellung zusammen mindestens 3 und der Oxyalkylrest 2 bis 4 C-Atome aufweist. Reduktion von entsprechenden 7-Oxoalkyl- bzw. 7-Carbalkoxyalkyl-xanthinen.

328262 (54). 1,3-Dialkyl- und 1,3-Dialkenyl-7-carbaminylxanthine bzw. -thioxanthine. Umsetzung von entsprechenden, in 7-Stellung unsubstituierten Xanthinen bzw. Thioxanthinen mit gegebenenfalls substituierten Carbaminsäurehalogeniden oder Isocyanaten.

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

327507 (53). Verbindungen der Formel



Umsetzung von *o*-(N-Allyl-carbamyl)-phenoxyessigsäure mit einem Glykoläther, $HO-CH_2-CH_2-O-Alkyl$, und einem Mercurisalz bzw. mit Mercurioxyd.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

327916 (P 53). Diuretisch wirksame Quecksilberverbindungen. Man lagert an Purinderivate mit ungesättigter Seitenkette Quecksilbersalze an und setzt mit aliphatischen Mono- oder Diaminen um.

6. Blutdrucksenkende Mittel

Knoll AG, Ludwigshafen am Rhein:

325079 (P 53). Mono- und Dimethylxanthine, die in 8-Stellung einen gegebenenfalls in der Methylgruppe oder am Stickstoff substituierten Aminomethylrest tragen; gefäßlytische Wirkung. Man chloriert Mono- oder Dimethyl-xanthin-8-carbinole und setzt die erhaltenen Chlormethylverbindungen mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen um.

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

325298 (P 53). Salz aus Maleinsäure und Protoveratrin oder Oxyprotoveratrin.

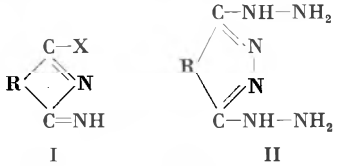
Aktiebolaget Recip, Stockholm:

326365 (P 53). 1,6-Bis-(β-oxy-äthyl-dimethyl-ammonium)-*n*-hexan-dihalogenide.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

326367 (P 53). Salze aus 1-Hydrazino- und 1,4-Dihydrazino-diazinen (z.B. -phtalazinen) und Dialkylxanthinen.

328903 (P 53). Dihydrazinodiazine (z.B. -phtalazine) der Formel II. Umsetzung von Verbindungen der Formel I mit mindestens 3 Mol Hydrazin.



I II

R = *o*-Arylenrest, X = austauschfähiger Substituent.

Dr. A. Wander AG, Bern:

328268/9 (54). N-(*o*-Alkyl- oder *o*-Alkoxy-phenoxyäthyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinoline; blutdrucksenkende und adrenolytische Wirkung. Umsetzung von Monoestern von in *o*-Stellung entsprechend substituierten Glykol-monophenyläthern mit Tetrahydroisochinolin bzw. von Estern des N-Oxyäthyltetrahydroisochinolins mit *o*-substituierten Phenolen.

Polyisopren

Vor einigen Jahren wurde durch Firestone, Goodrich und Goodyear[1] gefunden, daß man auf Basis von Isopren mit Lithium- oder mit Aluminium-alkyl-Titanchlorid-Kontakten, ähnlich wie sie von ZIEGLER in Mülheim für die Polymerisation von Äthylen angegeben wurden, einen synthetischen Kautschuk erhält, der dem Naturkautschuk völlig identisch sein und ihn teilweise in gewissen Eigenschaften sogar übertreffen soll, weil er reiner sei als Naturkautschuk.

Die Überführung der neuen Erkenntnis in die Großtechnik ist jedoch zurzeit nicht möglich, weil das hierzu notwendige Verfahren zur großtechnischen und billigen Erzeugung von Isopren noch entwickelt werden muß. Es gibt wohl verschiedene Wege zur Herstellung von Isopren, die man heute technisch diskutieren kann. Leider sind diese Verfahren alle noch nicht so weit, daß das Isopren zu einem Preis hergestellt werden kann, der es ermöglicht, damit einen Synthesekautschuk zu erzeugen, dessen Preis in der Größenordnung oder unter dem Preis des Naturkautschuks liegt.

Polybutadien

Es gelingt heute, durch ionische Polymerisation von Butadien ein 1,4-*cis*-Polybutadien[2] zu erzeugen. Dieses Produkt ist eindeutig ein Kautschuk, während das *trans*-Isomere sich kunststoffartig verhält, analog Balata. Über die technische Zukunft des Produktes kann heute noch nichts gesagt werden.

Alfinpolymerisation

MORTON und Mitarbeiter[3] fanden neuartige und hochwirksame Polymerisationskatalysatoren für Diene in der Kombination eines Natriumalkoholats eines sekundären Alkohols mit der Natriumverbindung eines Olefins und einem Alkalisalz. Diese sogenannten Alfinpolybutadiene und Alfin-Butadien-Styrol-Copolymere weisen gegenüber den normalen Buna-S-3-Mischungen jedoch keine Vorteile auf.

Die bisher diskutierten Produkte sind echte Kautschuke, d. h. Produkte, die plastisch verformbar sind und die durch den über Doppelbindungen im Makromolekül möglichen Vulkanisationsprozeß irreversibel in elastische, nicht mehr verformbare Stoffe übergeführt werden.

Elastomere, die nicht über einen Vulkanisationsprozeß entstehen

Als Beispiele seien genannt:

Diisocyanat-Polyaddukte (Vulkollan, Bayer).

Taktische Polymere und Copolymere von Olefinen, die mittels stereoselektiv wirkender Katalysatoren hergestellt werden.

Sulfochloriertes Polyäthylen.

Diese Produkte haben eine Zukunft, insbesondere die auf Basis von Monoolefinen hergestellten, da diese immer billiger sind als Diolefine. Die Verarbeitung dieser Produkte ist aber eine andere als die des klassischen Kautschuks. Sulfochloriertes Polyäthylen ist zwar vulkanisierbar, seine Verträglichkeit mit anderen Kautschuken ist noch nicht erwiesen.

[1] *Chem. Eng. News 33* (1955) 3716, 4518.
[2] *Chem. Eng. News 34* (1956) 2223.
[3] A. A. MORTON u. a., *Ind. Eng. Chem. 42* (1950) 1488.

B. Das im Aufbau befindliche Verfahren der Bunawerke Hüls GmbH in Marl

I. Herstellung der Vorprodukte

a) Butadienerzeugung

Die neue deutsche Kautschuksyntheseanlage, die in Marl in Westfalen erstellt wird, soll das Butadien-Styrol-Copolymerisat in Form von Kaltkautschuk erzeugen. Für dieses Produkt ist das eingebaute Verhältnis von Butadien : Styrol etwa 78 : 22. Der Hauptanteil des Preises des erzeugten Kautschuks wird demnach durch den Preis des eingesetzten Butadiens bestimmt. In Erkenntnis dieser Tatsache wurden sorgfältig die verschiedenen technisch möglichen Verfahren zur Erzeugung von Butadien für das neue Projekt studiert. Die Tabelle 6 gibt eine Übersicht über diese Verfahren und insbesondere auch über den Rohstoffeinsatz je 100 Teile Butadien.

Die Verfahren über Acetylen scheiden aus, weil sie, unabhängig davon, ob sie von Carbid oder Gas ausgehen, zurzeit für deutsche oder westeuropäische Verhältnisse zu teuer sind. Man hat untersucht, ob in Westeuropa ein Butadienerzeugungsverfahren auf Basis von *Äthylalkohol* wirtschaftlich durchführbar ist. Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß der Alkohol in Deutschland der Monopolverwaltung untersteht, waren die Auffassungen über die Realisierbarkeit eines solchen Verfahrens sehr geteilt.

Die Verfahren auf Basis von *Erdölnebenprodukten* schienen vor einigen Jahren für Deutschland noch sehr wenig realisierbar. In den USA wird bekanntlich in großem Ausmaß *n*-Butylen für die Erzeugung von Butadien eingesetzt. Dieses Produkt war für deutsche Verhältnisse früher nicht verfügbar, da der gesamte Anfall an *n*-Butylen immer auf Polymerbenzin verarbeitet wurde. Dies hat sich auch nach 1945 nicht geändert. Es war interessant, zu beobachten, daß man sich auch in den USA seit einigen Jahren Gedanken darüber macht, neben *n*-Butylen noch andere Rohstoffe für die Butadienerzeugung zu beschaffen, weil auch in den USA eine gewisse Verknappung an *n*-Butylen eintrat. Die Verfahren zur Erzeugung von Butadien auf Basis von *n*-Butan, dem nach *n*-Butylen nächstliegenden Rohstoff, wurden in den USA in der Hauptsache von der Houdry Process Corporation und von der Phillips Petroleum Company bearbeitet. Diese Verfahren erschienen auch für westeuropäische Verhältnisse attraktiv, wenn es gelingen sollte, den Rohstoff in ausreichendem Maße gesichert zu beschaffen.

Die Entwicklung der deutschen Treibstofferzeugung, insbesondere auch der Ausbau der katalytischen Treibstoffveredelungsverfahren mit Platinkontakten, verur-

Tab. 6. Verfahren zur Herstellung von 1,3-Butadien

Zahlen bedeuten Gewichtsteile

Verfahren über Acetylen	Verfahren über Gärungsalkohol	Verfahren der Petrochemie nicht über Acetylen	
Das Ausgangsmaterial ist entweder Kalk und Koks für den Carbid-Prozeß oder Erdgas oder Raffineriegase, die nach bekannten Verfahren der Petrochemie zu Acetylen umgesetzt werden		Ausgangsmaterial Flüssiggase, insbesondere *n*-Butylen bzw. *n*-Butan	Ausgangsmaterial Rohöl oder Erdölfraktionen, Flüssiggase
Acetylen 156 → Acetaldehyd → Acetaldiol → Butylenglykol → Butadien 100	Äthylalkohol 247 → Butadien 100	*n*-Butylen 145 → Butadien 100	Flüssiggase oder Öl 720 → Äthylen → Äthylalkohol → Butadien 100
Acetylen + Formaldehyd: 56 + 126 → Butindiol → Butandiol → Tetrahydrofuran → Butadien 100		*n*-Butan 197 → (*n*-Butylen) → Butadien 100	Öl 3400 → Butadien 100
Acetylen 151 → Acetaldehyd → Äthylalkohol → Butadien 100			+ Nebenprodukte, Aliphate, Aromaten, Pech 375 2200

Carbidverfahren: 319 Kalk + 192 Koks → 100 C_2H_2

Lichtbogenverfahren: 215 CH_4 bzw. Raffinationsgase → 100 C_2H_2 + H_2

Thermisches Spaltverfahren: 426 CH_4 + O_2 → 100 C_2H_2 + CO-H_2-Gemisch (Sachsse)

sachte, daß der Butananfall auch in Westeuropa so groß wird, daß man das verfügbare Butan für eine Butadiensynthese einsetzen kann. Der Vergleich zwischen den Verfahren der Houdry und der Phillips ergab, daß das Houdry-Verfahren für deutsche Verhältnisse den Vorzug verdient. Auch in den USA wird heute beim Ausbau der Butadienerzeugungsanlagen praktisch ausschließlich das Houdry-Verfahren angewendet. Nach der vorliegenden jüngsten Information[4] werden zurzeit in den USA neue Butadienerzeugungsanlagen mit einer Kapazität von insgesamt 290000 Tonnen je Jahr Butadien erstellt, die sich fast ausschließlich dieses Verfahrens bedienen. Die USA-Butadienerzeugungskapazität im Jahre 1957 betrug 775000 Tonnen.

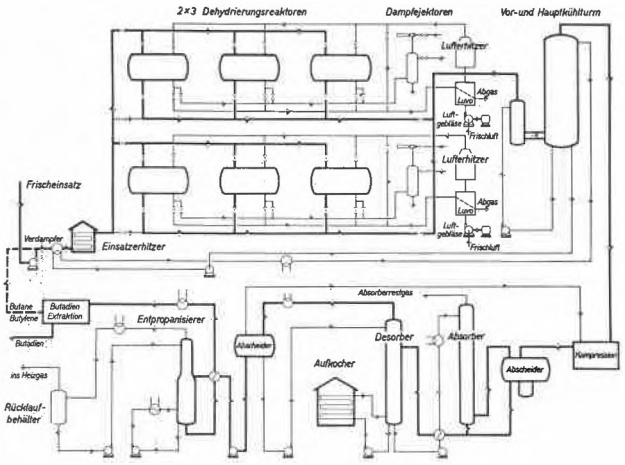


Abb. 3. Butan-Dehydrierung nach Houdry

[4] *Chem. Eng. News 34* (1956) 1632.

Bei dem über Rohöl arbeitenden Verfahren, das auch als Ugite-Verfahren bezeichnet wird, wird ein Dampf-Crack-Verfahren so geleitet, daß man aus Rohöl mit den üblichen Treibstoff- und Treibstoffvorprodukten etwa 2,5 bis 3 % Butadien erhält. Zur Erzeugung der für eine Anlage von 45000 Tonnen Kautschuk je Jahr notwendigen Butadienmenge müßte man bei diesem Verfahren etwa 1,5 Millionen Tonnen Rohöl verarbeiten, d. h. also, die Butadienerzeugung wäre ein äußerst bescheidenes Anhängsel einer beträchtlichen Ölraffinerie. Die Durchführung eines solchen Verfahrens ist nach unserer Auffassung nicht Sache der chemischen Industrie, sondern in erster Linie Sache der Mineralölindustrie, die dann das anfallende Butadien der Kautschuksynthese verfügbar machen soll.

Houdry-Verfahren

Die durchgeführten Untersuchungen sprachen dafür, zur Erzeugung des Butadiens Butan als Rohstoff einzusetzen und diesen Rohstoff nach dem sogenannten Houdry-Verfahren zu Butadien zu dehydrieren.

Das Houdry-Verfahren benutzt als Katalysator eine mit 18 % Chromoxyd aktivierte Spezialtonerde. Über diesen Katalysator wird das Butan bei etwa 600 °C und einem Druck von 0,15 ata geleitet, wobei sich neben Butadien vor allen Dingen auch Butylen und als Nebenprodukt Koks bilden. Dieser auf dem Katalysator niedergeschlagene Koks muß in einer Regenerationsperiode wieder mit Luft weggebrannt werden, wobei gleichzeitig die für die Durchführung des endothermen Prozesses notwendige Wärme in das System gebracht wird. Zur Durchführung des Houdry-Prozesses ist somit ein Wechselspiel zwischen Dehydrierungsperiode und Regenerationsperiode des Katalysators notwendig.

Die technische Durchführung des Verfahrens erfolgt nach Abb. 3. Nach diesem Verfahrensschema werden sechs Dehydrierungsreaktoren angewandt, von denen je drei zeitlich versetzt so arbeiten, daß sie einen kontinuierlichen Fluß sowohl im Dehydrierungsprozeß als auch im Regenerationsprozeß ergeben. Man kann z. B. für Kontaktwechsel oder Reparatur eine dieser Gruppen zu drei Reaktoren getrennt abstellen und den Rest der Anlage mit entsprechend reduzierter Gesamtproduktion betreiben.

Das Produktgas wird zunächst mit Öl abgeschreckt und auf normale Temperatur gebracht, dann auf 11,5 ata komprimiert und teilweise verflüssigt. Die verbleibende Gasphase geht in eine Absorptions-Desorptions-Anlage, in der die C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe aus dem Gas herausgelöst werden. Schließlich wird in einer Depropanisieranlage die in den Kohlenwasserstoffen enthaltene C_3-Fraktion über Kopf destilliert, so daß dann eine C_4-Fraktion vorliegt, die mit etwa 12 % Butadien zur Butadienreinigung geht.

Die Regenerationsluft für den Katalysator wird mittels eines Gebläses nach Wärmeaustausch mit der Abluft von der Regeneration durch das Kontaktbett gefördert. Zusatzwärme wird durch direktes Verbrennen von Heizgas im Luftstrom auf 600 °C erzeugt. Die Verbrennungswärme des auf dem Kontakt abgelagerten Kohlenstoffs ist etwa gleich der endothermen Reaktionswärme für den Dehydrierungsprozeß. Der Dehydrierungs- bzw. Regenerationsprozeß findet damit in einem sehr engen Temperaturintervall statt, das bei frischem Kontakt etwa 20° beträgt.

Abb. 4 gibt einen Überblick über den zeitlichen Ablauf des Periodenspiels bei der 2 × 3-Reaktoren-Parallelanordnung. Hierbei ist festgelegt, daß die Zeitdauer einer Periode 15 Minuten ist.

Die Schaltung der Absperrorgane, die hydraulisch betrieben werden, erfolgt durch ein elektrisches Kommandogerät, das in der Periode von 15 Minuten 900 Impulse geben kann. Die Zeitdauer für den einzelnen Impulsstoß ist 3/8″.

Die Ausbeute an Butadien, bezogen auf zugehendes *n*-Butan, einschließlich der in die Dehydrierung zurückgeführten C_4-Kohlenwasserstoffe von der Butadienkonzentrierung beträgt unter Berücksichtigung aller Verluste in der Konzentrierung des Rohbutadiens etwas über 50%. Der von der Houdry vorgeschlagene Kontakt hat unter diesen Betriebsbedingungen die Eigenschaft, daß sich im Dehydrierungsprodukt ein konstanter Iso-C_4-Spiegel einstellt. In Tabelle 7 sind die Analysen der unter diesen Betriebsbedingungen vorliegenden Gasgemische wiedergegeben.

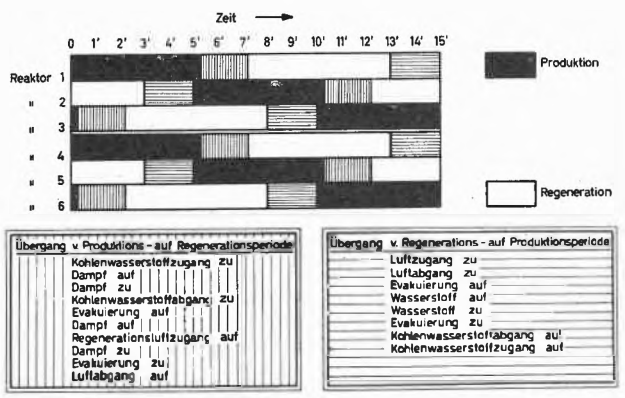


Abb. 4. Zeitlicher Ablauf des Periodenspiels bei einer aus 2 × 3-Reaktoren (parallelgeschaltet) bestehenden Houdry-Anlage zur Dehydrierung von Butan zu Butadien

Man könnte sich vorstellen, das diskontinuierliche Wechselspiel des Houdry-Prozesses durch einen kontinuierlichen Prozeß, z. B. durch ein fluidisiertes Verfahren, zu ersetzen. Hierbei muß man jedoch besondere Vorkehrungen wegen der Druckdifferenzen zwischen der Dehydrierungs- und Regenerationsperiode treffen und ferner berücksichtigen, daß der Kontaktumlauf ein Vielfaches, bezogen auf einen fluidisierten katalytischen Crackprozeß, wäre.

b) Butadienkonzentrierung

Bei allen Butadienerzeugungsverfahren, die von petrochemischen Rohstoffen ausgehen, liegt das Rohbutadien in einem C_4-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor, d. h. also in verdünnter Form im Gemisch mit Butylenen und Butan.

Tab. 7. Analyse des Houdry-Dehydriergases

	Frischgas	Rückgas	Gas zur Dehydrierung	Gas von Dehydrierung
Menge kg/h	2000	7622	9622	9156,2 Verlust 465,8
Analyse Gewichtsprozent*				
H_2				2,0
C_1				1,1
$C_2=$				0,7
C_2				0,4
$C_3=$				0,9
C_3		0,1	0,1	0,3
i C_4	2	12,9	10,6	10,9
n C_4H_8		36,5	28,9	30,5
C_4H_6		0,7	0,5	11,6
n C_4H_{10}	97	49,6	59,5	41,4
C_5	1	0,3	0,4	0,2

Acetylenkohlenwasserstoffe im Dehydriergas

Olefingehalt vor der Dehydrierung	Gehalt des Rohbutadiens (Dehydriergas), an höheren Acetylenkohlenwasserstoffen gerechnet als Vinylacetylen
27,5 %	100 Teile pro Millionen Teile Rohbutadien
47	300 Teile pro Millionen Teile Rohbutadien
51	350 Teile pro Millionen Teile Rohbutadien

Zusammensetzung der Acetylenhomologen (massenspektrometrisch bestimmt):

⅓ Methylacetylen
⅓ Äthylacetylen
⅓ Vinylacetylen

* ohne inerte Gase wie N_2 und CO

Als Verunreinigungen treten hinzu: Acetylenhomologe, wie z. B. Methylacetylen, Äthylacetylen und Vinylacetylen. Diese Acetylenhomologen, und zwar insbesondere das Vinylacetylen, ferner die Monoolefine und das über Retourbutadien von der Polymerisation auftretende dimere Butadien (= Vinylcyclohexen) haben die Eigenschaft, die Raumzeitausbeute bei der Polymerisation herabzusetzen und Kettenabbruch zu verursachen. Vinylacetylen verursacht Verstrammung. Aus diesem Grunde ist es erwünscht, in die Polymerisation ein möglichst hochprozentiges, gereinigtes Butadien einzuführen. Die Siedetemperaturen von 1-Butylen (−6,5°C) und 1,3-Butadien (−4,7°C) liegen so dicht, daß für die Trennung dieser Komponenten Destillationsverfahren unwirtschaftlich werden (Tabelle 8).

Ferner bilden Butadien und *n*-Butan ein aceotropes Gemisch.

Für die Aufarbeitung dieser C_4-Fraktion auf Reinbutadien kommen die in Tab. 9 aufgeführten Verfahren in Betracht.

Tab. 8. Siedetemperaturen

	°C 760 mm Hg
Propylen	− 47,7
Allen	43,3
Propan	42,1
Methylacetylen	27
Isobutan	11,7
Isobutylen	6,6
1-Butylen	6,5
1,3-Butadien	4,7
n-Butan	− 0,5
trans-2-Butylen	+ 0,3
cis-2-Butylen	+ 3,7
Vinylacetylen	5,0
Äthylacetylen	8,7
1,2-Butadien	10,3
Dimethylacetylen	27,0
Pentene	20,1 bis 38,5
n-Pentan	36,1

Kupferammoniumacetatverfahren (CAA-Verfahren)

Man entschied für die Neuanlage, die Konzentrierung des nach dem Houdry-Verfahren aus Butan erzeugten Butadiens nach dem von der Esso entwickelten Kupferammoniumacetatverfahren durchzuführen.

Das Dehydrierungsprodukt von der Houdry-Anlage besteht wie erwähnt zu etwa

12 % aus 1,3-Butadien,
30 % aus *n*-Butylen,
40 % aus *n*-Butan,

ferner bei einem Zugang von etwa 2 % an *iso*-C_4-Kohlenwasserstoffen und Butan zu etwa

10 % aus *iso*-Butylen.

Der Rest ist Wasserstoff und auf dem Kontakt abgelagerter Koks und etwas C_3- und C_5-Kohlenwasserstoffe.

Das Prinzip des Kupferammoniumacetatextraktionsverfahrens besteht darin, daß man mit kalter Kupferammoniumacetatlauge das Butadien selektiv in einem Gegenstromverfahren aus dem verflüssigten C_4-Kohlenwasserstoffgemisch herauslöst. Bei dem Extraktionsverfahren wird eine relativ große Zeit benötigt, um die nicht extrahierten Kohlenwasserstoffe vom Extraktionsmittel zu trennen. Man wendet aus diesem Grunde zur Durchführung des Verfahrens eine hintereinandergeschaltete Batterie von Mischer-Absitzer-Aggregaten an, durch die die Kohlenwasserstoffe im Gegenstrom zum Extraktionsmittel geführt werden.

Tab. 9. Technische Butadien-Konzentrierung aus C_4-Kohlenwasserstoff-Gemischen

Rektifikation

Scheidet wegen der zu nahen Siedetemperatur von 1-Butylen und 1,3 Butadien aus.

Lösungsmittelextraktion (technisch nicht angewendet)

Geeignete selektive Lösungs- bzw. Extraktionsmittel für Butadien aus Kohlenwasserstoffgemischen: Glykolester, Glykoläther, Furfurol, Triäthanolamin, Dimethylformamid usw.

Z.B. Löslichkeit von C_4-Kohlenwasserstoffen bei 20°C und 1 Atm. Partialdruck

	Volumenteile Kohlenwasserstoff gasförmig bei 0°C und 1 Atm./Volumenteil Lösungsmittel			
Lösungsmittel	*n* C_4H_{10}	1–C_4H_8	2–C_4H_8	C_4H_6
Furfurol	11	20	30	45
Dimethylformamid	16	28	40	77

Aceotrope oder extraktive Destillation

Durch Zugabe einer weiteren Substanz wird eine Veränderung der relativen Flüchtigkeit der Komponenten erzielt. Z. B. setzen Ammoniak (Dow), Furfurol (Phillips), Methylamin u. a. im Gemisch mit C_4-Kohlenwasserstoffen die Flüchtigkeit von Butadien am meisten herab; sie ermöglichen es also, die Begleiter des Butadiens von diesem abzudestillieren. Das Verfahren ist von Interesse zur Aufarbeitung von konzentrierten Butadiengemischen.

Absorption in Lösungsmitteln unter Bildung chemischer Komplexe

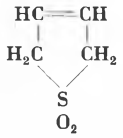
Butadien bildet mit Cuprosalzen Komplexe, die in der Wärme wieder zerfallen (Esso Research and Engineering Co.)

Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in einer Cu(1)-Ammonium-Acetat-Lösung von 3 Mol Cu/Liter bei 0°C und ½ Atm. Kohlenwasserstoffpartialdruck

Allen	1,35	g Mol/Liter	Lösungsmittel
Isobutylen	0,02	g Mol/Liter	,,
1-Butylen	0,07	g Mol/Liter	,,
1,3-Butadien	0,7	g Mol/Liter	,,
trans-2-Butylen	0,013	g Mol/Liter	,,
cis-2-Butylen	0,028	g Mol/Liter	,,
1,2-Butadien	1,15	g Mol/Liter	,,

Bildung fester chemischer Verbindungen zwischen Butadien und einer weiteren Substanz (technisch nicht angewendet)

Butadien bildet feste Verbindungen mit Cuprochlorid, desgleichen unter Druck mit SO_2 unter Bildung eines festen Sulfons

$SO_2 + H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ 

Das Sulfon hat einen Schmelzpunkt von +65°C; es zerfällt bei 125°C in Butadien und SO_2.

Zur Erhöhung der Konzentration des Butadiens von der Extraktionsanlage wird der Absorptionsbatterie eine Austreibebatterie zugeschaltet, in der durch rückgeführtes Butadien gelöstes Butylen wieder desorbiert wird.

Der gesamte Prozeß ist in Abb. 5 schematisch dargestellt. Es werden 5 Mischer-Absitzer-Aggregate gezeigt; in Wirklichkeit enthält die technische Anlage nicht 5, sondern 10 Mischer-Absitzer-Aggregate.

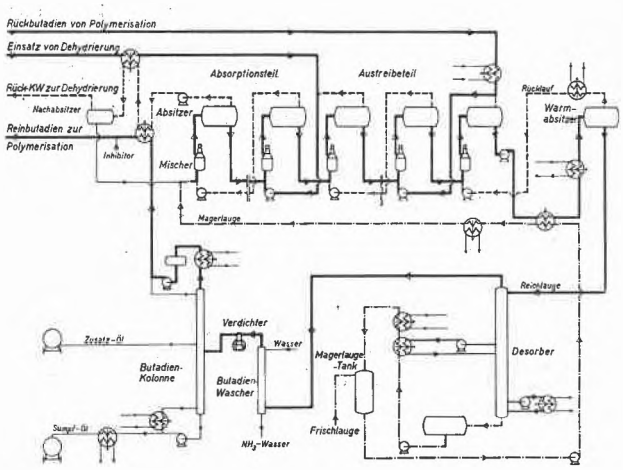


Abb. 5. CAA-Extraktionsanlage

Das Rohbutadien von der Dehydrierung wird an der seiner Konzentration entsprechenden Stelle in die Extraktionsbatterie eingefahren und läuft im Gegenstrom zum Extraktionsmittel. Die kalte butadienfreie Kupferammoniumacetatlauge – Magerlauge – tritt mit einer Temperatur von etwa –13 °C in den Absorptionsteil der Batterie ein und nimmt aus dem von dem Absorptionsteil abgehenden C_4-Gemisch die Reste an Butadien heraus. Das butadienfreie C_4-Kohlenwasserstoffgemisch wird nach Wärmeaustausch wieder zur Dehydrierung zurückgeführt. Im Austreibeteil der Extraktionsbatterie wird von der Extraktionslösung aufgenommenes Butylen durch Zugabe von Reinbutadien als Rücklauf in den Endteil des Austreibeteils wieder in die Kohlenwasserstoffphase ausgetrieben. Im butadienreichen Teil der Extraktionsbatterie läuft die Extrahierung mit einer Temperatur von +3 °C ab. Das mit Butadien angereicherte Extraktionsmittel wird angewärmt und geht über einen Tank, um die in der Dehydrierung gebildeten höheren Acetylene (in der Hauptsache Methyl-, Äthyl- und Vinylacetylen) auszupolymerisieren. Die gebildeten Polymerisate werden an geeigneter Stelle vom Extraktionsmittel abfiltriert. Die butadienhaltige Extraktionsflüssigkeit geht in einen Desorber, in dem über Kopf das Butadien abgetrieben wird, dann über eine Wasserwäsche zur Beseitigung des Ammoniaks und schließlich in eine Butadienkolonne, in der das Butadien über Kopf auf Reinbutadien destilliert wird. Die Extraktionsbatterie ist gleichzeitig auch eingerichtet, einen Rücklauf an Butadien von der Polymerisation, die ja die Monomeren nur zu etwa 60 % auspolymerisiert, mit aufzuarbeiten. Der Einsatz dieses Rückbutadiens erfolgt an einer Stelle, die mehr dem Ende des Austreibeteils zu liegt.

c) Styrol

Das für die Kautschuksynthese benötigte Styrol wird von den neben dem Bunawerk liegenden Chemischen Werken Hüls über Rohrleitung bezogen.

II. Synthesekautschukerzeugung

a) Polymerisation

Der Kaltkautschuk ist ein mittels Redoxaktivierung hergestelltes Emulsionspolymerisat. Bei dem Emulsionspolymerisationsverfahren fällt das Hochpolymere in Form einer Dispersion in einem wässerigen Serum an. Die Verarbeitung dieser Dispersion auf Festprodukt geschieht ähnlich wie bei der Koagulation des Naturkautschuks.

Der Polymerisationsansatz besteht, wie aus Tabelle 10 ersichtlich, aus organischer und wässeriger Phase.

Zur Durchführung der Polymerisation, die stark exotherm verläuft, wird der monomere Kohlenwasserstoff in Wasser mittels Emulgatoren in Form feiner Tröpfchen emulgiert. Das von der wässerigen Phase gelöste Monomere wird unter Einwirkung von Katalysatoren polymerisiert und dann als Latexteilchen aus der wässerigen Lösung dispers ausgeschieden. Das Monomere wird aus den emulgierten Tröpfchen laufend in die wässerige Phase nachgeliefert. Je nach der Menge an vorhandenem Emulgator sind die Latexteilchen fein dispers oder bei Verarmung an Emulgator gröber. Bei nicht genügender Emulgatormenge wird der Latex instabil.

Tab. 10. Buna Hüls K

Polymerisations-Rezeptur
Phasenverhältnis 100 : 200 (Gewichtsteile)
Polymerisationsumsatz 60 % Reinkautschuk bezogen auf eingesetzte Kohlenwasserstoffe. Polymerisationstemperatur + 5 °C

Organische Phase			
Butadien	71,0		
Styrol	29,0		100,0
Wäßrige Phase			
Emulgatoransatz			
Dresinate 731	~5,0		
Formaldehyd-Nekal-Kondensationsprodukt (Daxad)			
Kaliumchlorid			
Trinatriumphosphat	~0,6		
Äthylendiamin-Tetraessigsäure (Trilon BS)			
Natriumhydroxyd			
Wofatitwasser	184,0	189,6	
Aktivatoransatz			
Eisen(II)-Sulfat 7 H_2O			
Tetra-Kaliumpyrophosphat	0,3		
Schwefelsäure			
Wofatitwasser	10,1	10,4	200,0

Oxydans: Para-Menthan-Hydroperoxyd
Regler: Tertiar-Dodecylmercaptan

Der abgestoppte und von Restmonomeren befreite Latex hat 22 % Reinkautschuk. Der Gesamttrockengehalt beträgt 24,4 %.

Als Emulgator wird das Natrium- oder Kaliumsalz der disproportionierten Harzsäure, Handelsname «Dresinate», angewendet (HARKINS[5]). Das Dresinate emulgiert durch Rühren

[5] W. D. HARKINS, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 1428; *J. Polymer Sci. 5* (1950) 217.

in unserem Falle die Monomeren Butadien und Styrol, wobei zunächst eine mechanische Aufteilung in feine Tröpfchen erfolgt. Die Dresinatemicellen solubilisieren eine gewisse Menge der Monomeren zwischen den Schichten, und an dieser Stelle spielt sich die Polymerisation ab, und zwar viel mehr als in der wässerigen Schicht oder in den emulgierten Tropfen der Monomeren. In dem Maße, wie die Polymerisation fortschreitet, diffundieren die Monomeren aus den Monomerentropfen und aus Dresinatemicellen, wo die Polymerisation noch nicht angeregt worden ist, in diejenigen Micellen, wo das Polymere wächst.

In diese Monomer-Polymer-Micellen diffundieren alle monomeren Teilchen, und wenn der Polymerisationsumsatz etwa 30 % erreicht hat, verschwinden die Dresinatemicellen. Das Dresinate ist dann auf der Oberfläche dieser Monomer-Polymer-Teilchen absorbiert.

Von diesem Zeitpunkt an vollzieht sich die Polymerisation derart, daß die innerhalb der Polymerenteilchen gelösten Monomeren weiterwachsen.

Das Formaldehyd-Nekal-Kondensationsprodukt (Daxad) mit Kaliumchlorid steuert die Durchmesser der Latexteilchen. Im Interesse einer erhöhten Rührstabilität des Latex und auch einer besseren Fließfähigkeit oder niedrigeren Viskosität haben Teilchen mit großem Durchmesser den Vorzug vor solchen mit kleinem Durchmesser.

Das Trinatriumphosphat spielt die Rolle eines Puffersalzes und ist verantwortlich für die Aufrechterhaltung des *p*H, das bei der Emulsionspolymerisation von Butadien mit Styrol von großem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Die Äthylendiamin-Tetraessigsäure (= Trilon BS) liegt in der wässerigen Phase als Natriumsalz vor. Obwohl sie mit nur etwa 0,02 % Gewichtsanteil mengenmäßig gesehen den kleinsten Reaktionspartner der Rezeptur darstellt, ist ihre Anwesenheit unerläßlich. Ohne Äthylendiamintetraessigsäure bleibt die Polymerisation bei sehr zögerndem Verlauf schon bei 10 % Umsatz der Monomeren stehen.

Das Trilon spielt während der Polymerisation die folgende Rolle:

1. Man weiß, daß Schwermetallionen, wie z. B. Kupfer- und Chromionen, starke Polymerisationsgifte darstellen. Das Trilon BS bildet mit diesen Ionen komplexe Verbindungen. In dieser Form stören die Schwermetallionen nicht mehr.
2. Es ist bekannt, daß Redoxkombinationen aus organischen Hydroperoxyden und Eisen(II)-salzen durch Zuschläge von Aminen eine Erhöhung ihrer Wirksamkeit erfahren.

In unserem Falle kann vielleicht angenommen werden, daß die normale Redoxkombination aus Eisen(II) und Hydroperoxyd durch die Anwesenheit des Äthylendiamins zusätzlich «aminaktiviert» wird dadurch, daß die aus dem Eisen(II) bei der Spaltung des Hydroperoxyds entstehenden Eisen(III)-Ionen wieder zu Eisen(II)-Ionen reduziert werden.

Als Katalysator wendet man Peroxyde an, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen und den Polymerisationsprozeß einleiten.

Die Bildung freier Radikale aus Peroxyd kann durch Reduktionsmittel beschleunigt werden. In Kombination mit geeigneten Reduktionsmitteln (z. B. Fe^{++}) sind solche Peroxyde, die in ein Radikal und ein Anion unter Bildung von Eisen(III)-Ion zerfallen, nach der heutigen Kenntnis die wirksamsten Emulsionspolymerisationskatalysatoren. Ihre Verwendung erlaubt es, bei relativ niederer Temperatur von z. B. $+5\,°C$ zu arbeiten und dennoch vernünftige Raumzeitausbeuten zu erzielen.

Um zu vermeiden, daß das überschüssig anzuwendende Reduktionsmittel zu schnell und unkontrolliert mit dem Peroxyd reagieren kann, wendet man bei den modernsten Polymerisationsansätzen das Eisen in Form eines in der wässerigen Phase in kolloidaler Verteilung dispergierten Eisen(II)-Pyrophosphat-Komplexes an, der dem System das benötigte Eisen(II)-Ion in kleinen Mengen nach Bedarf anbietet.

Als Perverbindung wird z. B. Cumolhydroperoxyd oder *p*-Menthanhydroperoxyd angewendet, die aus der Kohlenwasserstoffphase in das wässerige Medium laufend nachgeliefert wird.

Das beim Peroxydzerfall entstandene Eisen(III)-Ion reichert sich im Pyrophosphatkomplex an. Es kann aber auch durch das Hydrolysespaltstück aus dem Trilon BS, dem Äthylendiamin, wieder zum Eisen(II)-Ion reduziert werden, um erneut in die Redoxreaktion einzugreifen. Auf jeden Fall spielt das Eisen(II)-Kalium-Pyrophosphat die Rolle eines «Eisen(II)-Ionen-Puffers».

Das beschriebene Redoxsystem hat gegenüber den früher benutzten Systemen mit z. B. Dextrose als Reduktionsmittel und Eisen(II)-Ion als Ladungsüberträger den Vorteil, daß es einfacher ist und daß der gebildete Kautschuk qualitativ besser ist.

Von den restlichen Partnern der wässerigen Phase verbleiben jetzt noch die Natronlauge, die Schwefelsäure und das Wofatitwasser. Sie greifen nicht direkt in das Polymerisationsgeschehen ein. Sie sind Hilfsstoffe, um saure Reaktionspartner in ihre Natriumsalze überzuführen bzw. bei der Herstellung der zunächst stark alkalischen Aktivatorlösung ein *p*H von 7,0 bis 7,2 einzustellen. Das Wofatitwasser selbst ist die Voraussetzung für die Zubereitung der wässerigen Phase der Emulsionspolymerisation, das Substrat, in dem sich das ganze Polymerisationsgeschehen abspielt.

Als Regler für die Polymerisation wird tertiäres Dodecylmercaptan eingesetzt. Es wird dem Styrol zugegeben und gelangt so in den Reaktionsansatz. Die Funktion des Reglers soll in der Hauptsache sein:

1. auf Vernetzung verhindernd zu wirken,
2. Radikaleigenschaften zu übertragen und
3. die Polymerisationsreaktion abzuschließen.

Mit der Menge des Reglers kann man die Eigenschaften des Polymerisats regulieren, insbesondere das mittlere Molekulargewicht. Der Regler ist in erster Linie ein Kettenabbruchreagens. Er kann aber auch von seiten des Oxydans zu Radikalen oxydiert werden, die zur Polymerisation anregen.

Das eingebaute Styrol hat ebenfalls die Aufgabe, die Vernetzungstendenz bei der Polymerisation des Diolefins herabzusetzen.

Die Polymerisation wird nach dem gewünschten Umsatz, der zwischen 60 und 70% liegt, abgebrochen. Bei höherem Umsatz werden die Polymerisate infolge Vernetzung schlechter. Das in unserem Falle als Abstoppmittel eingesetzte Gemisch aus einem aliphatischen Polyamin, Natrium-dimethyldithiocarbamat mit Natrium-

nitrit in wässeriger Lösung fällt das Fe als Carbamatkomplex und bringt als starkes Reduktionsmittel das noch vorhandene Peroxyd infolge Totalreduktion zum völligen Verschwinden.

Schließlich werden die nicht umgesetzten Monomeren durch Wasserdampfdestillation, teilweise im Vakuum, aus dem Latex zurückgewonnen.

Für die technische Gestaltung der Endstufe, der Polymerisation und Aufarbeitung, lagen sowohl deutsche als amerikanische Erfahrungen vor. Bei der Aufarbeitung war besonders zu berücksichtigen, daß ein stark geregeltes, klebriges Produkt zu fahren war.

Das Fabrikationsschema der Polymerisationsanlage ist in folgendem Bild wiedergegeben:

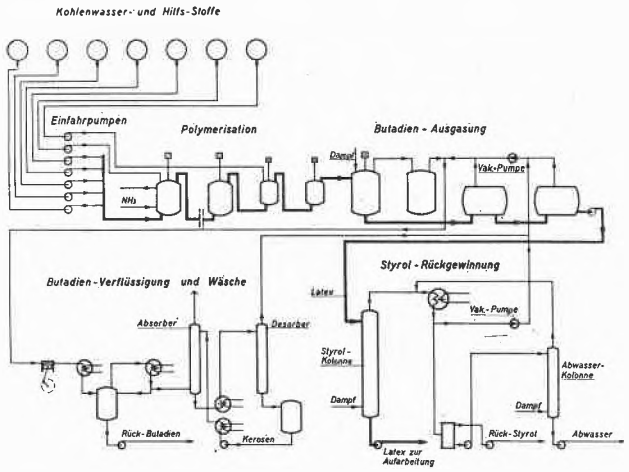


Abb. 6. Buna-Polymerisation

Über sinnvoll gesteuerte Spezialpumpen werden die für den Polymerisationsansatz notwendigen Produkte in getrennten Leitungen auf eine Sammelleitung dosiert und bei $+6\,°C$ in die Polymerisationsbatterie eingefahren, die in zehn hintereinandergeschalteten, kontinuierlich betriebenen Polymerisationsrührbehältern angeordnet ist. Der Ansatz besteht, wie erwähnt, aus Butadien, Styrol, Emulgatorlösung, Regler und Aktivator. Das Oxydationsmittel wird in getrennter Leitung dem ersten Polymerisationskessel direkt zugeführt. Die Polymerisation wird bei $+5\,°C$ und einem Druck von 3,5 atü gefahren. Die Kühlung des zu polymerisierenden Ansatzes erfolgt durch Ammoniaksteilrohrverdampfer im Polymerisationsbehälter. Am Ende der Polymerisationsbatterie wird nach Erzielen des gewünschten Umsatzes der Polymerisationsunterbrecher eingefahren. Die Zugabe des Unterbrechers erfolgt unter Berücksichtigung des Umsatzes und des Rohfell-Defos (MOONEY-Viskosität) in kleineren Rührbehältern, die hinter die Polymerisationsbatterie geschaltet sind.

Der aus der Polymerisationsbatterie austretende Latex wird in größeren Behältern mit Dampf behandelt, um das noch enthaltene Butadien auszutreiben. Das ausgegaste Butadien wird verflüssigt und das dabei entstehende Abgas in einer Ölwäsche behandelt, um das im Abgas enthaltene Butadien zurückzugewinnen. Anschließend geht der Latex in eine Styrolrückgewinnungskolonne, wo das Styrol aus dem Latex mit Dampf im Gegenstrom bei einem Druck von 50 mm Hg abs. und etwa 60 °C ausgetrieben wird. Das über Kopf aus der Kolonne abgetriebene wiedergewonnene Styrol wird im Kreislauf zur Polymerisation zurückgeführt; das Butadien wird vor dem Wiedereinsatz zur Reinigung über die Butadienkonzentrierung gegeben.

Im Jahre 1953 wurde von Goodrich[6] bekanntgegeben, daß man in den USA eine Polymerisationstechnik studiert habe, die nicht in Rührbehältern, sondern in einem Röhrensystem arbeitet. Ähnliche Ideen wurden bereits bei der Erstellung der ersten Emulsionspolymerisationskautschukanlage der früheren IG-Farbenindustrie untersucht. Man hat damals sowohl im Versuchsmaßstab als auch durch theoretische Erwägung festgestellt, daß die Abführung der Wärme auch im Rührbehälter erfolgreich durchführbar ist, und man hat ferner erkannt, daß die Unterschiede in der Molekulargewichtsverteilung bei Durchführung der Polymerisation als kontinuierliches Verfahren in Rührbehältern im Vergleich zu der in Röhrensystemen oder als diskontinuierliches Verfahren von untergeordneter Bedeutung sind, wenn man beim kontinuierlichen Verfahren eine genügende Anzahl von Rührbehältern hintereinanderschaltet.

b) Fällung und Aufarbeitung

Der monomerenfreie Latex, der 24 bis 28% Festbestandteile enthält, wird anschließend in großen Rührbehältern durch Zugabe von Antioxydantien stabilisiert.

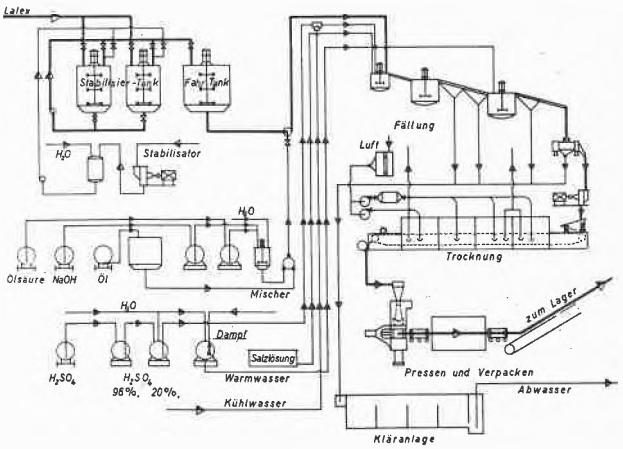


Abb. 7. Buna-Aufarbeitung

Als solche Stabilisatoren werden z. B. Phenyl-β-naphtylamin oder bei nicht verfärbenden Produkten voraussichtlich DDA (= distyrolisiertes Diphenylamin) oder ZKF [= 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol)] benutzt.

Die Fällung des Kaltkautschuks erfolgt in Rührbehältern in drei Stufen. In der ersten Stufe wird der Latex mit Schwefelsäure und Kochsalzlösung koaguliert. In der zweiten Stufe wird die im Latex enthaltene Harzseife mittels Schwefelsäure bei einem *p*H von ~ 4 in die freie Dehydroabietinsäure übergeführt. Diese freie Harzsäure bleibt im Festprodukt. Die freie Dehydroabietinsäure ist eine ausgezeichnete Verarbeitungshilfe für den Kaltkautschuk. Sie wirkt sich auf die Klebrigkeit des Kautschuks sehr günstig aus und erleichtert als guter Rußdispergator die Rußaufnahme.

[6] J. R. MÜLLER und H. E. DIEM, *Ind. Eng. Chem. 46* (1954) 1065.

In der dritten Stufe werden die Kautschukkrümel mit Wasser neutral gewaschen. Die aus der dritten Stufe abgehenden feuchten Krümel werden in Extrudern mechanisch auf 15% Wassergehalt entwässert, gehen dann in eine Scheibenmühle und von dieser über einen Verteiler in einen Kanaltrockner, der bei 80 °C betrieben wird. Die aus dem Kanaltrockner trocken anfallenden Kautschukkrümel werden in einer Ballenpresse auf 25-kg-Ballen verpreßt, dann verpackt und zum Versand gebracht.

Nach der Koagulation, Waschung und Trocknung hat der fertige Buna Hüls K folgende Zusammensetzung:

Tab. 11. Zusammensetzung Buna Hüls K
(Angabe in Gewichtsteilen)

Reinkautschuk	**90,4**
Freie Harzsäure (Dehydro-Abietinsäure)	6,1
Kaliumsalz der Harzsäure	1,1
Alterungsschutzmittel	1,2
Anorganische Salze	0,7
Wasser	0,5
Buna Hüls K	**100,0**

100 Gewichtsteile Buna Hüls K enthalten also nur 90,4 Gewichtsteile Reinkautschuk, so daß 45 000 Tonnen Buna Hüls K je Jahr 40 700 Tonnen Reinkautschuk je Jahr entsprechen.

Da der Emulgator nicht wie beim alten Buna S 3 in das Abwasser gelangt, sondern in Form von freier Säure im Kautschuk verbleibt, sind die Abwasserverhältnisse harmloser als beim alten Buna S 3.

Falls ölplastizierter Kautschuk erzeugt werden soll, so geschieht dies in derselben Anlage dadurch, daß die Polymerisation mit Dresinate und Natriumstearat gefahren wird und daß man mit Natriumoleat das entsprechende Öl emulgiert dem Latex zumischt. Die Aufarbeitung auf Trockenprodukt erfolgt wie vorbeschrieben.

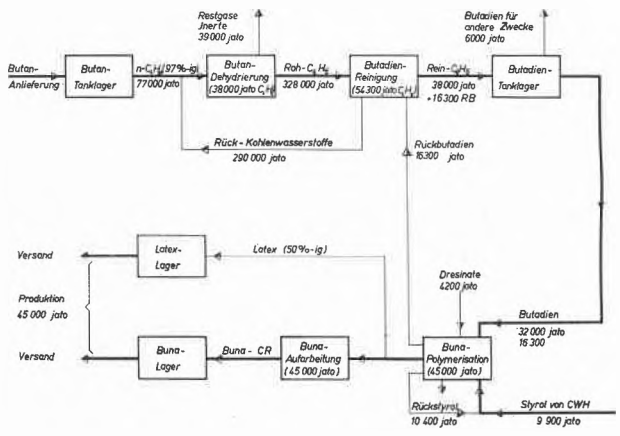


Abb. 8. Mengenschema für 45 000 Tonnen Kaltkautschuk je Jahr

Insgesamt wird die Neuanlage für 45 000 Tonnen je Jahr Kaltkautschuk aus 2 Polymerisationsbatterien, 4 Fällsystemen und 4 Trocknern bestehen.

Der erzeugte Kautschuk wird, wie erwähnt, ohne thermischen Abbau verarbeitet. Es ist beabsichtigt, die folgenden Typen in der Neuanlage zu erzeugen:

1. Kaltkautschuk, stabilisiert mit Phenyl-β-naphtylamin,
2. Kaltkautschuk, nicht verfärbend stabilisiert,
3. drei diverse ölplastizierte Kaltkautschukmarken,
   und zwar mit 50 Teilen Öl auf 100 Teile Kaltkautschuk,
   37 Teilen Öl auf 100 Teile Kaltkautschuk,
   25 Teilen Öl auf 100 Teile Kaltkautschuk,
4. Latex für verschiedene Anwendungszwecke.

III. Wirtschaftliches

a) Rohstoffe

Abb. 8 gibt das Mengenschema für die Erzeugung von 45 000 Tonnen Kaltkautschuk je Jahr wieder.

Das Butan für die Erzeugung des Butadiens ist in Westeuropa in ausreichendem Maße vorhanden. Die Styrolkapazität der Chemischen Werke Hüls reicht ebenfalls bei weitem aus, um den Bedarf der Bunawerke Hüls zu decken; sie kann gegebenenfalls auch ausgeweitet werden. An Dresinate, dem Emulgator für die Polymerisation, werden etwa 4000 Tonnen im Jahr benötigt werden. Hersteller des Dresinate ist die Hercules Powder Company in den USA. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten, die ein Transport des Dresinate über den Ozean mit sich bringen kann, beabsichtigt die Hercules Powder, zusammen mit den Farbwerken Hoechst eine Fabrik zur Herstellung des Produktes in Deutschland zu erstellen. Hiermit ist auch der Einsatz dieses Produktes als gesichert anzusprechen. Der Einkaufspreis des Butans für die Bunaanlage liegt in Westeuropa bei nahezu 24 Pf/kg ab Raffinerie, unverzollt. Umgerechnet in amerikanische Bewertung entspricht dies 12 c/gall. Demgegenüber steht dasselbe Produkt in den USA mit 5 c/gall. ein. Der deutsche Rohstoff ist also fast 2,5 mal so teuer wie der amerikanische. Mit diesem Unterschied ist der Butadienpreis und selbstverständlich auch der Kautschukpreis vorbelastet. Dieser Preisunterschied ist u. a. auch vorausschattiert in dem bekannten Unterschied im Benzinpreis in den USA und bei uns.

b) Anlagekapitalien

Die Anlagekapitalien für das Kaltkautschukprojekt der Bunawerke Hüls GmbH mit einer Nominalkapazität von 38 000 Tonnen Butadien und 45 000 Tonnen Kaltkautschuk je Jahr betragen nach dem heutigen Stande etwa 120 Millionen DM. Hinzu kommen noch Anlagen, die bei den Chemischen Werken Hüls zur Versorgung des Bunawerkes mit Energien, Styrol usw. erstellt werden, mit einer Investierung von etwa 30 Millionen DM und etwa 25 Millionen DM Betriebskapital, so daß der gesamte Kapitalbedarf bei rund 175 Millionen DM liegen wird.

Nach dem heutigen Stand der Technik hätte man die Polymerisation mit nur einer Straße und die Aufarbeitung ebenfalls mit weniger Aggregaten ausführen können. Hierbei hätte man jedoch nicht die Möglichkeit gehabt, gleichzeitig verschiedene Kautschuktypen, z. B. bezüglich angewandter Stabilisatoren, zu erzeugen. Es ist zu erwarten, daß die durch diese etwas kompliziertere Bauweise erhöhte Investierung durch einen erhöhten Ausstoß und größere Elastizität wieder kompensiert werden kann.

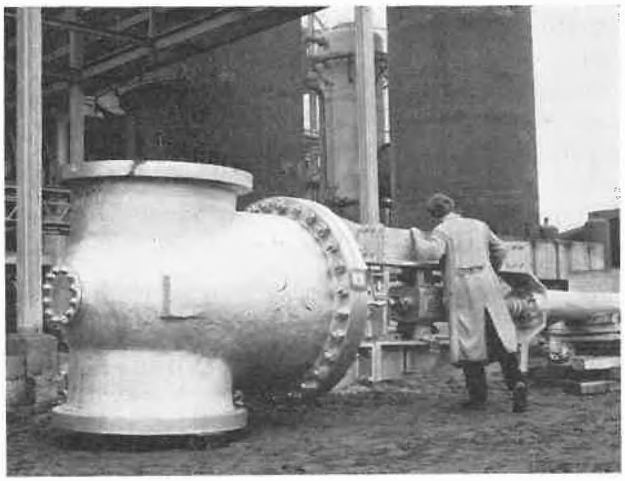


Abb. 9

Abb. 10

Abb. 9 und 10. Montage des Schiebers in der Dehydrierungsanlage

c) Kautschukpreis

Wenn man unter Berücksichtigung des obigen Butanpreises den Verkaufspreis für den zu erzeugenden Kautschuk auf LSP-Basis (LSP = Leitsätze für Preisbildung) vorauskalkuliert, so ergibt sich frei Verbraucher bei Vollbeschäftigung der Anlage und nach Beendigung der Anfahrperiode ein Preis von etwa 2,65 DM/kg. In diesem vorauskalkulierten Preis sind 6 % Verzinsung des Eigenkapitals verrechnet. Es ist ferner vorausgesetzt, daß auf dem eingesetzten *n*-Butan keine Zollbelastung ruht. In diesem Preis von 2,65 DM/kg Kautschuk sind die

Rohstoffe mit	41 %
Fabrikationskosten ohne Kapitaldienst, aber einschließlich Lager und Vertrieb mit . . .	34 %
Kapitaldienst und Zinsen mit	15 %
Steuern, Lizenzen usw. mit	10 %
	100 %

enthalten.

Die in den Fabrikationskosten enthaltenen Löhne machen etwa 3,5 % der Gestehkosten aus. Eine Kautschuksyntheseanlage ist eine der kapitalintensivsten und dabei eine der am wenigsten lohnintensiven Industrien.

Wenn es gelingt, die Anlage mit einer Kapazität von 55000 Tonnen je Jahr zu betreiben, so fällt der Kautschukverkaufspreis auf rund 2,50 DM/kg, d. h. also, er liegt bereits unter dem des Naturkautschuks. Nach unserer heutigen Kenntnis über die Redoxpolymerisation ist zu erwarten, daß die Anlage mit einem noch höheren Ausstoß als 55000 Tonnen je Jahr betrieben werden kann.

Die Erzeugung von Synthesekautschuk kann in Zukunft noch sehr große Wandlungen erfahren. Der Synthesekautschuk ist also ein schnellebiges Produkt. Neue Verfahren zu dessen Herstellung, neue Vorprodukte, neue Endprodukte sind möglich, sie sind sogar wahrscheinlich. Aus diesem Grunde beinhaltet der Bau einer Synthesekautschukanlage ein großes Risiko (175 Millionen DM).

Ein Synthesekautschuk, der sich auf Diolefinen aufbaut, wird immer teurer sein als ein Produkt, das in der Hauptsache auf Monoolefinen aufgebaut ist. Die Zukunft wird andere Elastomere bringen; sie kann sogar neue Elastomere bringen, von deren Aufbau wir heute noch nichts wissen. Entscheidend für die Zukunft ist

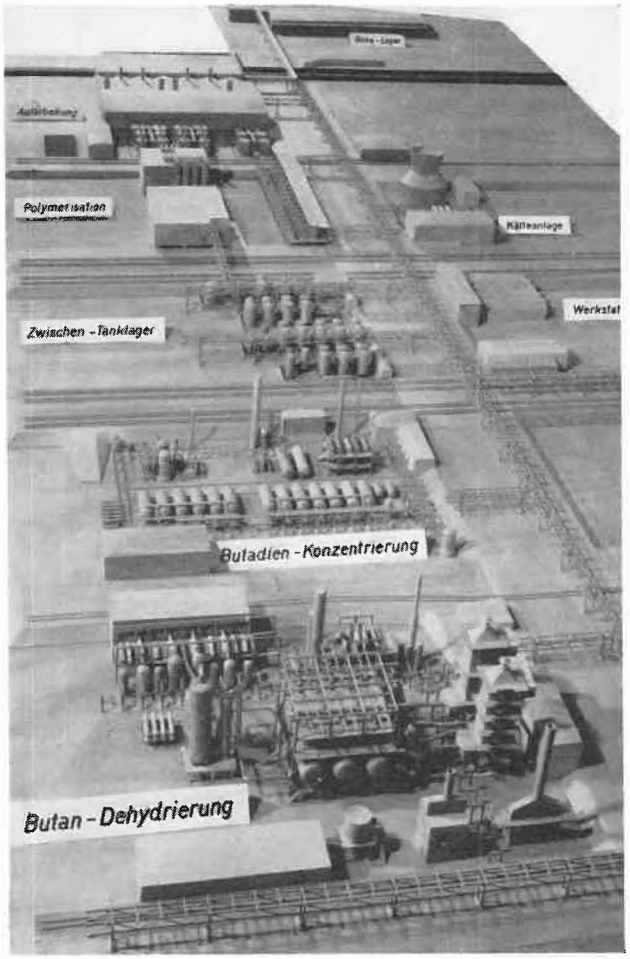


Abb. 11. Modell der Bunaanlage

die Frage, ob man zur Herstellung von Elastomeren den Vulkanisationsprozeß noch benötigt. Wenn ja, dann sind Diolefine immer interessant. Butadien kann aber auch für andere chemische Reaktionen eine Zukunft haben, es dürfte für lange Zeit das billigste technische Diolefin darstellen. Auch eine Polymerisationsanlage, wie sie für die neue Bunasynthese gebaut wird, kann für andere Zwecke eingesetzt werden, denn sie ist vielseitig anwendbar.

Die geschilderten Arbeiten über die neue Kautschuksyntheseanlage bei der Bunawerke Hüls GmbH sind zwar größtenteils nicht mehr originell; sie beinhalten aber eine systematische Überarbeitung eines Gebietes der chemischen Technik, das infolge seines aktuellen Charakters reizvoll ist. Es wurde festgestellt, daß eine Übertragung von Verfahren, die in den Vereinigten Staaten angewendet werden, nicht einfach durch Übersetzen ins deutsche oder ins metrische System geschehen kann, sondern daß die verschiedenen wirtschaftlichen Verhältnisse in den Vereinigten Staaten und Westeuropa auch eine verschiedene Gestaltung der Verfahren mit sich bringen.

Zur Durchführung dieser Arbeiten standen ein Stab ausgezeichneter und treuer Mitarbeiter bei den Chemischen Werken Hüls und die Erfahrungen der früheren IG-Farbenindustrie AG und deren Nachfolgewerke Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Farbenfabrik Bayer und Farbwerke Hoechst, die auch an der Bunawerke Hüls GmbH beteiligt sind, zur Verfügung.

Mit dem Bau der neuen Anlage zur Erzeugung von Synthesekautschuk schaltet sich die deutsche Chemie wieder in die großtechnische Erzeugung eines Produktes auf modernster Basis ein, für das die Pionierarbeit von der deutschen Chemie bei der ehemaligen IG-Farbenindustrie AG geleistet wurde. Diese Pionierleistungen sind einmal die Erkenntnis, daß man einen Synthesekautschuk aus dem leichter als Isopren zugänglichen Butadien aufbauen kann, und zweitens die Entwicklung des Emulsionspolymerisationsverfahrens, das gestattet, in eleganter Weise die Abführung der Polymerisationswärme und die sonstige Steuerung des komplizierten Polymerisationsprozesses zu beherrschen. Die letzte Entwicklung des Emulsionspolymerisationsverfahrens ist die bei tiefer Temperatur durchgeführte Redoxpolymerisation, die zu einem Kautschuk von guter Verarbeitbarkeit und hoher Qualität führt. Die Anfänge dieses Verfahrens stammen ebenfalls aus den Laboratorien der früheren IG-Farbenindustrie AG. Die durch diese Pionierleistungen bestehende Vorrangstellung der deutschen technischen Chemie wurde durch den Krieg und dessen Folgeerscheinungen unterbrochen.

Nach dem jetzigen Stande der Montage der Anlagen ist zu erwarten, daß die neue Anlage im Sommer 1958 ihre Produktion aufnimmt.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Einfache und empfindliche Vorrichtung zur Leckprüfung von Vakuumapparaturen

Im Zusammenhang mit Massenspektrometrie und andern Hochvakuumarbeiten ist die Prüfung jedes einzelnen bearbeiteten Metallteiles auf «Dichtigkeit» eine immer wiederkehrende Operation.

Unter den im Handel befindlichen Geräten ist der kostspielige Helium-Leak-Detektor[1] das empfindlichste Instrument. Bei diesem wird das Prüfstück am Vakuumsystem angeschlossen und von außen mit Helium bepinselt. Eingedrungenes Gas gelangt nach der Diffusionspumpe durch ein Ventil in ein Massenspektrometer von kleinem Radius, das auf Masse 4 fest eingestellt ist und noch einen Teil Helium in $3 \cdot 10^5$ Teilen Luft nachzuweisen vermag. Das Ausgangssignal des Ionenauffängers moduliert z.B. einen Tongenerator, wodurch die Tonhöhe ein Maß für die registrierte He-Menge und damit nach geeigneter Eichung der Lochgröße liefert. Es können noch Löcher von 10^{-9} cm³ (NB)/sec gefunden werden. Eine Übersicht verschiedener einfacherer, aber weniger empfindlicher Lochsuchgeräte haben R. Loevinger und A. Guthrie[2] gegeben.

H. Nelson[3] verwendet ein hochevakuiertes Ionisationsmanometer (IM) mit Glühkathode, das durch eine auf Rotglut befindliche Pd-Membran vom Vakuumsystem mit dem Prüfling abgetrennt ist. Dadurch wird die hohe Empfindlichkeit der Druckanzeige dieses Instruments, ähnlich wie beim He-Detektor, selektiv auf

[1] A.O. Nier, C.M. Stevens, J.A. Hustrulid und T.A. Abbott, *J. Appl. Physics 18* (1947) 30. H.A. Thomas, T.W. Williams und J.A. Hipple, *Rev. Sci. Instr. 17* (1946) 368. – Firmen, die He-Leak-Detektoren herstellen: *General Electric Company, Schenectedy; Westinghouse Company; Consolidated Engineering Corporation, Pasadena; Atlas-Werke, Bremen,* und weitere.

[2] In A. Guthrie und R.K. Wakerling, Vacuum Equipment and Techniques, *Nat. Nucl. Energy Ser. I. 1* (1949) S. 190–242.

[3] H. Nelson, *Rev. Sci. Instr. 16* (1945) 273.

das Prüfgas Wasserstoff wirksam. Mit konventionellen Hilfsmitteln ist eine Druckänderung von Bruchteilen von 10^{-7} mm Hg noch sicher festzustellen, so daß Lecke gefunden werden können, die etwa $10^{-7} \cdot S$ cm³ (NB)/sec betragen (S Pumpgeschwindigkeit am Ort der Druckanzeige in l/sec).

Wir haben seit einiger Zeit mit gutem Erfolg eine Lecksucheinrichtung in Betrieb, bei der die Pd-Membran von NELSON mit wesentlichen Vorteilen durch eine Kühlfalle in flüssigem Wasserstoff ersetzt wird.

Eine ALPERT-Kühlfalle[4] in flüssigem Wasserstoff setzt den Gleichgewichtspartialdruck von Luft auf $< 10^{-10}$ mm Hg (N_2) herunter, ist aber für Wasserstoff völlig durchlässig. Bläst man nach Abb. 1 das IM[5] über einen Hahn H_2 und die Kühlfalle F an die bezeichnete Stelle des Vakuumsystems an, so ergibt sich mit geschlossenem H_3 und offenem H_1 und H_2 nach Ausgasen in kurzer Zeit ein Druck von etwa 10^{-7} mm Hg. Öffnet man darauf H_3 und schließt das Probestück P an, so bleibt dieser kleine Druck bei M_1 bestehen, obwohl M_2 bis 0,01 mm Hg anzeigen kann. Das Prüfstück wird nun mit H_2-Gas aus einer feinen Düse bepinselt, währenddem der Ausschlag des IM zu beobachten ist. Höchste Meßempfindlichkeit für kleinste Löcher ist bei geschlossenem H_1 zu erreichen. Die Ansprechverzögerung beträgt nur wenige Sekunden.

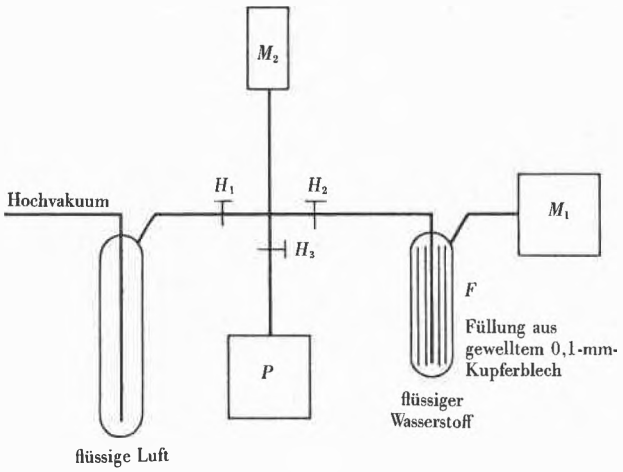


Abb. 1. Meßeinrichtung zum Lecksuchen. H_1, H_2, H_3 Glashähne; M_1 Ionisationsmanometer; M_2 Ionisationsmanometer nach PENNING; F Kühlfalle, mit gerippeltem Kupferblech gefüllt, nach ALPERT, in flüssigem Wasserstoff; P Prüfstück

[4] D. ALPERT, *Rev. Sci. Instr. 24* (1953) 1004; *Science 122* (1955) 729.

[5] Zum Teil wurde die RCA 1949 benutzt mit selbstgebauter Elektronik, die folgende Teile enthielt: Ridenour-Lampson-Emissionsstabilisierung; Elektrometerröhre 5886 zur Messung des Ionenstroms mit variablen Gitterableitwiderständen von 10^7 bis 10^{11} Ω (Victoreen); Relaiskreis, der Kathodenheizung bei Vollausschlag des Instruments ausschaltet; zum Teil das Instrument PW 7902 von Philips, das zwei Penning-Manometer anzuschließen gestattet mit Meßbereichen 10^{-2} bis 10^{-5} mm Hg und 10^{-4} bis 10^{-8} mm Hg.

Die Empfindlichkeit der Einrichtung kann aus den folgenden Meßwerten ermittelt werden: Die kleinste beobachtbare Druckänderung, die bei $2 \cdot 10^{-7}$ mm Hg bei M_1 noch 5 mal über den mittleren statistischen Schwankungen liegt, beträgt $5 \cdot 10^{-8}$ mm Hg. Bei einem Außendruck bei M_2 von 10^{-2} mm Hg ergibt sich daraus eine selektive Anzeigeempfindlichkeit für H_2 von 1 Teil in $2 \cdot 10^5$ Teilen Luft. Dies entspricht beinahe derjenigen für He des CEC-Leckdetektors.

Lecke, die beim H_2-Bepinseln einen Druckausschlag von $5 \cdot 10^{-8}$ mm Hg ergeben, entsprechen $5 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}1$ Torr l/sec $= 6 \cdot 10^{-9}$ cm³ (NB)/sec, wenn die Pumpgeschwindigkeit unseres Systems bei P 0,1 l/sec bei 10^{-4} mm Hg beträgt.

Dank der Kühlfalle in flüssigem Wasserstoff ist das Ionisationsmanometer also in der Lage, eine nur etwa sechsmal kleinere Leck-Anzeigeempfindlichkeit zu bieten als die He-Leckdetektoren. Dies genügt für die meisten Anforderungen.

Gleichzeitig verschwinden auch die Nachteile der Nelson-Röhre mit heißer Pd-Membran, die oft erratisches Verhalten zeigt:

1. Durch Krackung von Öldampf an der 800° heißen Membran entsteht ein H_2-Partialdruck von einigen μ Hg. Man muß den dadurch bewirkten Anteil des Ionisationsstromes bei der Messung wegkompensieren; jedoch bleibt er zeitlich wenig konstant. Deshalb ist man gezwungen, in einem relativ unempfindlichen Druckmeßbereich zu arbeiten.
2. Im Laufe der Zeit vermag sich in der Röhre ein auch durch Getterung nicht entfernbarer Gasrest zu bilden, der die Anzeige verschlechtert.
3. Die NELSON-Röhre RCA 1945 zeigt einen großen Photoeffekt durch die Emission der glühenden Flächen und weist nach einiger Betriebszeit interne Isolationsfehler durch verdampftes Pd auf, Effekte, die wiederum auf die Empfindlichkeit ungünstig wirken oder die Messung überhaupt verunmöglichen.

Bei der Anwendung der Kühlfalle in flüssigem Wasserstoff fallen diese Nachteile weg. Dafür muß darauf geachtet werden, daß diese etwa 1 m vertikalen Abstand vom Prüfstück hat, damit der verdampfende Wasserstoff am Prüfort einen möglichst geringen Partialdruck erzeugt. Dieser setzt unter Umständen die Lochanzeigeempfindlichkeit herab. Statt H_2 kann auch He als Probegas und eventuell flüssiges He als Kühlbad verwendet werden. Beide Änderungen bieten jedoch keine Vorteile. Das Ionisationsmanometer ist für He wegen der fast doppelt so hohen Ionisationsspannung im Vergleich zu H_2 nur halb so empfindlich. Die Selektivität ist nicht größer.

Herrn Professor K. CLUSIUS danke ich bestens für die Überlassung von flüssigem Wasserstoff. Die verwendeten Geräte wurden aus einer Subvention zum Bau von Massenspektrometern der Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes gebaut bzw. angeschafft.

ERNST SCHUMACHER
Chemisches Institut der Universität Zürich

Eingegangen am 18. Juli 1958

Informations Informationen Notizie

Die *Eidgenössische Technische Hochschule* hat am Schluß des Studienjahres 1957/58 folgende bis Ende Mai 1960 abzuliefernde *Preisaufgaben* gestellt. Abteilung für *Chemie:* Beiträge zur Konstitutionsaufklärung eines Naturstoffes. Abteilung für *Pharmazie:* Die Methoden der Bestimmung von Morphin und der wichtigsten Nebenalkaloide in Opium verschiedener Herkunft sind unter Anwendung der Chromatographie und Elektrophorese kritisch zu überprüfen.

Second International Conference on Atomic Energy. Die Vorbereitungen für die zweite Atomenergiekonferenz, die vom 1. bis 13. September 1958 in Genf stattfindet, sind in vollem Gange. Über 2200 Arbeiten aus 41 Ländern wurden eingereicht, das sind mehr als doppelt soviel wie bei der ersten Konferenz im Jahre 1955. Parallel mit der Konferenz wird wieder eine Ausstellung stattfinden.

V. Welt-Erdölkongreß. Am V. Welt-Erdölkongreß in New York (vgl. *Chimia 12* [1958] 32) werden etwa 6000 Fachleute aus 47 Staaten teilnehmen. Es werden etwa 250 Referate in folgenden zehn Sektionen diskutiert werden: I Geologie und Geophysik, II Bohren und Produzieren, III Aufarbeitungs- und Veredelungsverfahren, IV Chemikalien aus Erdöl und Erdgas, V Chemische Zusammensetzung, Prüfmethoden, VI Anwendung der Erdölprodukte, VII Ingenieurwesen, Ausrüstung und Material, VIII Transport und Verteilung, IX Betriebsforschung, Statistik und Personalausbildung, X Symposium über die Beziehungen der Atomenergie zur Erdölindustrie. Gleichzeitig mit dem Kongreß wird eine Petroleumausstellung stattfinden. Daneben ist ein umfangreiches Programm an technischen Exkursionen in Vorbereitung. Auskünfte erteilt das Schweizerische Nationalkomitee für den V. Welt-Erdölkongreß, c/o EMPA, Leonhardstraße 27, Zürich.

Internationale Fachmesse der Industrie-Kunststoffe 1959. Die dritte Fachmesse «Kunststoffe 1959» wird vom 17. bis 25. Oktober 1959 in Düsseldorf stattfinden. Der internationale Charakter wird noch ausgeprägter sein als bei den vorhergegangenen Veranstaltungen. Die Durchführung liegt in den Händen der Nowea, Ehrenhof 4, Düsseldorf.

Interkama 1960. Der Termin für die zweite Interkama – Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik – in Düsseldorf wurde auf den 19. bis 26. Oktober 1960 festgelegt. Adresse: Nowea, Ehrenhof 4, Düsseldorf.

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

Das schweizerische Reaktorzentrum

Am 21. Juni 1958 fand in Baden und Würenlingen unter dem Vorsitz von Dr. MAX LÜTHI die Sommertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes statt. Das Thema der Veranstaltung lautete: Das schweizerische Reaktorzentrum.

Dr. R. SONTHEIM, Direktor der Reaktor AG, begrüßte die rund 200 im Kursaal Baden erschienenen Teilnehmer. Heute sind etwa 170 schweizerische Unternehmen aus Industrie, Elektrizitätswirtschaft, Bank- und Versicherungswesen mit 18 Millionen Franken, dazu die Eidgenossenschaft mit 15 Millionen Franken, an diesem gemeinsamen Werk beteiligt, das sich die Erforschung der wissenschaftlichen und technischen Grundlagen zur Nutzbarmachung der Kernenergie zum Ziele gesetzt hat. Denken und Rechnen, Experimentieren und Prüfen, Bestrahlen, Schulen und Ausbilden, so umschrieb er die vier Hauptaufgaben, zu deren Bewältigung bald zwei Reaktoren zur Verfügung stehen werden. Rund 6 Millionen Franken jährlich benötigt das Unternehmen hierzu und, was noch wichtiger ist, das unbedingte Vertrauen des ganzen Schweizervolkes.

Anschließend orientierten fünf junge Mitarbeiter in Kurzvorträgen über die wichtigsten sich dem Unternehmen stellenden technischen und wissenschaftlichen Probleme.

Dr. H. ALBERS sprach über «Allgemeine Aspekte des Reaktorbaus». Es handelt sich bei den technischen Schwierigkeiten, die es hierbei zu überwinden gilt, vor allem um die Probleme der Steuerung. d. h. der richtigen Wahl von Zellenform und des richtigen Einsatzes der absorbierenden Materialien, des Abtransportes der freiwerdenden Wärme, der Moderation, d. h. der Bremsung der Neutronen durch Substanzen mit leichten Kernen, der Abschirmung vor der γ-Strahlung, der Konstruktionsbesonderheiten, wie sie sich infolge der durch Strahlung bedingten Unzugänglichkeit vieler Apparate ergeben, und endlich der Materialfragen, wie sie durch die schädigende Wirkung der Strahlung aufgeworfen werden. Die Bearbeitung dieser Probleme wird dabei im «Swimming Pool»-Reaktor mehr im Sinne einer Grundlagenforschung, im Schwerwasserreaktor mehr technologisch, d. h. im Hinblick auf künftige Energieverwertung, betrieben werden.

Anschließend behandelte Dr. P. GRAF das Thema «Chemische Probleme beim Betrieb von Kernreaktoren», wie sie sich insbesondere bei der Reinhaltung von Moderatoren und Reflektoren stellen. Einerseits geht es darum, die durch Strahlungszersetzung, Korrosionsprodukte und andere Einflüsse hervorgerufenen Verunreinigungen des Moderatorwassers mit Hilfe von Ionenaustauschern zu entfernen, andererseits die durch die Strahlung bewirkten, auf Gitterstörungen beruhenden, veränderten Eigenschaften des Reflektorengraphites durch geeignete Mittel wieder rückgängig zu machen.

Im dritten Referat befaßte sich Dipl.-Ing. A. F. STEINEGGER mit der «Metallurgie der Spaltstoffelemente». Hier gilt es, die als Folge der Erhitzung mögliche Phasenumwandlung und Volumenveränderung des Urans durch geeignete Legierung und thermische Vorbehandlung zu verhindern. Ferner müssen die durch Strahlungswirkung entstehenden Änderungen in den physikalischen Eigenschaften geprüft werden. Schließlich gilt es, die Angreifbarkeit des chemisch ziemlich unbeständigen Urans durch metallische Schutzhüllen, durch Verwendung in Verbindungsform oder durch Dispergieren als Pulver in andern Metallpulvern zu umgehen.

Dann orientierte Dr. P. BAERTSCHI über «Chemische Spaltstoffaufbereitung», die wegen der Vergiftung des Spaltstoffes durch neutronenabsorbierende Spaltprodukte, durch gestörten metallurgischen Zustand und durch Plutoniumisotope notwendig wird. Die Uranstäbe werden dabei nach einer Betriebsdauer von einem bis zwei Jahren durch einen Reinigungsprozeß, z. B. durch den sogenannten Purex-Prozeß, von Plutonium und von Spaltprodukten befreit. Der Prozeß muß ökonomisch gestaltet werden, d. h. das gereinigte Uran darf

unter Berücksichtigung der Aufarbeitungskosten und des Plutoniumertrages nicht teurer zu stehen kommen als bei Neuanschaffung.

Abschließend referierte Dr. P. TEMPUS über «Neuere Entwicklungen in der Produktion von Radioisotopen». Die Herstellung von Isotopen durch Neutronenbeschuß wird mit der Inbetriebnahme des Schwerwasserreaktors im größeren Ausmaße möglich sein. Die Neutronen, insbesondere die im Reflektor vorhandenen thermischen (langsamen) Neutronen, eignen sich ganz besonders, da sie keine Ladung besitzen und zudem in großer Menge zur Verfügung stehen. Hauptaufgaben werden die Aktivierung eines Elementes oder seiner Verbindung, die Gewinnung eines reinen Isotopes mit beigemischtem inaktivem Material und die Herstellung von trägerarmen radioaktiven Isotopen sein. Ein weiteres Problem bietet die Isotopengewinnung direkt aus den Spaltprodukten.

Im Anschluß an die Kurzvorträge wurde den Anwesenden ein aufschlußreicher Film über das französische Atomzentrum in Marcoule (Südfrankreich) vorgeführt.

Nach einem gemeinsamen Mittagessen erfolgte als zweiter Teil der Tagung die Besichtigung der Reaktoranlagen in Würenlingen.

Auf einer stillen Waldwiese am Aarestrand ist heute eine mächtige Anlage im Werden. Neben den neu entstehenden Gebäuden sehen sich die schon fertiggestellten, Reaktorgebäude, Laboratorium und Pförtnerhaus umfassenden Bauten des im Mai 1957 in Betrieb genommenen «Swimming Pool»-Reaktors recht bescheiden aus. Bekanntlich verwendet dieser, auf den Namen «Saphir» getaufte, von den USA erworbene und von einer Leistung von 10 kW für eine solche von über 1000 kW umgebaute Reaktor als Brennstoff angereichertes Uran und als Moderator und Kühlmittel gewöhnliches Wasser. Demgegenüber wird der Schwerwasserreaktor, der den Namen «Diorit» tragen wird, als Brennstoff etwa 6 Tonnen natürliches Uran in Form von 243 Stäben benötigen, die in das als Moderator und Kühlmittel dienende schwere Wasser (9,6 Tonnen) der Reinheit 99,78 % eintauchen. Dieser eigentliche, sich in einem Aluminiumtank befindende Reaktorkern wird ringsum durch einen mächtigen Graphitreflektor, einen Gußeisenzylinder und einen barythaltigen Schwerbetonmantel von fast 2,5 m Dicke gegen die Umwelt abgeschirmt. Ein automatisches Steuerungssystem mit Hilfe von eintauchenden Cadmiumstäben, eine Wärmeaustauschanlage sowie zahlreiche horizontale und vertikale Versuchskanäle komplizieren diesen im Prinzip sehr einfachen Reaktor außerordentlich. Das ihn aufnehmende Reaktorgebäude hat wegen der erforderlichen Krananlage und der notwendigen strahlungssicheren Kanäle und Lagerräume die Dimensionen einer kleineren Fabrik. Der «Diorit» wird gegenüber dem «Saphir» eine etwa 10mal größere Leistung (etwa 12000 kW) und einen etwa 10mal größeren Neutronenfluß (etwa 10^{13}/cm² sec) aufweisen. Außer diesem zentralen Reaktorgebäude befinden sich im wesentlichen noch ein Laboratorium mit Forschungswerkstatt, verschiedene unterirdische Gänge, eine Kraft- und Wärmezentrale und eine Pumpanlage im Bau. Projektiert sind ferner ein Hot- und Isotopenlabor, ein Labor zur Aufnahme der sogenannten kritischen Anordnung und ein Bürogebäude.

Die Inbetriebnahme des «Diorit» ist für die zweite Hälfte 1959 vorgesehen und wird ohne Zweifel als ein bedeutsames Ereignis in die Geschichte schweizerischen Schaffens eingehen.

P. Ochsenbein

Neue Mitglieder

Kutschera Heinz, dipl. Chem., Apfelbergweg 7, St. Gallen
Rodmann Ernst, Dr. iur., Chemiker, Volkmarstraße 6, Zürich 6
Schellenberg Christian, dipl. Chem., Steinebrunn TG
Steiner Armin, dipl. Chem., Bruggwaldstraße 18 a, St. Gallen

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

Symposium über makromolekare Stoffe

10. und 11. Oktober 1958, in der *Eidgenössischen Technischen Hochschule* in Zürich, Chemiegebäude (Hörsaal D 45)

Vortragsprogramm

1. Teil: **Physikalische Chemie der makromolekularen Stoffe**

Einleitende Worte: Prof. Dr. W. KUHN (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel)

1. Dr. V. S. FRANK (Dewey and Almy Chemical Co., Cambridge/Mass.), *Mechanism of Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*
2. Prof. Dr. F. PATAT (Technische Hochschule München), *Komplexpolymerisation*
3. Prof. Dr. J. W. BREITENBACH (Universität Wien), *Zur Kenntnis der thermischen Polymerisationsanregung*
4. Prof. Dr. E. JENCKEL (Technische Hochschule Aachen), *Zur Kristallisation der Hochpolymeren*
5. Prof. Dr. R. CERF (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg), *Sur les propriétés viscoélastiques des solutions de macromolécules en chaînes*
6. Dr. S. OLIVÉ und Dr. GISELA HENRICI-OLIVÉ (Monsanto Research S.A., Zürich), *Kinetische Messungen zum Trommsdorff-Effekt in Polystyrol*
7. Dr. K. FREY (Ciba Aktiengesellschaft, Basel), *Mechanische Eigenschaften glasfaserverstärkter Kunststoffe*
8. Dr. P. PIGANIOL (Manufactures de Saint-Gobain, Paris), *Die Theorie der Copolymerisation*
9. Prof. Dr. F. HELD und H. BRÜHWILER (ETH Zürich), *Eine einfache Apparatur zur Bestrahlung organischer Stoffe mit Elektronen und Einwirkung (Polymerisation) mittelschneller Elektronen auf flüssige Kohlenwasserstoffe*
10. Dr. K. ALTGELT (Universität Mainz), *Ergebnisse von Streulichtmessungen an Lösungen von Naturkautschuk*
11. Dr. HCH. WENNING (Chemische Werke Hüls, Marl/Recklinghausen), *Zur Kolloidchemie der Perlpolymerisation*
12. Dr. ELEONORE LUTZ (ETH Zürich), *Beitrag zur Kenntnis der Perlpolymerisation von Methacrylaten*
13. Dr. H. LÜSSI (ETH Zürich), *Über Vernetzungsvorgänge bei der Polymerisation aromatischer Vinylester*
14. Prof. Dr. W. KUHN (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), *Quantitatives über die Verwandlung von chemischer in mechanische Energie durch hochpolymere kontraktile Systeme*

2. Teil: **Chemie und Technologie der Kunststoffe**

Einleitende Worte: Prof. Dr. H. Hopff (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich)

1. Prof. Dr. Dr. h.c. F. A. Henglein (Technische Hochschule Karlsruhe), *Über polymere Terephtalsäureanhydride*
2. Prof. Dr. H. W. Kohlschütter (Technische Hochschule Darmstadt), *Hochmolekulare Silico-Phosphorverbindungen und deren Beziehungen zu Oberflächenverbindungen an Silicagel*
3. Prof. Dr. W. Kern und Dr. H. Wirth (Universität Mainz), *Über substituierte Oligophenylene*
4. Prof. Dr. K. Hamann und Dr. W. Funke (Technische Hochschule Stuttgart), *Über den Aufbau gehärteter Polyesterharze*
5. Prof. Dr. H. Batzer (Ciba Aktiengesellschaft, Basel), *Diels-Alder-Reaktion an ungesättigten Polyestern*
6. Dr. M. Lidarik (Forschungsinstitut für synthetische Harze und Lacke, Pardubice/Tschechoslowakei), *Beitrag zum Problem der Herstellung von hochmolekularen Epoxydharzen. Über den Mechanismus der Reaktion von 2,2-bis-p-Hydroxyphenylpropan-bis-Glycidäther mit 2,2-bis-p-Hydroxyphenylpropan*
7. Prof. Dr. H. Kämmerer (Universität Mainz), *Über eine zyklische Verbindung, die bei der Schmelzkondensation von 2,6-Dihydroxymethylphenol anfällt*
8. Dr. G. Widmer (Ciba Aktiengesellschaft, Basel), *Über die Sauerstoffaufnahme lufttrocknender Lackfilme*
9. Dr. E. Dumont (Battelle Memorial Institute, Frankfurt am Main), *Semi-anorganische Polymere*
10. PD Dr. R. C. Schulz (Universität Mainz), *Neue Reaktionen der Polyacroleine*
11. Dr. W. Fisch (Ciba Aktiengesellschaft, Basel), *Chemischer Aufbau von gehärteten Epoxyharzen*
12. Dr. Th. Conrad (ETH Zürich), *Über Vinyllactame*
13. G. S. D'Alelio und Dr. C. Brühschweiler (University of Notre Dame, Indiana USA), *Die Polymerisation von Divinylbenzol mit heterogenen Katalysatoren*
14. Dr. K. Mienes (Bad Godesberg), *Fortgeschrittene Kunststoff-Technik*

3. Teil: **Makromolekulare Naturstoffe**

Einleitende Worte: Prof. Dr. R. Signer (Institut für organische Chemie der Universität Bern)

1. Prof. Dr. Ch. Sadron (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg), *Recherches sur les caractères des particules d'acide desoxyribonucléique en solution étendue*
2. Prof. Dr. H. Rath (Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie, Reutlingen), *Über die chemische Modifizierung von Protein- und Cellulosefasern*
3. Dr. E. F. Lüscher (Universität Bern), *Beziehungen zwischen Struktur und biologischer Wirkung bei Blutgerinnungsfaktoren*
4. PD Dr. H. Isliker (Universität Bern), *Dissoziationsgleichgewichte bei Makroglobulinen*
5. Dr. W. Ritschard (European Research Associates S.A., Bruxelles). *Papierchromatographische Studien bei der Polymerisation von Benzyl-L-glutaminsäure-N-carboxyanhydrid*

Den provisorisch angemeldeten Teilnehmern sowie den Mitgliedern des SChV wird eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte zugestellt. Weitere Interessenten wenden sich an die Geschäftsstelle des SChV, Seefeldstraße 8, Zürich 8. Anmeldeschluß: 1. September 1958. Den angemeldeten Teilnehmern wird Ende September das Tagungsheft mit dem detaillierten Programm und den Autoreferaten der Vorträge zugesandt.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 24. April 1958

H. Schmid (Universität Zürich), *Reaktionen von Allylverbindungen*

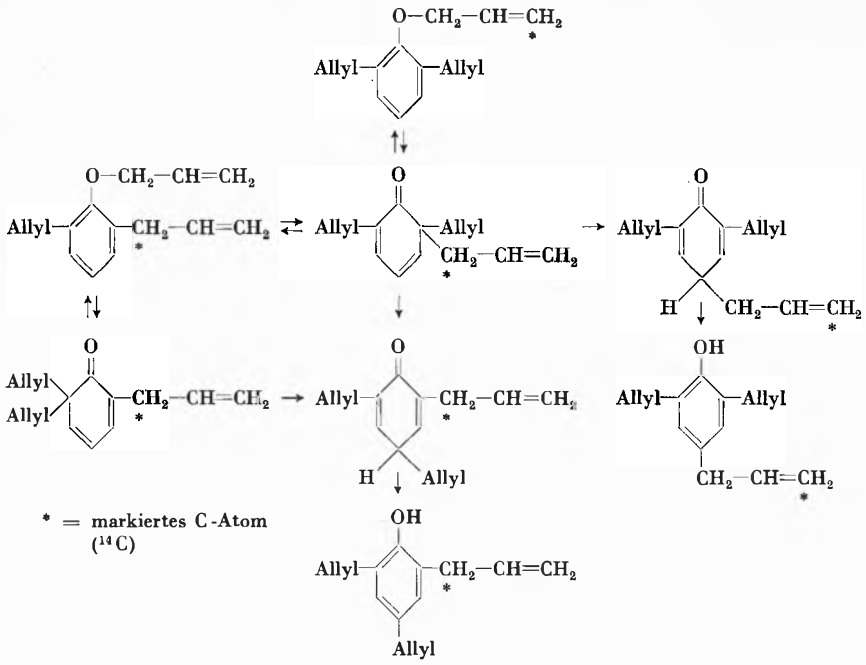
Substituierte Allylbromide (I) liefern beim Umsatz mit nukleophilen Partikeln in bimolekularer Reaktion entweder die normalen Substitutionsprodukte oder aber umgelagerte Verbindungen. Der bestimmende Faktor ist dabei die Größe der Substituenten R_1 und R_2.

$$R_2{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{C}}H{-}Br \qquad \text{I}$$

Beim unsubstituierten Allylbromid kann man neben normalen Produkten in gewissen Fällen (z. B. bei der Reaktion mit sekundären Aminen) Umlagerungsprodukte erhalten. Dieses Resultat läßt sich mit der besonderen Begünstigung des betreffenden Übergangszustandes erklären.

Die Alkylierung von Phenolen führt je nach den Reaktionsbedingungen entweder zum Sauerstoff- oder in überwiegendem Maß zum *ortho*-C-Alkylierungsprodukt. Die Polarität des Lösungsmittels und die Art der Reaktionspartner spielen dabei die entscheidende Rolle. Bei der C-Alkylierung ist nicht das Phenolation die reagierende Partikel, sondern das Ionenpaar Phenolation–Alkalikation. Ionenpaare spielen allgemein bei vielen Solvolysereaktionen eine wichtige Rolle. So beobachtet man bei methylsubstituierten Allylverbindungen meist S_N1'-Solvolysen, die über Ionenpaare oder freie Ionen verlaufen. Gewöhnliche Allylverbindungen verhalten sich dagegen bei Solvolysereaktionen und S_N2'-Reaktionen wie gesättigte Verbindungen. Dieser Unterschied verschwindet bei Umlagerungen vom Typ der Claisen-Umlagerung.

Die *ortho*-Claisen-Umlagerung von Arylallyläthern erfolgt unter Inversion, d. h. dasjenige C-Atom, das im Äther mit dem Sauerstoff verbunden war, findet sich nach der Umlagerung in der γ-Stellung des C-Allylrests. Diese Umlagerung konnte durch Verwendung von mit ^{14}C markierten Verbindungen bewiesen werden. Kreuzreaktionen, zu denen ein markierter und ein ähnlich gebauter, nicht markierter Arylallyläther verwendet wurden, zeigten, daß die *ortho*-Umlagerung intramolekular verläuft. Sie wird durch die Natur von *para*-Substituenten und durch das Lösungsmittel nicht beeinflußt. Auch bei der *para*-Claisen-Umlagerung wurde der intramolekulare Reaktionsverlauf bewiesen. Auf Grund der Ergebnisse läßt sich in etwas vereinfachter Form folgendes Reaktionsschema aufstellen:



Die *para*-Umlagerung kommt, wie aus dem Schema ersichtlich, durch nochmalige Umlagerung des primär in die *ortho*-Stellung wandernden Allylrestes zustande. Der Nachweis des Dienon-Zwischenprodukts ist durch Abfangen mit Maleinsäureanhydrid möglich. Diese Reaktion kann auch präparativ ausgenützt werden.

Wenn in der *para*-Stellung der Wasserstoff durch einen Substituenten ersetzt ist, so wird die ganze Reaktion reversibel, weil dann die Wanderung des *para*-Wasserstoffs als letzte Reaktionsstufe nicht mehr erfolgen kann. Das Reaktionsprodukt ist in diesem Fall chemisch identisch mit dem Ausgangsprodukt.

Eine abnorme Reaktion zeigt der am γ-C des Allylrests markierte 2,4,6-Trimethylphenylallyläther beim Erhitzen in Diäthylanilin. Man stellt eine Verteilung der Radioaktivität auf das α- und γ-C-Atom des Allylrests fest. Offenbar kommt diese Verteilung durch eine *o,o'*-Umlagerung zustande. Radikalmechanismen konnten bisher in diesem Zusammenhang nicht nachgewiesen werden.

Roswitha Wirz

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Medizin und Chemie, Band V. Abhandlungen aus den medizinisch-chemischen Forschungslaboratorien der Farbwerke Bayer AG. 535 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1956. Gebunden DM 30.–. – In den Jahren 1933 bis 1942 wurden von der Pharmazeutischen Abteilung «Bayer» der früheren I.G.-Farbenindustrie vier Bände herausgebracht, welche über die wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Arzneimittelforschung Auskunft gaben. Mit dem vorliegenden V. Band nehmen die Farbenfabriken Bayer AG und die Farbwerke Hoechst AG diese Publikationen in verdienstvoller Weise wieder auf. Der vorliegende Band *Medizin und Chemie* ist dem Leiter der Pharmazeutischen Abteilung der Bayer AG, Direktor Dr. ANTON MERTENS, zur Feier des 60. Geburtstages gewidmet. – Prof. Dr. F. MIETZSCH schildert einleitend in einem Übersichtsreferat die Nachkriegsforschung der Farbenfabriken Bayer auf pharmazeutischem Gebiete. Anschließend werden von namhaften Forschern, worunter der Nobelpreisträger Professor DOMAGK zu nennen ist, in ausführlicher Weise die Chemotherapie der bakteriellen Infektionen, speziell auch der Tropeninfektion, behandelt. Dann folgen die Gebiete Pharmakologie, Vitaminforschung, Krebsforschung, Veterinärmedizin und Schädlingsbekämpfung. Vom Standpunkt der galenischen Pharmazie aus ist die Herstellung von Antibiotika-Depotpräparaten und die Verwendung von Hilfsstoffen besonders zu erwähnen. Es ist sehr zu begrüßen, daß sich die erwähnten Firmen dazu entschließen konnten, ihre Forschungsergebnisse in derart verständlicher Form bekanntzugeben. Ärzten und Naturwissenschaftern, die sich mit Arzneimittelforschung befassen, kann das Studium dieses Buches bestens empfohlen werden. *A. Bürgin*

Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique. Publié sous la direction de J. A. GAUTHIER, 5e série. 162 pages. Masson & Cie, Paris 1957. Broché 2500 fr.fr. – Ce volume constitue la 5e série d'une collection dont le but est de présenter chaque année les progrès les plus marquants réalisés en chimie générale et, plus spécialement, de faire le point des connaissances acquises dans l'analyse des composés organiques et biologiques, des denrées alimentaires et des médicaments. Le présent ouvrage comporte six chapitres traitant des sujets les plus divers. Le chimiste analyste lira avec beaucoup d'intérêt l'article de G. CHARLOT relatif à la coulométrie ainsi que celui de J. E. DUBOIS présentant les méthodes modernes de volumétrie électrochimique dénommées polarovoltrie et polarammétrie. Dans un autre chapitre, R. POTTIER prend la défense des méthodes analytiques basées sur des réactions non stœchiométriques et montre à l'aide d'exemples que ces techniques peuvent néanmoins conduire à des résultats exacts. Le chimiste alimentaire trouvera d'utiles renseignements dans les trois chapitres se rapportant à son domaine d'activité. L'analyse des corps gras, dont les résultats sont souvent difficiles à interpréter, est commentée de facon attrayante par E. ANDRÉ. La recherche biologique des antiseptiques dans les vins est décrite avec concision par P. DARMON. Enfin une étude très documentée de P. DUPAIGNE est consacrée à l'analyse des jus de fruits. Cette collection rencontrera probablement auprès des spécialistes l'accueil favorable qu'elle mérite. *R. Brochon*

Kesselspeisewasser: Technologie / Betriebsanalyse. Von R. FREIER. VII + 194 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1958. Gebunden DM 38.–. – Das Bestreben, das vielschichtige und in der modernen Dampftechnik zu hervorragender Bedeutung gelangte Gebiet der Kesselspeisewasseraufbereitung auf dem tieferen Grund naturwissenschaftlicher Erkenntnisse aufzubauen, ist verdienstvoll und führt nach der Absicht des Verfassers zu einer Synthese zwischen Lehrbuch und Arbeitsbuch. Die sehr gut gewählte Darstellung vermeidet die rezeptartige Anhäufung möglichst vieler Details, sondern stellt insbesondere in den beiden ersten Abschnitten, Grundzüge der Wasserchemie und chemische Technologie der Aufbereitung, das Wichtigste in einen umfassenden Rahmen. Die neuesten Ergebnisse von Forschung und apparativer Gestaltung berücksichtigt das weitere Kapitel über Dosiereinrichtungen und spezielle Meßgeräte zur Betriebsüberwachung. In systematischem Aufbau umfaßt sodann der letzte, ausführliche Abschnitt Verfahren zur chemischen Analyse, wobei nur solche Untersuchungsmethoden ausgewählt worden sind, die auf Grund praktischer Erfahrungen im Kesselbetrieb eine Betriebsanalyse garantieren. Es ist bekannt, daß sowohl Methoden als auch Nomenklatur in der Wasserchemie vielfach von den in der klassischen analytischen Chemie gebräuchl chen abweichen. Gerade auch aus diesem Grunde stellt das Buch von FREIER ein ausgezeichnetes Mittel dar, den weniger eingeweihten Fachchemiker dem wichtigen und interessanten Spezialgebiet der Wasserchemie näherzubringen. Es kann in diesem Sinne zu eingehendem Studium empfohlen werden und wird auch jedem in großen Dampfbetrieben Beschäftigten eine wertvolle Zusammenfassung der neuesten Erkenntnisse über Aufbereitung und Kontrolle des Betriebswassers bieten.

K. Freudiger

Dechema-Monographien, Band 29, Nr. 392-410. Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V., Frankfurt am Main. 380 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Geheftet DM 42.15. – Der neue Band der *Dechema-Monographien* enthält die anläßlich der 31. Dechema-Jahrestagung 1956 gehaltenen 19 Vorträge im Wortlaut. Das allgemeine Thema des Vortragszyklus bezog sich auf «Wissenschaftliche Grundlagen für die technische Durchführung chemischer Umsetzungen». Im einleitenden Referat befaßte sich K. WINNACKER (Frankfurt am Main/Höchst) mit den Aufgaben der chemischen Technologie in Forschung, Lehre und Wirtschaft. Als Beitrag von schweizerischer Seite ist der Vortrag von A. GUYER (Zürich) über den «Wasserstoff als Reaktionskomponente bei Druckprozessen» zu erwähnen. Außer der Herstellung des Wasserstoffs werden darin anhand mehrerer Arbeiten aus dem Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH die zahlreichen Möglichkeiten für seine Verwendung bei Reduktionen und Hydrierungen gezeigt. Die meisten der übrigen Beiträge betreffen physikalisch-chemische und verfahrenstechnische Grundlagen für die Ausarbeitung chemischer Verfahren. Alles in allem ergibt sich daraus ein Bild von der Zusammenarbeit zwischen Chemiker, Ingenieur, Physiker und Mathematiker auf den Gebieten der chemischen Technik und des chemischen Apparatewesens. *A. Bieler*

Mineralogische Tabellen. 3. Auflage. Von H. STRUNZ. VIII + 448 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1957. Gebunden DM 34.–. – «In den *Mineralogischen Tabellen* wird der Versuch gemacht, eine Systematik aller Mineralien auf moderner kristallchemischer Grundlage auszuarbeiten, unter Berücksichtigung sowohl der rein chemisch-klassifikatorischen Vorarbeiten durch BERZELIUS, DANA, GROTH und HINTZE seit etwa hundertfünfzig Jahren als auch unter Berücksichtigung der etwa zweitausend Strukturarbeiten, die seit 1912 – als MAX VON LAUE erstmalig die Kristalle mit Röntgenstrahlen untersuchte – bis heute über die Mineralien erschienen sind» (Vorwort). Das Buch gliedert sich in zwei Teile: Einführung in die Kristallchemie (S. 1 bis 76) und Systematik der Mineralien auf kristallchemischer Grundlage (S. 77 bis 348). Die vorliegende dritte Auflage ist zum Teil erweitert (Tabelle der Ionenradien, Formelregister [alphabetisch nach wichtigen Kationen geordnet]) und auf den neuesten Stand gebracht (Literaturzitate über Röntgendaten der Mineralien überall angegeben). Die Systematik basiert auf einer chemischen Gliederung in Elemente, Sulfide, Halogenide, Oxyde – Hydroxyde, Nitrate – Carbonate – Borate, Sulfate (Tellurate, Chromate, Molybdate, Wolframate), Phosphate (Arsenate, Vandate), Silikate, organische Verbindungen. – Das Werk ist für jeden Mineralogen und Kristallographen von größtem Nutzen. *W. Nowacki*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Introduction à l'analyse organique qualitative. Von H. SAUDINGER. XVIII + 188 Seiten. Dunod-Editeur, Paris 1958. Geheftet fFr. 850.–.

Chemische Technologie. 2. Auflage. Von K. WINNACKER und L. KÜCHLER. XXIII + 767 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1958. Gebunden DM 78.–.

Précis de Chimie organique. Von V. GRIGNARD. Herausgegeben von R. GRIGNARD und J. COLONGE. XII + 902 Seiten. Masson & Cie, Paris 1958. Gebunden 8000 fFr.

Lehrbuch der organischen Chemie. Von H. BEYER. XVI + 690 Seiten. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1958. Gebunden DM 22.50.

Advances in Petroleum Chemistry and Refining, Vol. I. Herausgegeben von K. A. KOBE und J. J. MCKETTA jr. XV + 641 Seiten. Interscience Publishers, New York 1958. Gebunden $ 13.50.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Nr. 3: *Sauerstoff*, Lieferung 3: Elementarer Sauerstoff. Herausgegeben vom Gmelin-Institut, Frankfurt am Main. XI + 518 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Geheftet DM 283.–.

Chemie-Lexikon. Neubearbeitete und erweiterte 4. Auflage. Von H. RÖMPP. I. Band: A–K, V + 2507 Seiten; II. Band: L–Z, 2596 Seiten. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1958. Gebunden beide Bände zusammen DM 198.–.

Neuere Ergebnisse aus Chemie und Stoffwechsel der Kohlenhydrate. 8. Kolloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie, 1957, in Mosbach/Baden. IV + 190 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1958. Geheftet DM 29.80.

Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie. Von HEINRICH BILTZ, neu herausgegeben von W. KLEMM und W. FISCHER. X + 213 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1958. Geheftet DM 14.80.

Mechanisms of Inorganic Reactions. Von F. BASOLD und R. G. PEARSON. XIV + 426 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden $ 11.75.

Mises au point de Chimie analytique pure et appliquée et d'analyse Bromatologique. Herausgegeben von J. A. GAUTIER. 172 Seiten. Masson & Cie, Paris 1958. Geheftet 2600 fFr.

Richtlinien für die Aufbereitung von Kesselspeisewasser und Kühlwasser. Herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer. 5. Auflage. 267 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1958. Gebunden DM 46.–.

Was nicht in den Annalen steht. 2., stark erweiterte Ausgabe der *Chemiker-Anekdoten*. Gesammelt und herausgegeben im Auftrage der Gesellschaft Deutscher Chemiker von JOSEF HAUSEN. 116 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1958. Gebunden DM 6.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Juni 1958, verglichen mit Juni 1957, sowie kumulativ für Januar bis Juni 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppe	Juni 1958	Juni 1957	Erstes Halbjahr 1958	Erstes Halbjahr 1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	44 857	41 148	293 125	284 902
b) Chemikalien*	15 872	16 010	95 336	95 324
c) Farbwaren	22 837	26 156	130 501	164 739
d) Fette, Öle usw.**	2 873	3 244	15 562	17 546
Total	86 439	86 558	534 524	562 511

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/h
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Juni 1958, verglichen mit Juni 1957, sowie kumulativ für Januar bis Juni 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Kategorien	Juni 1958	Juni 1957	Erstes Halbjahr 1958	Erstes Halbjahr 1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Maschinen	130 877	126 213	751 496	726 644
Fahrzeuge	7 108	5 359	46 683	36 790
b) Uhren	90 143	103 960	514 667	587 079
Instrumente und Apparate	44 485	43 203	254 490	239 302
c) Chemische Erzeugnisse	86 439	86 558	534 524	562 511
d) Textilien	63 685	69 556	469 065	501 310
e) Erzeugnisse diverser Industrien	103 856	103 777	599 134	606 847
Total	526 593	538 626	3 170 059	3 260 483

Import

Die schweizerische Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat Juni 1958, verglichen mit Juni 1957, sowie kumulativ für Januar bis Juni 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

Warengruppe	Juni 1958	Juni 1957	Erstes Halbjahr 1958	Erstes Halbjahr 1957
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	9 771	8 471	61 548	63 141
b) Chemikalien*	30 635	29 427	172 579	180 113
c) Farbwaren	3 676	5 380	24 558	33 418
d) Fette, Öle usw.** . . .	6 930	5 742	37 480	55 941
Total	51 012	49 020	296 165	332 613

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Frankreich: Über das französische Einfuhrprogramm für das erste Halbjahr 1958 wurde in der April-Nummer der *Chimia* berichtet. Dieses stellte im wesentlichen eine Weiterführung des Programms für das zweite Semester 1957 dar, welches im exliberalisierten Sektor einer Reduktion auf durchschnittlich 64% gegenüber dem Basisjahr 1956 gleichkam. Die weitere Entwicklung der französischen Zahlungsbilanz in der ersten Hälfte dieses Jahres hatte die französischen Behörden bereits bewogen, in ihren Dispositionen für das zweite Halbjahr 1958 weitere Einfuhrbeschränkungen, die auch die bilateralen Kontingente erfassen sollten, ins Auge zu fassen. Möglicherweise, dank der inzwischen in Erscheinung getretenen Besserung der französischen Zahlungsbilanz, wurde Mitte Juni seitens der französischen Regierung der Beschluß gefaßt, auf neue Einfuhrbeschränkungen einstweilen zu verzichten und das Einfuhrprogramm für das zweite Halbjahr 1958 auf der ursprünglich in Aussicht genommenen Höhe zu belassen.

Marokko: Zwischen Marokko und der Schweiz fanden Mitte letzten Jahres Besprechungen statt, die zum Ziele hatten, den Warenverkehr, der sich bis dahin im Rahmen des schweizerisch-französischen Handelsabkommens abwickelte, zwischen den beiden Ländern direkt zu regeln. Die Verhandlungen führten am 29. August 1957 zu einem bis zum 30. Juni 1958 geltenden Handelsvertrag. Letzterer wurde nunmehr durch Briefwechsel zwischen dem marokkanischen Außenministerium und der schweizerischen Gesandtschaft in Rabat um ein Jahr, bis 30. Juni 1959, verlängert.

GATT: Nebst den im vorletzten *Chimia*-Heft aufgeführten siebzehn Staaten haben sich nachträglich noch zwei weitere Länder, nämlich Chile und Haiti, für die GATT-Verhandlungen mit der Schweiz angemeldet. Die schweizerische chemische Industrie hat nur gegenüber Chile Begehren geltend gemacht.

In der ersten, mit den meisten Ländern praktisch abgeschlossenen Verhandlungsphase wurden hauptsächlich technische Probleme erörtert. Es handelte sich dabei namentlich darum, für sämtliche Begehren geeignete, der Tarifsprache entsprechende Formeln sowie die korrekte nomenklaturmäßige und statistische Einteilung zu finden. Zur Behandlung der erheblichen Schwierigkeiten im Sektor Chemie sah sich die schweizerische Delegationsleitung mehrmals veranlaßt, entsprechende Experten beizuziehen.

Eine Prognose über das Ergebnis der Verhandlungen ist verfrüht. Immerhin zeigt sich, daß wohl nur sehr beschränkte Ziele erreicht werden können.

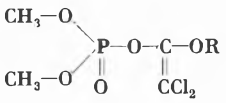
Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

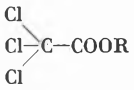
Schädlingsbekämpfung

J.R. Geigy AG, Basel:

326948 (54). Phosphorverbindungen der Formel

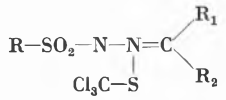


worin R einen aliphatischen Rest bedeutet. Durch Umsetzung von Trimethylphosphit mit einer Verbindung der Formel

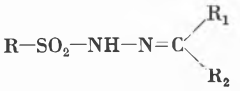


wobei R die oben angegebene Bedeutung hat.

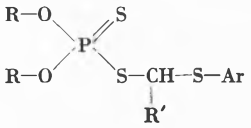
328418 (54). N-Trichlormethan-sulfenyl-N-alkylsulfonylhydrazone der Formel



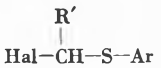
worin R einen niederen Alkylrest, R_1 einen organischen Rest, welcher einen ungesättigten Ring enthält, und R_2 Wasserstoff oder einen niedermolekularen Alkylrest bedeuten. Durch Einwirkung von Trichlormethansulfenylchlorid auf ein Sulfonylhydrazon der Formel



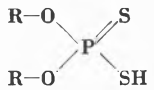
328073 (54). Dithiophosphorsäureester der Formel



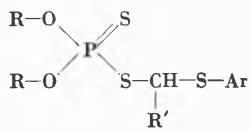
worin R niedermolekulare Alkylgruppen, R′ Wasserstoff oder eine Methylgruppe und Ar einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeuten. Durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



worin Hal Chlor oder Brom bedeutet, mit einer Verbindung der Formel

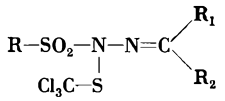


328336 (54). Mittel zur Bekämpfung von Milben, enthaltend eine Verbindung der Formel



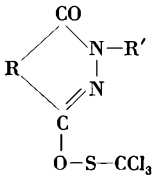
worin R niedermolekulare Alkylgruppen, R′ Wasserstoff oder eine Methylgruppe und Ar einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeuten.

328335 (54). Mittel zur Bekämpfung von Pilzen auf Pflanzen, enthaltend eine Verbindung der Formel

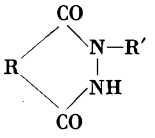


worin R einen niederen Alkylrest, R_1 einen organischen Rest mit höchstens 9 Kohlenstoffatomen, welcher einen ungesättigten Ring enthält, und R_2 Wasserstoff oder einen niederen Alkylrest bedeuten.

326953 (54). Fungizide der Formel



worin R einen vicinal zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest und R' Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeuten. Durch Einwirkung von einem Mol Trichlormethansulfenylchlorid auf ein Mol eines Dicarbonsäurehydrazids der Formel



Farbwerke Hoechst AG vormals Meister, Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

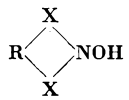
326157 (P 53). Kernfluorierte aromatische Verbindungen, die ein oder mehrere Fluoratome im Kern enthalten. In kernchlorierten aromatischen Verbindungen, die neben einem oder mehreren Chloratomen mindestens zwei stark elektronegative Gruppen enthalten, wird mindestens ein Teil der Chloratome in der Weise durch Fluoratome ersetzt, daß die chlorierten Verbindungen mit trockenem Kaliumfluorid bei erhöhten Temperaturen umgesetzt werden.

327182 (P 53). Selektive Unkrautbekämpfung in Bohnen-, Linsen- und Luzernekulturen. Man verwendet unsubstituierte oder substituierte Dinitrophenole oder -naphtole bzw. Salze derselben im Gemisch mit einem Lösungsmittel in der Zeit, während welcher die Pflanze ein bis vier Blätter trägt.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

328676 (P 53). Fungizides Mittel, enthaltend Chinonoximacylhydrazone.

328075 (P 53). Sulfonsäureester. Durch Umsetzung von zyklischen Oximiden der Formel



worin R einen organischen Rest bedeutet und X für –CO– oder –CS– steht, oder ihrer Salze mit Sulfonsäurehalogeniden oder Sulfonsäureanhydriden.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

327280 (P 52). Basische Ester der Thiophosphorsäure der Formel:

$$O{=}P(OR_1)(OR_2){-}S{-}LX$$

worin R_1 und R_2 gleiche oder ungleiche Alkylreste bedeuten, L eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette und X den Rest eines sekundären Amins darstellen. Durch Erhitzen einer Verbindung der Formel

$$S{=}P(OR_1)(OR_2){-}Y$$

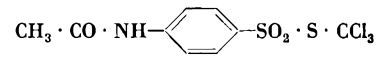
mit einer Verbindung der Formel

$$Z{-}L{-}X$$

in welchen Formeln Y und Z sich bei der Reaktion mit Ausnahme eines Sauerstoffatoms abspaltende Atome oder Atomgruppen sind.

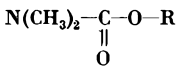
N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

328677 (P 53). Stoff mit pilztötender Wirkung der Formel



Durch Umsetzung eines Alkalisalzes der *p*-Acetylaminosulfinsäure mit Perchlormethylmercaptan.

327726 (P 53). Stoff mit insektizider Wirkung mit der Formel



worin R eine Phenyl- oder Naphtylgruppe darstellt. Durch Umsetzung eines Phenols oder Naphtols mit Dimethylcarbaminsäurechlorid.

Andreas Rädler, Hergatz bei Lindau:

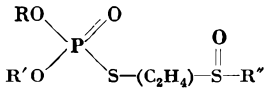
327610 (P 53). Mittel zur Behandlung von Pflanzen und zur Verbesserung und Aktivierung von Böden, enthaltend Schädlingsbekämpfungsmittel und ein Mittel zur Förderung des Wachstums der Pflanze.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roeßler, Frankfurt am Main:

328078 (P 53). Thiophosphorsäureester symmetrischer Triazine. Durch Umsetzung eines Mono-, Di- oder Trihalogen-*s*-triazins mit einem Alkalisalz einer Dialkylthiophosphorsäure in einem inerten Lösungsmittel.

Pest Control Limited, Bourn (Großbritannien):

326079 (P 52). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend systemische Insektizide, insbesondere gegen Aphiden und rote Spinnen, der Formel



worin R, R' und R'' je eine Alkylgruppe mit höchstens vier Kohlenstoffatomen bedeuten.

Textilveredlung

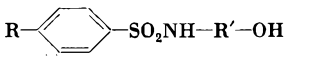
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein:

325077 (P 52). Bz-Oxy-γ-chinolone. Man setzt 1,3-Aminophenole, die am Stickstoff nur ein freies Wasserstoffatom tragen, in mindestens einer *ortho*-Stellung zur Aminogruppe unsubstituiert sind und keine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen enthalten, mit enolisierbaren β-Ketocarbonsäureestern um. Optische Bleichmittel.

Böhme Fettchemie GmbH, Düsseldorf:

327716 (P 53). Dispergiermittel. Man kondensiert Polyalkylenoxydwachse mit organischen Verbindungen, die neben einem höhermolekularen Kohlenwasserstoffrest ein über Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff gebundenes, leicht austauschbares Wasserstoffatom enthalten, und mit drei- oder mehrbasischen Säuren oder deren funktionellen Derivaten.

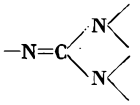
326969 (P 53). Wasch- und Reinigungsmittel, bestehend aus einem Gemisch, das ein wasserlösliches Salz von Schwefelsäureestern von Alkylbenzol-N-oxyalkyl-sulfamiden der Formel



in welcher R einen Alkylrest von mindestens sechs Kohlenstoffatomen und R' einen aliphatischen Rest mit wenigstens zwei Kohlenstoffatomen bedeuten, und eine oberflächenaktive Verbindung, die einen lipophilen Rest und eine wasserlöslichmachende Gruppe im Molekül besitzt, enthält.

Ciba AG, Basel:

326167 (54). Basische Aldehydkondensationsprodukte. Man kondensiert nichtzyklische Verbindungen, die mindestens einmal die Atomgruppierung



enthalten, in einer ersten Stufe mit Aldehyden und Salzen von aliphatischen Aminen bei einer über 100° liegenden Temperatur und kondensiert nachher die so erhaltenen Produkte in einer zweiten Stufe mit Aldehyden und wasserlöslichen Ammonium- oder Aminsalzen in Gegenwart von Lösungsmitteln weiter. Zur Verbesserung der Naßechtheiten von Färbungen und Drucken.

328398 (54). Färbepräparat, enthaltend eine stabilisierte Tetrazoverbindung eines 3,3′-Dialkoxy-4,4′-diaminodiphenyls, eine von wasserlöslichmachenden Gruppen freie Acylacetylaminoarylverbindung und ein von wasserlöslichmachenden Gruppen freies 2-Oxynaphtalin-3-carbonsäurearylamid.

J. R. Geigy AG, Basel:

328424 (53). Fluoreszierende, in organischen Lösungsmitteln lösliche 2-(Stilbyl-4″)-4,5-arylo-1,2,3-triazole, welche mindestens in der 2″-Stellung eine mit einer aromatischen Hydroxylverbindung veresterte Sulfogruppe enthalten. Man verwandelt 2-(Stilbyl-4″)-4,5-arylo-1,2,3-triazole, welche mindestens in der 2″-Stellung eine Sulfogruppe enthalten, mit Hilfe von Phosphorhalogeniden in die entsprechenden Säurehalogenide und ersetzt das Halogen durch den Rest einer aromatischen Hydroxylverbindung. Optische Bleichmittel.

328397 (53). Farbpigmentkonzentrat zum Bedrucken und Färben von Textilien, enthaltend als Bindemittel einen harzartigen Polyester, dessen Säurekomponente mindestens aus einer mehrfach ungesättigten Fettsäure und dessen Alkoholkomponente aus einem Hydroxylgruppen enthaltenden Kondensationsprodukt eines Halohydrins mit einer Verbindung, deren Molekül mindestens zwei Phenylgruppen mit mindestens je einer Hydroxylgruppe enthält, besteht.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

329016 (P 53). Präparat zur Behandlung von Textilien, von hohem Netzvermögen, enthaltend einen sulfonierten Dicarbonsäureester, in welchem nur die eine Carboxylgruppe verestert ist, während die andere Carboxylgruppe durch ein Säureamid amidiert ist.

Société Rhodiaceta Paris:

327242 (P 54). Bad zum Bleichen von Textilwaren, enthaltend ein Alkali- oder Erdalkalichlorit und einen Ester einer organischen Säure.

Scottish Oils Limited, Glasgow:

328396 (P 52). Reinigungsmittel, enthaltend ein oberflächenaktives Alkalimetallalkylsulfat, Wasser, ein Mineralöl und eine Verbindung der allgemeinen Formel $R–OR_1$, in welcher R ein organisches Radikal mit mindestens vier Kohlenwasserstoffatomen, das durch ein Kohlenstoffatom an den Sauerstoff gebunden ist, und R_1 Wasserstoff oder ein Alkylradikal mit einem bis sechs Kohlenstoffatomen ist.

Kunstzijdespinnerij Nima N. V., Nijmegen:

328044 (P 52). Appreturmittel für Wollgarne, bestehend aus einem Gemisch aus einem Celluloseäther und SiO_2, das, in Wasser gebracht, eine stabile SiO_2-Dispersion in der Celluloseätherlösung ergibt. Man fügt während der Celluloseätherherstellung oder nach Beendigung der letzteren der Reaktionsmischung eine alkalische Silikatlösung zu und neutralisiert dann. Das Mittel erhöht die Reißfestigkeit der Wollgarne beträchtlich.

Chemische Fabrik Pfersee GmbH, Augsburg:

327239 (P 53). Emulsion zum Wasserabstoßendmachen von Cellulosefasern, enthaltend neben wasserunlöslichen, hydrophobierend wirkenden Mitteln, basischen Zirkonsalzen und einem wasserlöslichen Kunstharzvorkondensat ein Ammoniumsalz als Härtungskatalysator.

Seifenfabrik Hochdorf AG, Hochdorf:

326970 (54). Wasch- und Bleichmittel. Man bereitet eine die eigentlichen Waschmittelkomponenten und eine Sauerstoff abgebende Substanz enthaltende flüssige bis breiartige Mischung mit einem Gehalt von mindestens 15% Feststoffen und führt diese darauf in feste Form über.

A. Halter

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Eine Schweizer Kunststoffplatte

Die Enwicklung von dekorativen Kunststoffplatten wurde ursprünglich in Amerika in die Wege geleitet. Die Firma Keller & Co. AG in Klingnau hat sich in der Folge entschlossen, selber intensive Versuche zur Herstellung von Kunststoffplatten durchzuführen. Nach eingehenden Studien im Laboratorium erfolgte ein Großversuch in der Etagenpresse der bekannten Sperrholzfabrik des gleichen Unternehmens. Die Ergebnisse waren ermutigend, so daß im Jahre 1955 mit dem Bau der neuen Kunststoffabrik begonnen werden konnte.

Die bei Keller & Co. AG produzierten Kunststoffplatten gehören zur Gruppe der sogenannten thermohärtenden Schichtpreßstoffe. Diese bestehen im Prinzip aus vielen Lagen kunstharzgetränkter Folien, die in der geheizten Etagenpresse durch das schmelzende und aushärtende Harz zu einem dichten und festen Stoff verschweißt werden. Die oberste, sichtbare Schicht besteht aus einer gefärbten oder bedruckten, in jedem Fall aber kunstharzgetränkten Folie mit dekorativem Aussehen. Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der Plattenoberfläche wird die dekorative Schicht durch einen transparenten Kunstharzbelag abgedeckt. Die Güte der Schichtpreßstoffe wird primär durch die Art und den Anteil der Kunstharze bestimmt. Phenol und Melamin sind die bekanntesten Basisstoffe, wobei besonders das Melamin der Platte die außerordentlich guten mechanischen und chemischen Eigenschaften verleiht. Einer der speziellen Vorteile der KELLCO-Platte ist die weitgehende Säureresistenz. Kritische Versuche der chemischen Industrie mit verschiedenen Produkten ergaben, daß die KELLCO-Platte gerade in dieser Hinsicht ein Spitzenprodukt darstellt und für Laboratorien usw. prädestiniert ist. Das Ergebnis mit 48 Chemikalien, vom harmlosen Benzin bis zu stark ätzenden Schwefel-, Phosphor- und Salpetersäuren, ist folgendes:

34 Chemikalien ergaben auf der KELLCO-Platte keinerlei Ätzungen oder Materialveränderungen (darunter Ammoniak, Alaun, Bleisulfid, Chloroform, Furfurol, Hexametylentetramin, Mangandioxyd, Stearinsäure usw.), die 8 aggressivsten Säuren in normal verdünnter Lösung griffen die KELLCO-Platte in keiner Weise an, in starken Konzentrationen traten höchstens leichte Ätzungen ein (Chromsäure, Essigsäure, Kalilauge, Natronlauge, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure). Es wurden nur 6 Chemikalien gefunden (Jod, Jodkalium, Kaliumpermanganat, Silbernitrat, Wasserstoffsuperoxyd, Photochemikalien), die bei längerer Einwirkung Flecken verursachten, die aber in vielen Fällen mit geeigneten Mitteln wieder entfernt werden konnten.

Ein besonders erfreulicher Punkt in der Entwicklung dieser Platte ist die Tatsache, daß es der Firma Keller & Co AG in Klingnau gelungen ist, unabhängig von fremden Werken ein eigenes Produktionsverfahren zu entwickeln und damit die Schweizer Kunststoffplatte KELLCO zu schaffen.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

(R) Cibalanrotbraun RL, ein Originalprodukt der CIBA, färbt Wolle, Naturseide und Polyamidfaserstoffe in rotstichigen Brauntönen, deren Echtheiten dem Cibalan-Standard entsprechen. Hervorzuheben ist die selbst in hellen Tönen sehr gute Lichtechtheit. Der Farbstoff gehört zur Egalisiergruppe I und zieht demnach sehr egal auf. Cibalanrotbraun RL wird allein oder in Mischung mit anderen Cibalanfarbstoffen namentlich zur Herstellung von Kupfer- und Rostnuancen verwendet. Der Farbstoff ist auch für den Vigoureuxdruck geeignet.

Katalysator A CIBA, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein ammonsalzfreies Spezialpräparat zur Katalysierung von Appreturbädern auf Basis härtbarer Kunstharze für Knitterfest-, Schrumpffest- und ähnliche Permanentappreturen. Katalysator A CIBA gibt Behandlungsbäder von sehr guter Haltbarkeit und schont, bei Verwendung von Melamin-Formaldehyd- und ganz besonders von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, die Lichtechtheit von Färbungen und Drucken. Dadurch wird die Auswahl der Farbstoffe bedeutend erweitert.

(R) = Registrierte Marke

CHIMIA

Volumen 12 Fasc. 9 1958 Pag. 255–286

Das schweizerische Reaktorzentrum

Die Sommertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, die am 21. Juni 1958 in Baden und Würenlingen stattfand, war dem schweizerischen Reaktorzentrum gewidmet. Im folgenden sind die von fünf Mitarbeitern der Reaktor AG gehaltenen Kurzvorträge wiedergegeben.

Die Reaktoranlagen in Würenlingen

Von H. Albers
Reaktor AG, Würenlingen

Beim Bau von Kernreaktoren werden völlig neue Anforderungen an alle verwendeten Baustoffe gestellt.

Unter intensiver Neutronenbestrahlung verändern viele Stoffe ihre mikroskopische Struktur. Es finden fortgesetzt Zusammenstöße zwischen den Neutronen und den Atomen des bestrahlten Körpers statt. Dabei entstehen in der kristallinen Struktur der bestrahlten Materie lokale Störstellen. Falls solche Störstellen infolge langdauernder Bestrahlung in großer Zahl erzeugt werden, tritt auch eine makroskopische Veränderung der Stoffe ein: Die elektrische Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit, die Festigkeit, die Korrosionsbeständigkeit usw. verändern sich. Besonders wenn noch zyklische Temperaturschwankungen hinzutreten, bleiben auch die geometrischen Abmessungen fester Körper nicht konstant.

In organischen Verbindungen können durch Zusammenstöße der Neutronen mit den Atomen der Moleküle chemische Bindungen gelöst werden, und dadurch kann eine Zerstörung des Materials hervorgerufen werden. Die Strahlungsschädigung organischer Stoffe tritt bei Lacken und Farben, Dichtungsmaterialien, Isolierstoffen und organischen Schmier- und Kühlmitteln auf.

Die Veränderungen können mit der Zeit ein solches Maß annehmen, daß Materialien vollständig versagen und dadurch wichtige Komponenten eines Reaktors außer Funktion gesetzt werden. Die Schädigung von Materialien durch die Bestrahlung im Reaktor stellt noch viele Fragen, die vollkommen unabgeklärt sind und deren Beantwortung für die Entwicklung der Technologie von ausschlaggebender Bedeutung ist. Chemische und metallurgische Probleme stehen daher beim Bau von Reaktoren immer mehr im Vordergrund; einige Problemkreise werden weiter unten aufgezeigt werden.

Die Prüfung von Baumaterialien kann aber nur dann in Angriff genommen werden, wenn Forschungsreaktoren zur Verfügung stehen. Den schweizerischen Ingenieuren, Physikern und Chemikern werden nach Fertigstellung der Anlagen in Würenlingen zwei Forschungsreaktoren die Möglichkeit geben, mitzuarbeiten bei der Erschließung der Kernenergie. Wir wollen daher zunächst eine kurze Beschreibung der Reaktoren in Würenlingen geben.

Der Schwerwasserreaktor «Diorit»

Der Schwerwasserreaktor «Diorit» (vgl. Abb. 1 und 2), welcher sich in Würenlingen im Bau befindet, ist ein Forschungsreaktor und produziert keine elektrische Energie. Die im Reaktor erzeugte Wärme wird in Wärmeaustauschern an das Wasser der Aare übergeben.

Der Kern des Reaktors hat die Form eines vertikalen Zylinders. Der Reaktor enthält 5900 kg natürliches Uran und etwa 10 t schweres Wasser, welches gleichzeitig als Moderator und als Kühlmittel dient. Über dem D_2O-Wasserspiegel befindet sich Helium als Schutzgas.

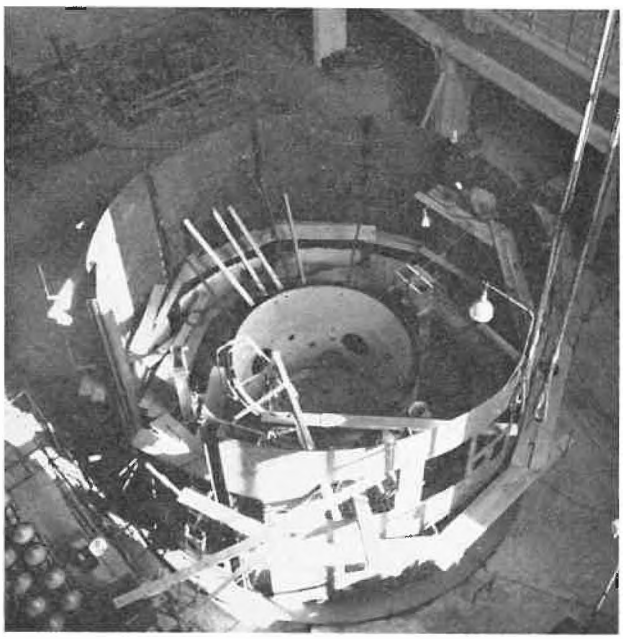


Abb. 1. «Diorit» während der Montage (Juli 1958)

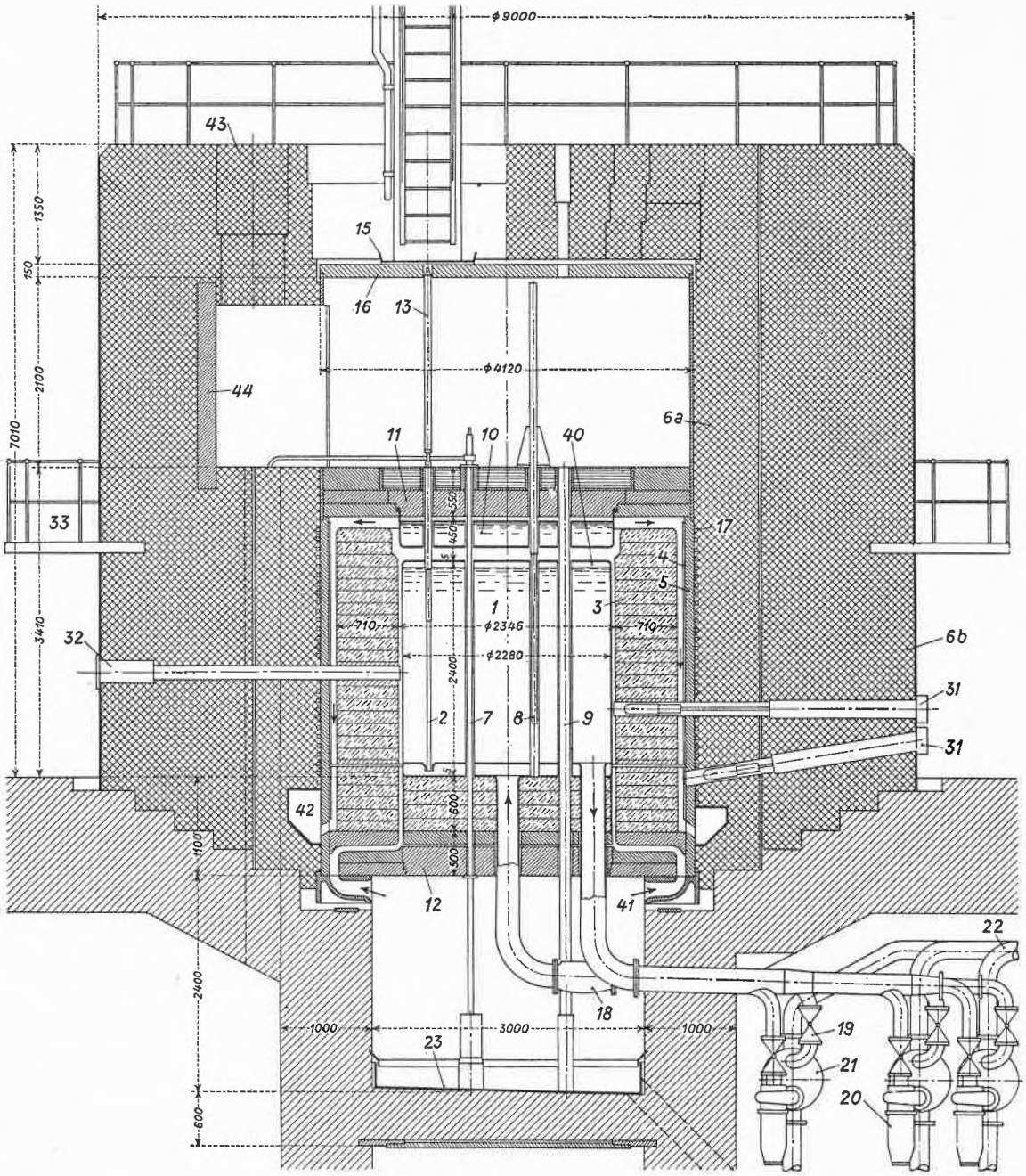


Abb. 2. Schnitt durch den Versuchsreaktor «Diorit»

1 Moderator (schweres Wasser). 2 Spaltstoffelement (natürliches Uran). 3 Reflektor (Graphit). 4 Neutronenabsorber (Boral-Blech). 5 Thermische Abschirmung aus Gußeisen. 6 Biologische Abschirmung: a) innere Abschirmung aus Barytbeton; b) äußere Abschirmung aus Barytbeton. 7 Versuchskanäle für Kreisläufe mit hohen Temperaturen. 8 Kontrollstäbe. 9 Vertikaler Bestrahlungskanal. 10 Abschirmung aus leichtem Wasser. 11 Obere Abschirmung aus Gußeisen, darüber Eisenkonstruktion mit Schutzfüllung. 12 Untere Abschirmung aus Gußeisen. 13 Stabwechsel-Werkzeug. 15 Zentriervorrichtung. 16 Bedienungsboden. 17 Wasserkühlung. 18 Durchflußmengenmesser. 19 Absperrventil. 20 Umwälzpumpe. 21 Wärmeaustauscher. 22 Kühlwasser (Aarewasser). 23 Auffangschale. 31 Meßkanäle. 32 Normaler, horizontaler Bestrahlungskanal. 33 Bedienungsplattform. 40 Schutzgas (Helium). 41 Kühllufteintritt. 42 Kühlluftaustritt (Ringkanal). 43 Montageöffnung. 44 Abschirmung aus Gußeisen

Der Kern ist unten und radial von einem luftgekühlten Graphitreflektor umgeben. Außerhalb des Reflektors befindet sich die Abschirmung, die im wesentlichen aus einer thermischen Abschirmung (15 cm Eisen) und einer biologischen Abschirmung (240 cm schwerer Beton, spezifisches Gewicht 3,5) besteht.

Der Kern enthält das Uran in Form von aluminiumumhüllten Stäben von 30 mm Dicke. Die Stäbe besitzen an ihrem oberen Ende ein Verlängerungsstück, mit dessen Hilfe sie an der oberen Eisenabschirmung aufgehängt werden. Sie hängen in den Schwerwassertank hinein und bilden ein quadratisches Gitter mit 12,3 cm

Abstand zwischen den Stäben. Jeder Stab ist umgeben von einem Leitrohr, welches in eine Öffnung des doppelten Bodens des Aluminiumtanks eingreift: Das Kühlwasser tritt zwischen die beiden Böden des Tankes ein und verteilt sich auf die Kühlkanäle, die durch die 243 Uranstäbe und die zugehörigen Leitrohre gebildet werden. Konzentrisch zum Leitrohr ist das Tauchrohr, durch welches das Wasser, nachdem es am Uranstab aufwärts vorbeigeströmt ist, wieder herunterläuft und schließlich etwa in der halben Höhe des Tankes ins allgemeine Moderatorvolumen austritt. Nach dem Durchströmen des Tanks fließt das Kühlwasser durch die Wärmeaustauscher und in den Zwischenboden zurück. Die Leistung des Reaktors beträgt 20 MW Wärme.

Die Steuerung des Reaktors geschieht mit Hilfe von Cadmiumstäben, welche von oben her in den Reaktorkern eingeführt werden und deren Bewegung durch die Neutronenflußdichte mit Hilfe eines Servosystem gelenkt wird.

Der Reaktor ist mit einer großen Zahl von horizontalen und vertikalen Bestrahlungskanälen ausgerüstet, welche die Durchführung von Experimenten erlauben. Die horizontalen Bestrahlungskanäle durchdringen die Betonabschirmung und führen bis an den Reaktorkern heran, einige sogar durch den Tank hindurch. Die vertikalen Bestrahlungskanäle laufen ebenfalls durch den Reaktorkern hindurch und können im Kellergeschoß an spezielle Laboratorien angeschlossen werden.

Der Swimming-Pool-Reaktor «Saphir»

Für die mit der ersten Internationalen Konferenz für die friedliche Verwendung der Kernenergie 1955 verbundene Ausstellung hatte die United States Atomic Energy Commission im Oak Ridge National Laboratory einen Swimming-Pool-Reaktor bauen lassen und in Genf provisorisch aufgestellt. Dieser Reaktor wurde nach Abschluß der Konferenz an die Eidgenossenschaft verkauft und durch die Reaktor AG in Würenlingen wieder aufgestellt. Der Reaktor konnte im Mai 1957 wieder in Betrieb genommen werden.

Bei diesem Reaktor befindet sich der Kern in einem etwa 10 m tiefen Wasserbecken mit freier Oberfläche. Das Wasser übernimmt drei für den Betrieb des Reaktors wesentliche Aufgaben: Moderation, Kühlung der Brennstoffelemente und Abschirmung der Strahlung des

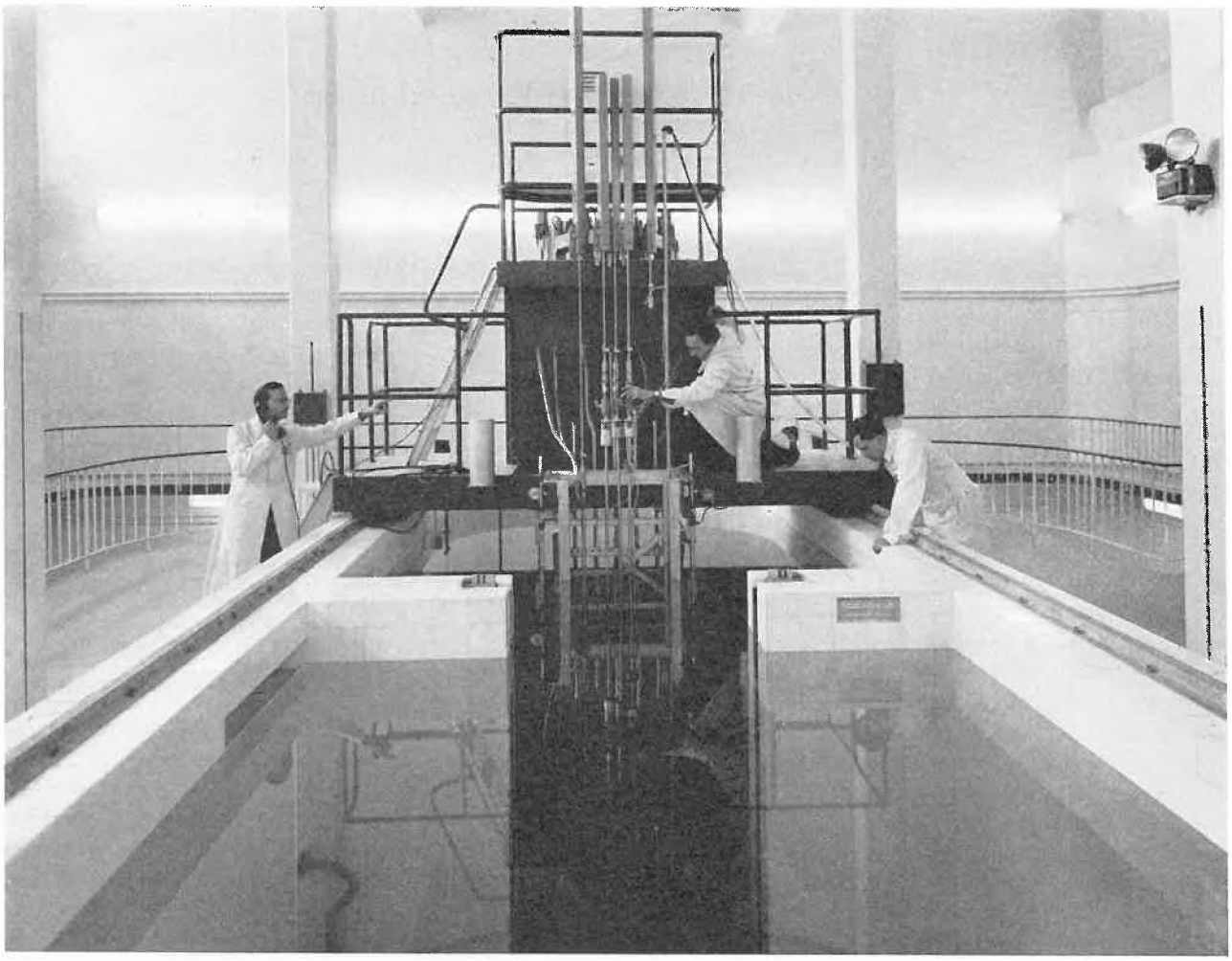


Abb. 3. Swimming-Pool-Reaktor «Saphir»

Reaktors. Von dieser Bauweise ist der Name Swimming-Pool-Reaktor abgeleitet.

Der eigentliche Reaktorkern hängt an einem Gestell in das Becken hinein. Der Kern ist aufgebaut aus einzelnen Brennstoffelementen, die angereichertes Uran (20 % ^{235}U) als Brennstoff enthalten. Die Abmessungen der Elemente betragen etwa $10 \times 10 \times 80$ cm. Zur Kontrolle des Reaktors werden borhaltige Stäbe verwendet, die durch Stangen mit den über der Wasseroberfläche befindlichen Antriebsvorrichtungen verbunden sind. Die für die Kontrolle des Reaktors notwendigen Meßinstrumente werden ebenfalls von oben in den Pool getaucht.

Neben dem Wasserbecken befindet sich die Experimentierhalle. Auch bei diesem Reaktor sind Bestrahlungskanäle vorhanden, welche von der Halle her die Betonabschirmung durchdringen und bis an den Kern heranführen. Das in der Halle arbeitende Personal wird durch 100 cm Wasser und 200 cm Beton vor der Reaktorstrahlung geschützt (vgl. Abb. 3).

Größere Experimente können auch neben dem Reaktorkern im Becken selbst aufgestellt werden, falls die Versuche so geplant sind, daß sie unter Wasser durchgeführt werden können. Bei kleiner Leistung genügt die Kühlung durch Konvektion. Wird der Reaktor bei höherer Leistung (bis 1 MW) betrieben, so wird Wasser durch den Kern hindurchgesogen, von einer Pumpe durch einen Wärmeaustauscher getrieben und alsdann in das Becken zurückgegeben.

Die beiden Reaktoren «Saphir» und «Diorit» werden sich in günstiger Weise ergänzen: Der «Saphir» bietet Vorteile für den Unterricht und die Ausbildung von Betriebspersonal und in allen Fällen, in denen man größere Apparaturen (unter Wasser) in der Nähe des Reaktorkerns aufstellen will. Der «Diorit» ist überlegen, wenn hoher Flux langsamer Neutronen gefordert wird, wie etwa für die Herstellung radioaktiver Isotope, und er bietet insbesondere die Möglichkeit für den Einbau von Loopexperimenten in den vertikalen Bestrahlungskanälen. Solche Experimente dienen zur Erprobung von Materialien in einem separaten Kühlkreislauf im Reaktor unter solchen Bedingungen, denen die Probe in einem wirklichen Reaktor ausgesetzt ist. Loopexperimente sind unumgänglich für das Studium von Strahlungsschäden an Reaktorbaustoffen und für die Erprobung von Prototypen von Brennstoffelementen. Die Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Materialkunde können erst aufgenommen werden, wenn der Diorit-Reaktor in Betrieb genommen werden kann, d. h. Ende 1959. Immerhin gestattet der Swimming-Pool-Reaktor, wichtige Vorversuche durchzuführen.

Chemische Probleme bei Kernreaktoren

Von P. Graf
Reaktor AG, Würenlingen

Einleitung

Als es im Dezember 1942 einer Gruppe von Wissenschaftern unter der Leitung von Professor Fermi an der University of Chicago gelang, die von Hahn und Strassmann 1938/1939 entdeckte Spaltung von Urankernen mit gebremsten sogenannten thermischen Neutronen im ersten Urankernreaktor in kontrollierter Kettenreaktion aufrechtzuerhalten, bildeten vor allem die Probleme der Neutronenphysik und Reaktortheorie die praktischen Hauptunbekannten. Heute, bei der Entwicklung von Leistungsreaktoren zur ökonomischen Energieerzeugung, sind ein großer Teil der zu überwindenden Schwierigkeiten chemischer und metallurgischer Natur. Vor allem die Strahlungswirkung auf Brennstoffelemente, Moderatorstoffe und Konstruktionsmaterialien sowie die Korrosion in den Kühlkreisläufen stellen den Kerntechniker vor schwere Aufgaben.

Aus der großen Zahl chemischer Probleme, die mit Kernreaktoren in unmittelbarer Beziehung stehen, seien hier die Strahlenwirkungen auf die Moderatormaterialien Wasser und Graphit mit einigen der sich daraus ergebenden Konsequenzen auf den Bau und Betrieb von Urankernreaktoren herausgegriffen.

Der Moderator dient im Kernreaktor dazu, die bei der Spaltung eines Urankerns freiwerdenden Neutronen durch Zusammenstöße mit andern Atomen zu verlangsamen, d. h. die mittlere Energie der nativen Neutronen von 2 MeV wird auf die mit der Umgebungstemperatur gesetzmäßig verknüpfte kinetische Energie sogenannter thermischer Neutronen von 0,025 eV herabgesetzt. Als Moderatoren kommen Elemente niederen Atomgewichts in Frage, die einen möglichst großen Neutronenstreuquerschnitt (σ_s) aufweisen und deren Absorptionsvermögen für Neutronen (σ_a) sehr gering ist. Wie Tabelle 1 zeigt, beschränkt sich die Auswahl der Moderatormaterialien auf Wasser (H_2O), schweres Wasser (D_2O) Beryllium (Be) und Graphit (C), von denen D_2O mit einem Moderierungswert von über 10000 den besten Moderator bildet.

Wasser als Moderator und Kühlmittel in Kernreaktoren

Der Moderator Wasser kann reinstes Wasser der natürlichen Isotopenzusammensetzung sein (^1H: 99,985 %; ^2D: 0,015 %; ^{16}O: 99,759 %; ^{17}O: 0,037 %; ^{18}O: 0,204 %), wie z. B. beim Swimming-Pool-Reaktor «Saphir» (Reaktor AG, Würenlingen). Der etwas zu hohe Neutronenabsorptionsquerschnitt des H-Kerns verlangt allerdings, daß das Uran der Brennstoffelemente von 0,7 % ^{235}U auf 20 % angereichert werden muß, damit ein solcher Reaktor die kritische Größe erreicht. Bei natürlichem

Tab. 1. Kernphysikalische Eigenschaften von Moderatoren

Element	σ_a (barn)	σ_s (barn)
Wasserstoff	0,33	20 bis 80
Deuterium	0,00046	5,4
Helium	praktisch 0	0,8
Lithium	70	1,4
Beryllium	0,009	7
Bor	750	4
Kohlenstoff	0,0045	4,8
Stickstoff	1,8	10
Sauerstoff	0,0002	4,2
Fluor	0,009	4,1
Neon	2,8	2,4

Moderator	ξ	n	$\xi\Sigma_s$	$\xi\frac{\Sigma_s}{\Sigma_a}$
H_2O	0,927	19	1,53	70
D_2O	0,510	35	0,77	12000
He	0,525	43	$1{,}6\cdot10^{-5}$	83
Be	0,209	86	0,16	150
C	0,158	114	0,063	170

σ_a = Mikroskopischer Neutronenabsorptionsquerschnitt
Σ_a = Makroskopischer Neutronenabsorptionsquerschnitt $= \sigma_a \cdot \frac{\varrho \cdot N}{A}$
σ_s = Mikroskopischer Neutronenstreuquerschnitt
Σ_s = Makroskopischer Neutronenstreuquerschnitt $= \sigma_s \cdot \frac{\varrho \cdot N}{A}$
ξ = $\ln \frac{E_1}{E_2}$, wobei E_1 und E_2 die Energie des Neutrons vor und nach dem Zusammenstoß mit dem betreffenden Atom bedeuten
n = Anzahl zur vollständigen Thermalisierung notwendiger Zusammenstöße
$\xi\Sigma_s$ = Moderierungsvermögen
$\xi\frac{\Sigma_s}{\Sigma_a}$ = Moderierungswert

Uran (^{234}U: 0,006 %; ^{235}U: 0,715 %; ^{238}U: 99,28 %) als Kernbrennstoff muß als Moderator schweres Wasser mit einem D_2O-Gehalt von > 99 % verwendet werden, wie dies beim Forschungsreaktor «Diorit» (Reaktor AG, Würenlingen) der Fall sein wird. Wegen des hohen Preises des durch kostspielige Austausch-, Destillations- oder Elektrolyseprozesse aus natürlichem Wasser angereicherten schweren Wassers (der billigste Lieferant ist zurzeit die Atomic Energy Commission der USA, Preis: Fr. 266.–/kg) bedürfen die aus der strahleninduzierten Zersetzung, der Rekombination und der Reinigung des Wassers erwachsenden technischen Probleme bei Schwerwasserreaktoren besonders sorgfältiger Bearbeitung.

Zersetzung des Wassers durch Kernstrahlung[1-5]

Das schwere Wasser erleidet als Folge der Molekelanregung und der Ionisationswirkung der Kernstrahlungen im Reaktor eine Zersetzung in die Elemente. Die durch Molekelanregung ausgelösten Vorgänge sind noch wenig geklärt, etwas mehr weiß man über den Reaktionsmechanismus des Ionisationsprozesses. Nach der chemischen Reaktionsgleichung I bilden sich atomarer Wasserstoff (D) und ungesättigte Hydroxylradikale (OD) sowie unabhängig parallel dazu auf dem Reaktionsweg II gasförmiger Wasserstoff (D_2) und Wasserstoffperoxyd (D_2O_2):

$$\text{I} \quad D_2O = D + OD$$
$$\text{II} \quad 2D_2O = D_2 + D_2O_2$$

Diese Gleichungen müssen selbstverständlich als Bruttoreaktionsformeln mehrerer aufeinanderfolgender Elementarprozesse angesehen werden.

So besteht die erste Ionisationsstufe der Reaktion I in der Abspaltung eines Elektrons von einem D_2O-Molekül; diese freien Elektronen werden sofort von andern D_2O-Molekülen unter Bildung negativer Ionen aufgenommen; die beiden ionisierten Molekeln D_2O^+ und D_2O^- zerfallen dann spontan unter Bildung der reaktionsfähigen Radikale D und OD:

$$(1) \quad D_2O \xrightarrow{\gamma} D_2O^+ + e^-$$
$$(2) \quad D_2O + e^- \longrightarrow D_2O^-$$
$$(3) \quad D_2O^+ \longrightarrow D^+ + OD$$
$$(4) \quad D_2O^- \longrightarrow OD^- + D$$
$$\text{I} \quad D_2O \xrightarrow{\gamma} D + OD$$

Während die Reaktion II zum unmittelbaren Auftreten von Knallgas ($D_2 + \frac{1}{2}O_2$) führt, indem das entstandene Wasserstoffperoxyd bei den in Reaktoren herrschenden Temperaturbedingungen ziemlich schnell in Wasser und Sauerstoff zerfällt:

$$(5) \quad D_2O_2 \longrightarrow D_2O + \tfrac{1}{2}O_2,$$

gehen die aus der Reaktion I hervorgegangenen reaktionsfähigen Radikale D und OD eine große Zahl von chemischen Reaktionen mit der Umgebung ein:

$$(6) \quad D + D_2O_2 \longrightarrow D_2O + OD$$
$$(7) \quad OD + D_2 \longrightarrow D_2O + D \quad \text{Kettenreaktion}$$
$$(8) \quad OD + D_2O_2 \longrightarrow D_2O + DO_2$$
$$(9) \quad D + O_2 \longrightarrow DO_2 \quad 2DO_2 \longrightarrow D_2O_2 + O_2$$
$$(10) \quad D + D \longrightarrow D_2$$
$$(11) \quad OD + D \longrightarrow D_2O$$
$$(12) \quad OD + OD \longrightarrow D_2O_2$$

Die Reaktionen (6) und (7) wirken, da sie in einer Kettenreaktion D_2O-Molekel zurückbilden, der Wasserzersetzung entgegen. Die besonders bei hoher Ionisationsdichte auftretende Selbstrekombination der Radikale nach Gleichungen (10) und (12) und die Reaktionen mit Ionen und Molekeln, die leicht D- und OD-Radikale ab-

[1] A. O. Allen, *Nucl. Eng. 2* (1954) 238; *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 738.

[2] T. J. Barendregt *et al.*, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 2 (1955) S. 888.

[3] J. Chenouard *et al.*, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 9 (1955) S. 348.

[4] P. I. Dolin und B. V. Ershler, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 679.

[5] R. F. S. Robertson, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 7.

fangen, vor allem Halogen- und Schwermetallionen, fördern dagegen die Wasserzersetzung.

Als Folge der zwei möglichen Primärreaktionswege und der Mannigfaltigkeit von Sekundärreaktionen hängt die D_2O-Zersetzung von der Ionisationsdichte der Kernstrahlung und von der Reinheit des Wassers ab. Die Anteile von Reaktion I und II zur Wasserstoffbildung sind je nach der Art und der Energie der einwirkenden Strahlung verschieden:

	% Anteil I	% Anteil II
Fission-Rückstoßkerne . .	< 10	> 90
α-Strahlen.	10	90
β- und γ-Strahlen	80	20
Reaktormischstrahlung . .	~ 50	~ 50

Der in der Strahlenchemie gebräuchliche *G*-Wert, der bei der Wasserzersetzung die Zahl gebildeter D_2-Molekel pro 100 eV absorbierter Strahlung angibt, beträgt bei fortwährendem Abfangen der Radikale und vollständiger Unterdrückung der Rückreaktionen (6), (7) und (11):

	G-Wert
Fission-Rückstoßkerne	> 2
α-Strahlen.	1,8
β- und γ-Strahlen.	0,6
Reaktormischstrahlung	~ 1

Bei dem im Kernreaktor herrschenden Gemisch von Kernstrahlungen: schnelle Neutronen, Rückstoßatome von Spaltungs- und Einfangprozessen, α-, β- und γ-Strahlen von radioaktiven Spaltprodukten und Kernreaktionen, würden, entsprechend dem *G*-Wert von 1, etwa 8 Liter Wasserstoffgas (STP) je kWh absorbierter Reaktorstrahlung freigesetzt. Die Reaktionen (6) und (7), die D_2O-Molekel zurückbilden, bewirken, daß dieser Maximalwert in heterogenen Schwerwasserreaktoren nicht eintritt. Nur bei homogenen Reaktoren, wie dem HRE (Oak Ridge National Laboratory, USA), bei dem der Kernbrennstoff als Uranylsulfat im Moderatorwasser gelöst ist, entstehen bis zu 11,5 Liter H_2 (STP) je kWh Reaktorleistung, als Folge des weitgehend vollständigen Abfangens der Radikale in Redoxreaktionen mit Uranylionen und der hohen Ionisierungsdichte des überwiegenden Anteils der Fission-Rückstoßkerne.

Größte Bedeutung muß vor allem bei heterogenen Reaktoren der Reinheit des Moderatorwassers geschenkt werden, damit möglichst wenig D- und OD-Radikale von Fremdsubstanzen abgefangen werden und für die Rückbildung von D_2O verlorengehen. Besonders schlimm wirken sich verunreinigende Ionen aus, die sich leicht oxydieren und reduzieren lassen, wie die Halogene und die Übergangselemente:

$$Br^- \underset{D}{\overset{OD}{\rightleftharpoons}} Br; \quad Fe^{2+} \underset{D}{\overset{OD}{\rightleftharpoons}} Fe^{3+}$$

In derselben Richtung wirken organische Verunreinigungen, z. B. Fette und Schmieröle. Im Reaktor EL-2 (CEA Saclay, Frankreich) betrug vor dem Einbau einer Reinigungsanlage die Zersetzung des schweren Wassers mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von $7{,}4 \cdot 10^4$ Ohm/cm 120 cm^3 (STP) D_2 je kWh Reaktorleistung[3], das sind etwa 2,4 Liter D_2 je kWh absorbierter Strahlung, während im NRX (AECL Chalk River, Kanada) bei einem spezifischen Widerstand von $2 \cdot 10^6$ Ohm/cm bloß 0,04 bis 0,25 cm^3 (STP) D_2 je kWh absorbierter Strahlung entstehen[5]. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der D_2O-Zersetzung von der Wasserreinheit im Reaktor EL-2. Man sieht, daß bei einer spezifischen Leitfähigkeit zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mhos die D_2-Bildung stark ansteigt. Der lineare Zusammenhang zwischen Chloridgehalt und D_2-Entwicklung steht im Einklang mit dem Radikalmechanismus und zeigt die blockierende Wirkung der Chloridionen auf die Rückbildung von D_2O durch Abfangen der OD- und D-Radikale.

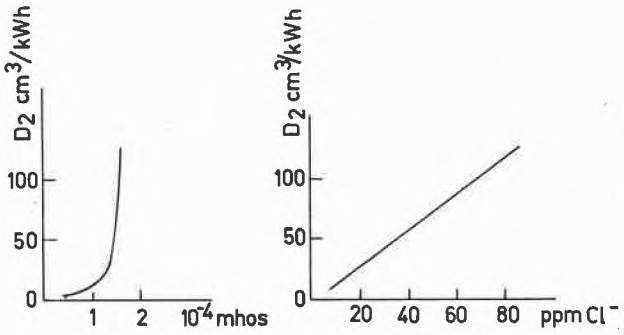


Abb. 1. Abhängigkeit der D_2O-Zersetzung von der spezifischen Leitfähigkeit und dem Chloridgehalt des Moderators im Reaktor EL-2 (Saclay)[3]

Die Rekombination[6] des in Schwerwasserreaktoren als Folge der strahleninduzierten Wasserzersetzung auftretenden Knallgases erfolgt durch kontinuierliches Überleiten des Heliums, das als Gaspuffer im Reaktortank dient, über einen Kontaktkatalysator aus 0,3 % Pt oder Pd auf Al_2O_3-Pastillen. Da die Explosionsgrenze von Knallgas in Helium bei ungefähr 8 % Wasserstoff liegt, muß die Strömungsgeschwindigkeit so reguliert werden, daß die Knallgaskonzentration im Reaktortank einen Wert von 4 bis 6 % D_2 und 2 bis 3 % O_2 nie übersteigt. Zur Steuerung lassen sich empfindliche Analysengeräte verwenden, die auf der Messung der thermischen Leitfähigkeit der Gase beruhen oder das paramagnetische Verhalten des Sauerstoffs ausnutzen. In homogenen Reaktoren erfolgt die katalytische Rekombination von D_2 und O_2 in Lösung durch Zusatz von Kupferionen in das Moderatorwasser.

Reinigung des schweren Wassers im Reaktorkreislauf

Der mengenmäßig größte Anteil von Verunreinigungen, die sich im Wasser der Reaktorkühlkreisläufe an-

[6] L. D. P. King *et al.*, *Nucleonics 2*, Nr. 9 (1953) 25.

sammeln, entfällt auf die Korrosionsprodukte der Umhüllungen der Brennstoffelemente. Im «Diorit», dessen Uranstäbe mit einer 1,5 mm dicken Aluminiumschicht überzogen sind, wird sich die zu erwartende Korrosionsrate von Aluminium nach den Betriebserfahrungen mit ähnlichen Schwerwasserreaktoren auf 0,3 bis 1 mg/dm² je Tag belaufen, d. h. bei der Gesamtaluminiumfläche im Reaktortank von rund 300 m² werden 10 bis 30 g Al je Tag abgetragen. Vergleichbare Korrosionsversuche von Al[7] in reinem Wasser ohne und mit Einwirkung der Kernstrahlung im Reaktor zeigen, daß die Korrosionsrate unter Bestrahlung merklich größere Werte annimmt. Dafür sind wenigstens teilweise die energiereichen Kernpartikel und Rückstoßatome der sich in der Aluminiumumhüllung abspielenden Kernreaktionen, z. B. $^{27}Al\ (n, \alpha)\ ^{24}Na^*$, verantwortlich, die den schützenden Oberflächenoxydfilm in der Umgebung ihrer Bahn verletzen; diese sogenannten «hot-spots» können sich je nach Masse und Energie der Partikel über Bezirke von 100 bis mehrere 1000 Atome erstrecken. Das in Lösung übergetretene Al scheidet sich bei dem im Moderator aufrechtzuerhaltenden *p*H von 5,0 bis 6,5 größtenteils als ein Gemisch von Al-Hydroxyd und Al-Oxyhydraten aus; unangenehm ist die oft eintretende Bildung von Kolloiden.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, fallen die Korrosionsprodukte rostfreier Stahlkörper, wie Pumpen u. ä., bedeutend weniger ins Gewicht. In vollständig demineralisiertem Wasser fördern Chloridionen schon in Mengen von 10 bis 20 p.p.m. auf unberechenbare Weise die Spannungskorrosion rostfreier austenitischer Stähle. Sie haben ihren Ursprung in Chloridverunreinigungen im Al-Oxydfilm, vor allem als Folge der Zersetzung der in

Tab. 2. Analyse des schweren Wassers in Schwerwasserreaktoren

	EL-2 (Saclay)		JEEP (Norwegen)
	(Februar 1955)	(Mai 1955)	(Januar 1954)
spezifischer Widerstand (Ohm/cm) . . .	$8{,}2 \cdot 10^3$	$7{,}4 \cdot 10^3$	$5{,}9 \cdot 10^4$
Al (p.p.m.). . .	180	280	9
Mg	1	5	
Ca.			0,05
Si	1	1	1,1
Cu.			0,15
Fe.	0,5	1	3,5
Cr.			0,1
Ni.	0,3	0,5	0,15
Mn	0,3	1	
Cl^-	14	30	
SO_4^{--}	22	12	
ND_4^+	5	5,10	
NO_3^-	14	9	10
D_2O_2	24	29	18
^3H (μC/ml) . . .	26	39,5	

[7] R. A. U. Huddle und N. J. M. Wilkins, *AERE-Report* M/R 1669 (1955), M/R 1669 A (1956).

der Metallindustrie zu Entfettungs- und Reinigungszwecken häufig verwendeten chlorierten Kohlenwasserstoffe, wie Trichloräthylen. Im Kernreaktorbau werden deshalb mehr und mehr nur noch völlig chlorfreie Entfettungs- und Reinigungsmittel gebraucht. Der im Wasser gelöste Stickstoff bildet unter Einfluß der Strahlung Ammoniak oder Salpetersäure[8], was unbeliebte *p*H-Schwankungen im Moderatorwasser nach sich zieht. In den neuen Schwerwasserreaktoren wird deshalb Helium als Puffergas im Reaktortank verwendet; dieses Helium wird kontinuierlich oder periodisch über Aktivkohle bei −196 °C gereinigt.

Viele der im Moderator- und Kühlwasser gelösten Verunreinigungen werden durch Neutroneneinfang radioaktiv, z. B. $^{27}Al\ (n, \gamma)\ ^{28}Al^*$; $^{54}Fe(n, \gamma)\ ^{55}Fe^*$. Den Hauptaktivitätsanteil bilden jedoch radioaktive Rückstoßatome von Kernreaktionen der Al-Atome der Uranumhüllungen mit schnellen Neutronen: $^{27}Al(n,\alpha)^{24}Na^*$; $^{27}Al(n,p)^{27}Mg^*$ und von Kernspaltungen des ^{235}U der Uranverunreinigungen im Aluminium der Brennstoffelemente. Das im Wasser des «Saphirs» auftretende ^{24}Na ($T\frac{1}{2} = 15$ h) erreicht bei 1000 kW Reaktorleistung eine Aktivität von 5,8 μC/sec, d. h. $1{,}7 \cdot 10^{10}$ ^{24}Na-Atome treten pro sec in den Moderator über, das sind $1{,}7 \cdot 10^4$ je sec und cm² Aluminiumoberfläche. Die bei der Spaltung eines ^{235}U-Atoms wegfliegenden Fissionatome haben in Aluminium eine mittlere Reichweite von 28 μ. Nach Messungen im Wasser des «Saphirs» beträgt die Aktivitätsrate für das Spaltprodukt ^{133}I ($T\frac{1}{2} = 20{,}8$ h) 0,16 μC/sec, d. h. es werden total $2 \cdot 10^4$ Fissionatome je sec und cm² Aluminiumoberfläche in den Moderator geschleudert, herrührend von der allgemein gefundenen natürlichen Uranverunreinigung von 1 bis 2 p.p.m. im Aluminium und von 3 bis 5 p.p.m. oberflächlicher Uranverunreinigung von der Fabrikation der Brennstoffelemente.

Die Reinigung des schweren Wassers[2, 3, 5, 10–13] von den Korrosionsprodukten und den radioaktiven Rückstoßatomen geschieht kontinuierlich durch Ionenaustauscherharze[9]; ungefähr 1% des Kühlkreislaufes werden in die Reinigungsanlage (Abb. 2) abgezweigt. Das Al-Hydroxyd, das durch Absorption und Mitfällung einen erheblichen Teil der Radioaktivität mitführt, wird durch vorgeschaltete Zentrifugen oder Filter (am besten bewähren sich Filter aus gesintertem rostfreiem Stahl) vor der Austauschersäule entfernt. Als Ionenaustauscherharze werden hoch gereinigte, stark basische Kationenaustauscher (z. B. Amberlite IR-120, Dowex 50) und quaternäre Aminharze als Anionenaustauscher (z. B. Amberlite IRA 400 oder 401, Dowex 1) im Misch-

[8] J. Wright *et al.*, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 445.

[9] M. Sivetz und C. H. Scheibelhut, *Ind. Eng. Chem. 47* (1955) 1020.

[10] W. H. McCorkle und W. H. Zinn, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 2 (1955) S. 859, 861.

[11] W. H. Zinn *et al.*, *Nucl. Sci. Eng. 1* (1956) 420.

[12] R. K. Winkleblack, *ANL-Report* 5431.

[13] *AECL-Report 507*/CRE-681.

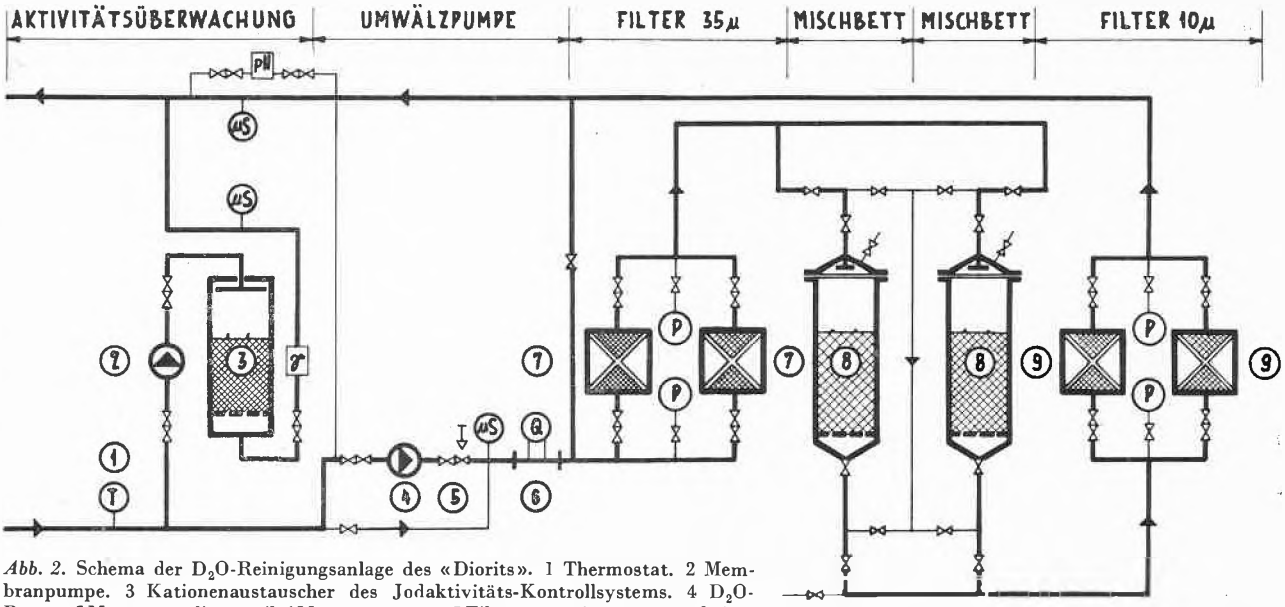


Abb. 2. Schema der D_2O-Reinigungsanlage des «Diorits». 1 Thermostat. 2 Membranpumpe. 3 Kationenaustauscher des Jodaktivitäts-Kontrollsystems. 4 D_2O-Pumpe. 5 Mengenregulierventil. 6 Mengenmessung. 7 Filter aus gesintertem rostfreiem Stahl. 8 Mischbettionenaustauscher. 9 Filter aus gesintertem rostfreiem Stahl. μS Leitfähigkeitsmessung. *P* Druckmessung. *p*H *p*H-Meßzelle

bettverfahren verwendet. Das Mengenverhältnis muß so gewählt werden, daß das *p*H des gereinigten Wassers zwischen 5 und 6,5 liegt; allgemein beträgt es etwa 1:1 bei einer Kapazität von 2 mäq/ml des Kationenaustauschers und 1 mäq/ml des Anionenaustauschers.

Zur Verhinderung einer Isotopenverdünnung des D_2O durch austauschbare H-Atome des Harzes muß das Harz vorgängig deuteriert werden. In einem Austauscherharz finden sich verschiedenartig gebundene Wasserstoffatome mit unterschiedlicher Beweglichkeit: die H-Atome des Gerüstpolymers sind infolge der homöopolaren C–H-Bindung unbeweglich; die H-Atome der Sulfonsäure- und der Amingruppen sind als H^+- bzw. OH^--Ionen leicht beweglich und vollständig austauschbar; das Hydratwasser der ionogenen Wirkgruppen ($-SO_3^-$, $\equiv N^+$) und der gebundenen Ionen (H^+, OH^-) sowie das in die Poren des Gerüstpolymers eingelagerte Quellwasser sind beweglich und müssen durch D_2O ersetzt werden. Die Deuterierung des Austauscherharzes erfolgt am besten durch langsames Verdrängen des leichten Wassers der gepackten Harzsäule mit schwerem Wasser von unten. Die Verdrängungsgeschwindigkeit muß sehr klein gewählt werden, damit die Grenzfläche bei dem geringen Dichteunterschied zwischen D_2O (ϱ_4^{20} = 1,1053) und H_2O (ϱ_4^{20} = 0,9982) möglichst wenig verwischt wird und damit die Austauschreaktionen und Diffusionsvorgänge im Harz vollständig verlaufen können; der Durchsatz beträgt 25 ml/min dm².

Von einer Regeneration der erschöpften Harzmasse wird meist abgesehen, aus Gründen der Radioaktivität und der Kapazitätseinbuße[14, 15] des Harzes durch die Strahlenwirkung; bei den widerstandsfähigsten Kationenaustauschern vom Typ Polystyrolsulfonsäure nimmt die Austauschkapazität bei β,γ-Bestrahlung bis 10^9 rad auf 85 % ab, bei den besten Anionenaustauschern indessen auf 30 %[16]. Durch Ausheizen oder durch Verdrängen mit leichtem Wasser werden jedoch das im Harz festgehaltene D_2O und die austauschbaren D-Atome zurückgewonnen.

Manche Gründe sprechen dafür, anorganische Ionenaustauscher [17-20], z. B. synthetische Zeolithe, zur Reinigung des Wassers in Reaktorkreisläufen anzuwenden: bessere Temperaturbeständigkeit (die organischen Anionenaustauscher können nur bis etwa 35 bis 40 °C im Dauerbetrieb verwendet werden), überlegenere Widerstandsfähigkeit gegen Kernstrahlungen, geringere Wasseraufnahme und fehlendes Quellvermögen. Die allgemein kleineren Austauschkapazitäten, vor allem für Anionen, und das Fehlen genügender Betriebserfahrung haben bisher die Verwendung von anorganischen Ionenaustauschern in Kernreaktoren noch stark eingeschränkt.

Die Strahlenwirkung auf Graphit[21-23]

Graphit sehr hoher Reinheit wurde bei den ersten Reaktoren als Moderator verwendet, und die in England entwickelten, gasgekühlten Leistungsreaktoren mit natürlichem oder schwach angereichertem Uran, wie sie

[14] G. I. Cathers, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 743.
[15] I. Higgins, *ORNL-Report* 1325.
[16] K. A. Nater, JENER (Norwegen), persönliche Mitteilung.
[17] R. H. Barrer, W. Buser und W. F. Grütter, *Helv. Chim. Acta* *39* (1956) 518.
[18] K. A. Kraus *et al.*, *Nature 177* (1956) 1128.
[19] D. W. Brech *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 5963, 5972.
[20] K. A. Kraus und H. O. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 249, 694.
[21] W. K. Woods *et al.*, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 746.
[22] G. H. Kinchin, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 442.
[23] G. R. Henning und J. E. Hove, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 7 (1955) S. 751.

im Atomkraftwerk von Calder Hall zur elektrischen Energieerzeugung betrieben werden, benützen Graphit zur Moderierung der Neutronen. Aber auch in Schwerwasserreaktoren braucht man große Graphitmengen als Reflektormantel für übertretende Neutronen.

Aus theoretischen Überlegungen der Festkörperphysik ließ sich voraussehen, daß der Graphit in Kernreaktoren durch die intensive Bombardierung des geordneten Kristallgitters durch schnelle Neutronen während des Moderierungsvorganges tiefgreifende Änderungen der physikalischen Eigenschaften in sich ansammeln wird. Nach den einschlägigen Arbeiten von WIGNER wird das Phänomen der Strahlenwirkung auf den Graphit, insbesondere die Energieaufspeicherung, allgemein mit Wigner-Effekt bezeichnet.

Graphit hat eine hexagonale Schichtenstruktur (Abb. 3) mit homöopolaren Bindungen der kurzen C–C-Abstände (1,42 Å) in den dicht besetzten Schichten, in denen die Kohlenstoffatome infolge Resonanz der Bindungselektronen an den Ecken regelmäßiger Sechsecke sitzen, und schwachen van der Waalsschen Bindungen zwischen den Schichten, die im Abstand von 3,35 Å übereinandergelagert sind. Dieser Kristallgitteraufbau bewirkt die einzigartigen charakteristischen Eigenschaften des Graphits, z. B. die tiefschwarze Farbe infolge starker Lichtabsorption durch die Resonanzelektronen, außerordentliche thermische und elektrische Leitfähigkeit, Schmiervermögen usw.

Durch Zusammenstöße der Gitteratome mit schnellen Neutronen werden Kohlenstoffatome aus ihren festen Gitterplätzen herausgeschlagen, so daß sich in den

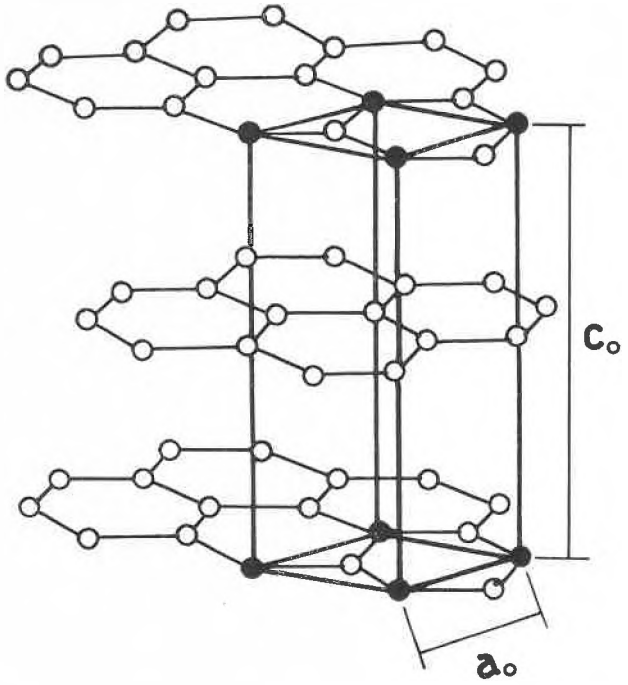


Abb. 3. Kristallstruktur von Graphit:
Dimensionen der Elementarzelle $a_0 = 2{,}46$ Å, $c_0 = 6{,}70$ Å

Schichtnetzebenen Löcher, sogenannte Leerstellen, bilden und C-Atome sich zwischen den Schichten als sogenannte Zwischengitteratome oder Interstitials regellos einlagern. Bei dem in Urankernreaktoren herrschenden hohen Neutronenfluß von $10^{12} - 5 \cdot 10^{14}$ Neutronen/

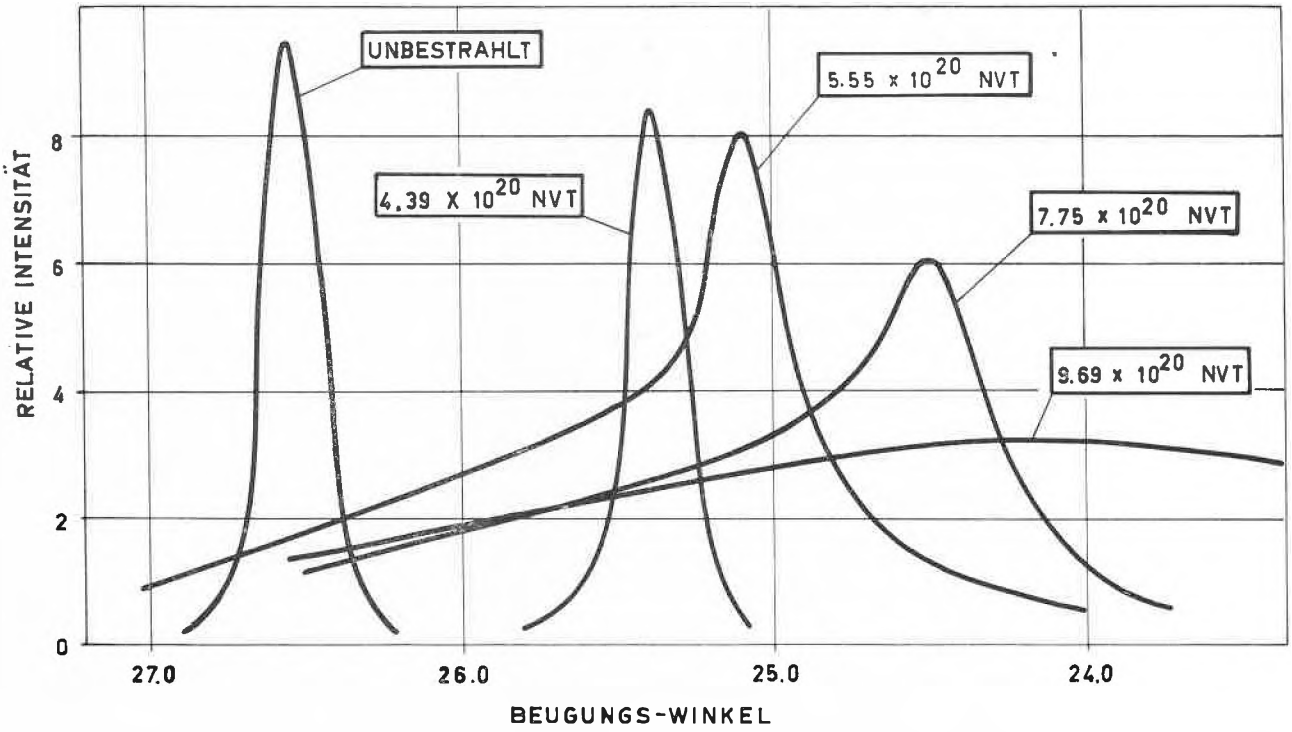


Abb. 4. Verschiebung des 002-Reflexes des Röntgenbeugungsdiagrammes von Graphit unter Neutronenbestrahlung bei tiefer Temperatur[21]

sec cm² nimmt die Anzahl aus ihren Gitterplätzen verschobener Atome makroskopische Werte an: bei einer Gesamtbestrahlung mit 10^{20} Neutronen werden 1 bis 2% der Kohlenstoffatome im Graphit zu Zwischengitteratomen umgewandelt mit der Bildung von ebensoviel Leerstellen. Gleich wie schnelle Neutronen wirken auch die sogenannten sekundären Kohlenstoffatome, das sind durch Neutronenstoß im Gitter herumfliegende C-Atome, nur ist ihre zerstörende Wirkung auf das Kristallgitter infolge der höhern Masse und des größern Atomdurchmessers bedeutender. Diese Gitterfehlordnungen ergeben natürlich starke Änderungen der physikalischen Eigenschaften.

Als unmittelbarste Folge der Leerstellen und der eingelagerten Zwischengitteratome ändern sich die Gitterabstände; es findet eine Kontraktion des *a*-Abstandes und eine mit der Bestrahlung zunehmende Vergrößerung des *c*-Abstandes statt: unbestrahlter Graphit $c_0 = 6{,}70$ Å; nach Bestrahlung mit $20 \cdot 10^{20}$ Neutronen: $c = 8{,}0$. Abb. 4 zeigt die Verschiebung des 002-Reflexes nach kleinern Beugungswinkeln, entsprechend der Zunahme des Schichtabstandes mit höhern Strahlendosen; die starke Fehlordnung des Gitters zieht eine Verbreiterung der Röntgenreflexe bis zu diffusen Zonen nach sich, wie man sie bei Röntgenbeugungsaufnahmen von Ruß erhält.

Infolge der Änderungen der Kristallgitterabmessungen verändern sich auch die makroskopischen Dimensionen des Graphits unter Neutronenbestrahlung: es findet ein Wachstum in der *c*-Richtung und ein Schrumpfen in der *a*-Richtung statt. Die Ausdehnung von Graphit in der Querrichtung zur Achse bevorzugter Kristallorientierung kann je nach der Herstellung des Graphits und seinem Orientierungsgrad bei Strahlendosen von über 10^{21} Neutronen 25 % und mehr betragen (vgl. Abb. 5). Dieser erheblichen Expansion des Graphits im Moderatorblock oder Reflektormantel muß beim Reaktorbau Rechnung getragen werden.

Von geringerer Auswirkung für den Bau und Betrieb von Kernreaktoren sind die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften von bestrahltem Graphit. Ganz allgemein entsteht, verbunden mit der Gitterunordnung, ein härteres Material mit erhöhter mechanischer Festigkeit, aber auch größerer Sprödigkeit; die Bearbeitbarkeit von bestrahltem Graphit nimmt mit zunehmenden Neutronendosen stark ab.

Die Strahlenschädigung des Kristallgitters verschlechtert die thermische und elektrische Leitfähigkeit des Graphits (vgl. Abb. 6). Die Abnahme der Wärmeleitung des Moderators bewirkt eine Verschlechterung der Wärmeabfuhr vom Graphitblock durch das Kühlmittel. Wäre es nicht möglich, durch periodisches Ausheizen die Gitterfehlstellen im Graphit wenigstens teilweise zu beheben und seine thermische Leitfähigkeit dadurch wieder zu verbessern, so wäre der langzeitige Betrieb von Graphitreaktoren infolge Versagens der Kühlung in Frage gestellt. Je höher die Betriebstemperatur des Reaktors, um so geringer ist die Abnahme der Wärme-

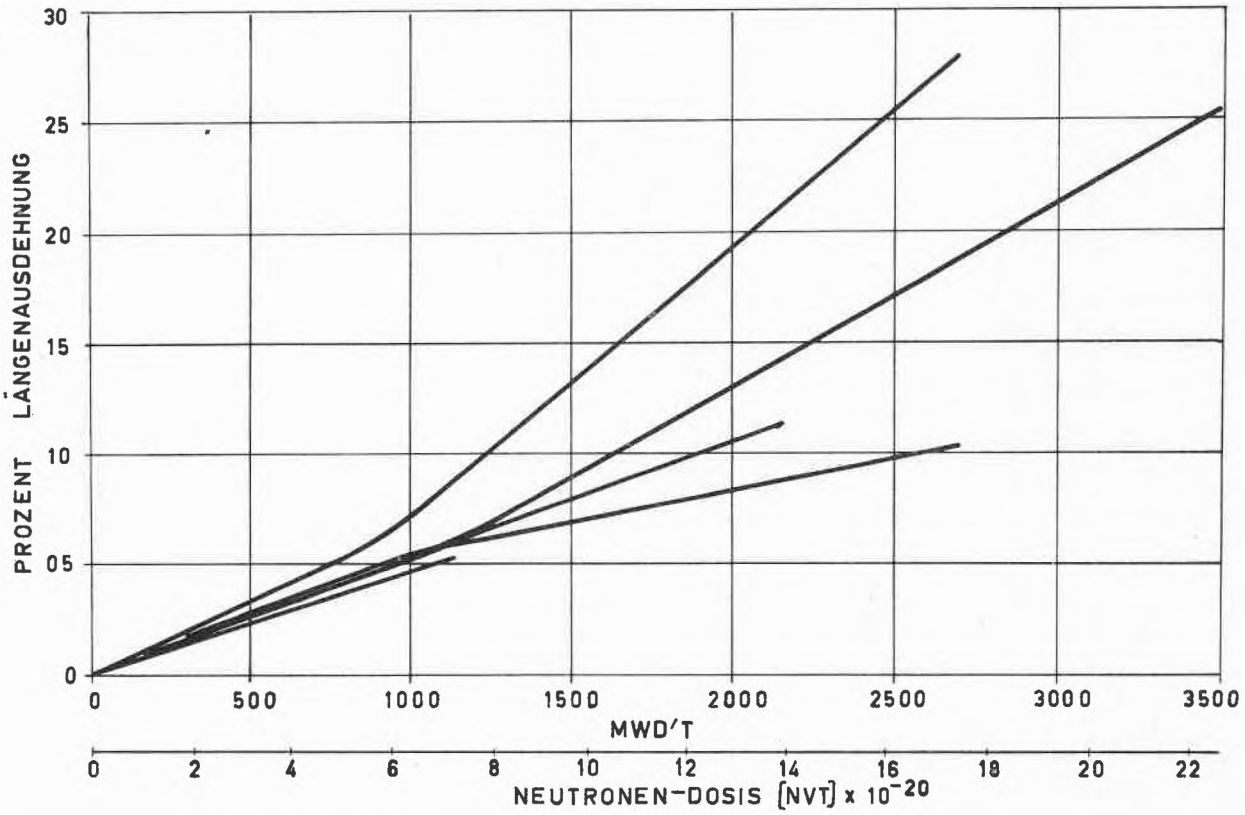


Abb. 5. Ausdehnung verschiedener Graphitproben unter Neutronenbestrahlung[21]

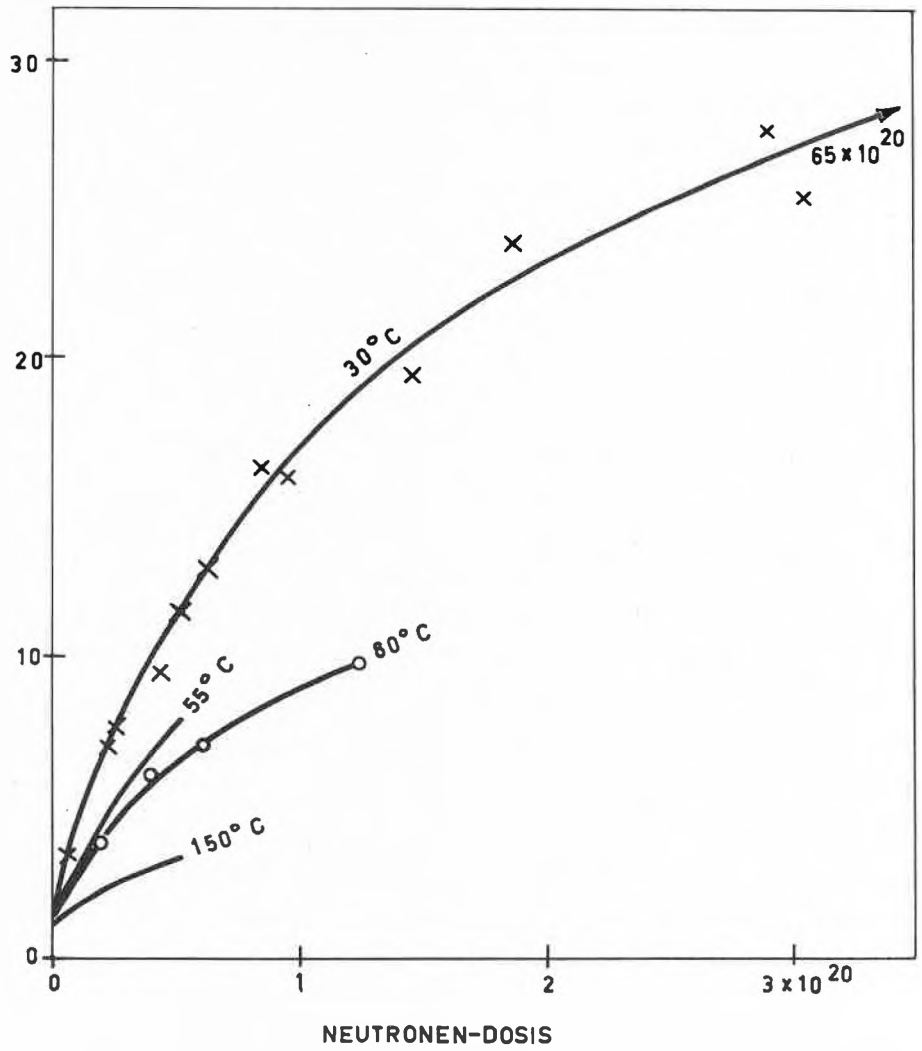


Abb. 6. Zunahme des thermischen Widerstandes K_0 von neutronenbestrahltem Graphit bei verschiedenen Temperaturen[22]

leitung im Graphit, da ein großer Teil der Gitterfehlstellen bei erhöhter Temperatur durch Wanderung von Zwischengitteratomen nach Gitterleerstellen von selbst ausheilen (sogenanntes self-annealing).

Wohl die interessanteste Auswirkung der Neutronenstrahlung auf den Graphit ist die Energiespeicherung im Moderator, die für den Betrieb von Graphitreaktoren von größter Bedeutung ist. Die kinetische Energie der im Graphit gebremsten schnellen Neutronen wird in potentielle Energie in Form von Gitterleerstellen und Zwischengitteratomen verwandelt, da zur Erzeugung eines Interstitials die chemische Bindungsenergie in der Schichtnetzebene gebrochen und das Kristallgitter deformiert werden muß. Ein C-Atom auf einem Zwischengitterplatz bedeutet rund 10 eV gespeicherte Energie, d. h. bei einer Strahlendosis von 10^{20} Neutronen beträgt die gespeicherte Energie etwa 20 cal/g Graphit. Bei der spezifischen Wärme des Graphits von nur 0,25 bis 0,5cal/g°C ist bei dieser Strahlendosis so viel Energie im Gitter aufgespeichert, daß der Graphit sich um 400 bis 800°C aufheizt, falls die gesamte Energie befreit würde, d. h. wenn alle Zwischengitteratome in Gitterleerstellen zurückfielen. Bei der Rückformierung des Kristallgitters müssen Zwischengitteratome und Löcher wandern; für diese Festkörperdiffusionsprozesse, die stark temperaturabhängig sind (Funktion von $e^{-Q/kT}$), braucht es indessen eine minimale Anregungsenergie. Die Zwischengitteratome sind bereits oberhalb Zimmertemperatur bis etwa 200°C beweglich; die Gitterlöcher beginnen erst in der Höhe von 1000°C zu wandern, da in den Schichtnetzebenen bei der Diffusion immer starke homöopolare Bindungen gelöst und wieder hergestellt werden müssen, so daß die aufzuwendende Aktivierungsenergie bedeutend größer ist als bei den schwachen Zwischengitterbindungen.

Abb. 7 zeigt die Energieabgabe beim langsamen Erwärmen von bestrahltem Graphit. Sofern alle Zwischengitteratome bei ihrer Diffusion durch das Gitter auf Löcher stoßen, geben sie ihre Energie vollständig ab (Kurve 1); dabei wird das Kristallgitter durch Erwär-

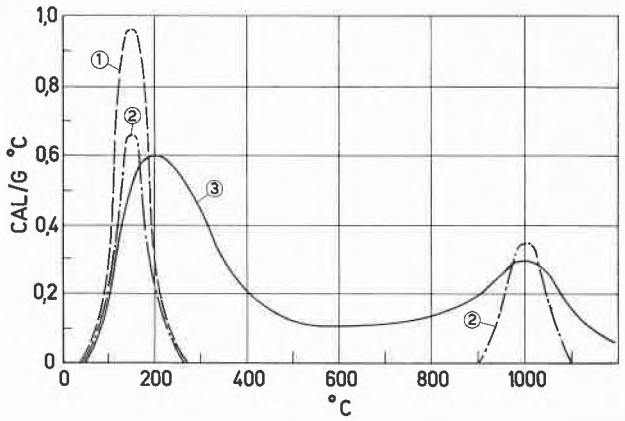


Abb. 7. Wärmeabgabe von bestrahltem Graphit in Abhängigkeit von der Temperatur

men auf 200 bis 300°C wieder vollständig regeneriert, und die durch die Gitterschäden bedingten Eigenschaftsänderungen werden rückgängig gemacht. Die Zwischengitteratome können sich jedoch auf ihrer Wanderung auch an Korngrenzen anlagern, wobei die Energie nur teilweise frei wird, da die dem Interstitial entsprechende Gitterleerstelle in der Schichtnetzebene bestehen bleibt; es ist also noch Lochwanderung oberhalb 1000°C zur vollständigen Neuordnung des Gitters notwendig (Kurve 2). Da als weiterer Vorgang die Zusammenlagerung von diffundierenden Zwischengitteratomen zu ungeordneten Schichtbezirken zwischen den ursprünglichen Schichtnetzebenen stattfindet, ergibt sich Kurve 3. Diese sogenannten Clusters haben zur Folge, daß die Abgabe der gespeicherten Energie beim Erwärmen des Graphits sich über ein weites Temperaturgebiet erstreckt und daß die Strahlenschädigungen durch Ausheizen nur teilweise rückgängig gemacht werden können. Während die thermische Leitfähigkeit durch Tempern (annealing) sich weitgehend wiederherstellen läßt, bleibt die äußere Deformation zu einem guten Teil irreversibel bestehen.

Es ist klar, daß bei erhöhter Bestrahlungstemperatur fortlaufendes Selbstannealing von Gitterfehlstellen eintritt, so daß die nach Zahl und Art der eingefrorenen Fehlstellen im Graphit gespeicherte Energie stark von den lokalen Temperaturbedingungen abhängt. Dieser Umstand macht das in Graphitreaktoren notwendige periodische kontrollierte Ausheizen des Graphits zur Wiederherstellung der guten Wärmeleitung und zur Verhinderung lokaler unkontrollierter Überhitzung infolge Selbstannealings mit spontaner Energiebefreiung zu einer schwierigen Operation. Zuerst muß man den Graphit sich genügend aufheizen lassen oder von außen Wärme zuführen, um die Anregungsenergie zur Fehlstellendiffusion aufzubringen. Beim Verschmelzen von Zwischengitteratomen mit Gitterleerstellen heizt sich dann der Graphit durch die freiwerdende Energie je nach Menge und Art der Fehlordnung von selbst weiter auf; durch genaue Temperaturmessungen an zahlreichen Stellen im Moderatorblock und entsprechende abgestufte Beheizung oder Kühlung des Reaktors muß dieses Ausheizen (Wigner-Release) unter Kontrolle gehalten werden.

Die Metallurgie der Spaltstoffelemente

Von A. Steinegger
Reaktor AG, Würenlingen

Nach der Entdeckung des Urans durch Klaproth (1789) hatte man für dieses Metall während nahezu hundert Jahren keine Verwendung. Als Curie das Radium entdeckte (1898), war es für die Radiumgewinnung von einer gewissen Bedeutung. Mit der von Hahn und Strassmann an Uran entdeckten Möglichkeit der Kernspaltung (1938/39) wurde Uran ein Metall von größtem technischem Interesse.

Natürliches Uran besteht aus 3 Isotopen, nämlich ^{238}U, ^{235}U und ^{234}U. Den Großteil macht das ^{238}U aus (99,27 %), der Rest ist hauptsächlich ^{235}U (0,72 %); das ^{234}U kommt nur in Spuren vor (0,006 %). Während nur das ^{235}U direkt als Brennstoff in Reaktoren verwendet werden kann, muß ^{238}U zuerst gebrütet werden; d. h. man muß das ^{238}U in Kernreaktoren durch Neutroneneinfang in Plutonium umwandeln.

Ein weiteres Element, das gespalten werden kann, ist das Thorium, aber erst, nachdem es ebenfalls durch Neutroneneinfang in ^{233}U umgewandelt worden ist. Da für die Schweiz vorläufig nur Uran als Kernbrennstoff in Frage kommt, sind im nachfolgenden einige wesentliche Punkte aus der Metallurgie des Urans herausgegriffen.

Charakteristische Eigenschaften von Uran

Metallisches Uran ist ein hartes Metall mit einem großen spezifischen Gewicht (19,05). Frisch hergestellt, hat es einen weißgrauen Glanz, ein dem Eisen ähnliches Aussehen. An der Luft überzieht es sich rasch mit einem Oxydüberzug, der anfangs gelblich bis bläulich ist, jedoch rasch dunkler bis schwarz wird. Feinzerteiltes Uran muß daher unter Luftabschluß bleiben, da es sonst selbstentzündlich ist. Bei höheren Temperaturen kann Uran nur in einer Schutzatmosphäre (z. B. Argon) oder in Vakuum behandelt werden. Die große Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff macht es korrosionsanfällig, so daß z. B. unlegiertes Uran nicht direkt in Wasser angewendet werden kann.

Eine die Verwendung in Kernreaktoren begrenzende Eigenschaft ist die Gitterstruktur des Urans. In der α-Phase, die bis 668°C beständig ist, hat Uran ein

orthorombisches Gitter mit 4 Atomen in der Grundzelle. Dieser Strukturtypus ist einmalig für ein Metall. Er neigt daher gar nicht zur Bildung von Lösungen im festen Zustand. Die niedere Symmetrie ist mit einer starken Anisotropie dieser Phase verbunden. In der *a*- und *c*-Achsenrichtung, den dichter besetzten Ebenen, sind die Ausdehnungskoeffizienten ungefähr gleich (36,7 bzw. 34,2 $\times$ 10^{-6} von 25 bis 650 °C). Für die *c*-Achse ist er dagegen deutlich negativ ($-9{,}3 \times 10^{-6}$).

Von 668 bis 774 °C ist die β-Phase stabil, deren Symmetrie noch tiefer ist als die des α-Urans. Sie hat ein tetragonales Gitter mit 30 Atomen in der Elementarzelle. Wegen des metalloiden Charakters der β-Phase ist Uran in diesem Zustand zur Verarbeitung ungeeignet.

Die γ-Phase des Urans erstreckt sich über den Temperaturbereich von 774 bis 1132 °C (1132° = Schmelzpunkt). Das Gitter ist in diesem Zustand kubisch raumzentriert, mit 2 Atomen in der Elementarzelle, wobei jedes Atom von acht Atomen in gleicher Entfernung umgeben ist. In diesem Zustand der dichten kubischen Struktur, die für manche Metalle charakteristisch ist, weist Uran größere Duktilität als in der α- und β-Phase auf, in welchen es, namentlich in der letzteren, sehr spröde ist.

Korrosionsverhalten des Urans

Wie schon angedeutet, ist Uran sehr korrosionsanfällig. Aus diesem Grunde muß es im Reaktorbau durch eine dichte Umhüllung geschützt werden. Die Umhüllung hat ferner die Aufgabe, die aus der Uranoberfläche austretenden radioaktiven Spaltprodukte nicht ins Kühlmedium gelangen zu lassen. Die Auswahl der Umhüllungsmaterialien ist vor allem auf Stoffe mit geringer Neutronenabsorption beschränkt.

In der nachstehenden Tabelle sind einige Metalle nach ihrem Einfangsquerschnitt (in barn = 10^{-24} cm^2) für thermische Neutronen zusammengestellt, die als Umhüllungsmaterialien oder als Legierungselemente in Frage kommen.

Metall	σ_a (barn)	Smp. (°C)
Beryllium	0,010	1280
Magnesium	0,063	650
Zirkonium	0,18	1845
Aluminium	0,23	660
Niob	1,0	2415
Molybdän	2,5	2625
Eisen	2,5	1539
Chrom	3,1	1890
Kupfer	3,7	1083
Nickel	4,6	1455
Vanadium	4,9	1735
Titan	6,0	1670

Als Mantelmaterialien kommen für Reaktoren mit natürlichem Uran nur solche in Frage, die einen Einfangsquerschnitt $< 0{,}5$ haben.

Von der Perspektive des Neutronenhaushaltes aus ist das Beryllium das günstigste Material. Vorteilhaft ist auch der hohe Schmelzpunkt. Die Korrosionsbeständigkeit ist gegen Luft, CO_2, H_2 und He bis zu etwa 800° gut, jedoch ungenügend gegen Wasser und flüssige Metalle, wie Na, K, Bi und Hg. Die große Giftigkeit und technologische Schwierigkeiten haben die Verwendung von Beryllium bis jetzt sehr eingeschränkt.

An zweiter Stelle folgt Magnesium. Seine Korrosionsbeständigkeit gegen Wasser ist bescheiden (bis 70° verwendbar). In Kontakt mit CO_2 und He kann es bis 550° angewandt werden, mit H_2 bis zu etwa 450°. Die mechanischen Eigenschaften des Magnesiums können durch Zulegieren von z. B. 0,8 % Al oder 1,3 % Zn und 0,61 % Zr bedeutend verbessert werden.

Die Anwendung von Zirkonium ist wegen des immer noch relativ kleinen Einfangsquerschnittes und des hohen Schmelzpunktes vielversprechend. Schwach legiert mit Sn und Ni, kann es mit Wasser bis zu 300 °C angewandt werden. Der weiten Verbreitung von Zirkonium stehen nebst den technologischen Schwierigkeiten vor allem der hohe Preis (teilweise verursacht durch die Trennung von Hf, $\sigma_a = 105$) sowie die geringe Kriechbeständigkeit im Wege.

Einen nicht viel größeren Einfangsquerschnitt als Zirkonium hat Aluminium, doch liegt der Schmelzpunkt deutlich tiefer. Bis heute verwendet man Aluminium mit Wasser als Kühlmittel bis zu 150°. Es sind jedoch Untersuchungen im Gange, um die Korrosionsbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen bis zu 250 bis 300° zu verbessern, z. B. durch schwaches Zulegieren von Ni und Fe.

Rostfreier Stahl mit einem Einfangsquerschnitt von etwa 2,7 barn hat große Anwendungsmöglichkeiten bezüglich der Auswahl der Kühlmittel. So kann er mit Luft, H_2, CO_2 bis zu 500° (mit H_2 versprödet er unter dem Einfluß der Bestrahlung), mit Na bis zu 800° und mit Bi und Hg bis zu 400° angewandt werden. Wegen des relativ hohen Einfangsquerschnittes (rund zehnmal größer

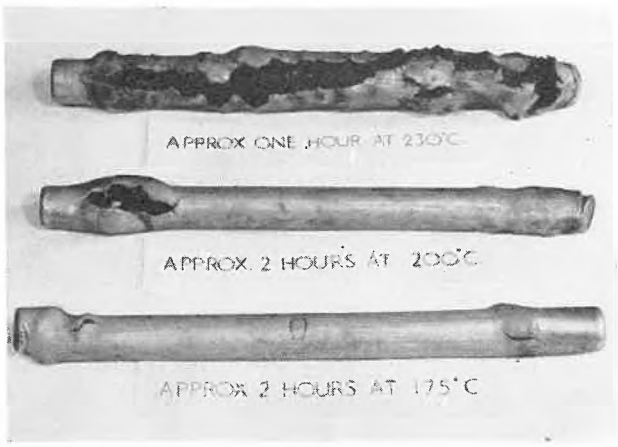


Abb. 1. Korrosion an «defekten» mit Aluminium umhüllten Uranstäben im Wasser (nach K. M. CARLSEN, JENER, Norwegen)

als Aluminium) kommt rostfreier Stahl als Umhüllungsmaterial von natürlichem Uran nicht in Frage.

Die Umhüllungen müssen den ihnen gestellten Anforderungen gerecht sein, denn Fehler, z. B. kleine Löcher oder Risse, können ein Element durch Korrosion mit dem Kühlmittel weitgehend zerstören. In Abb. 1 ist die Wirkung der Korrosion durch Wasser an mit Aluminium umhüllten Stäben gezeigt. In die Umhüllung, die ohne metallische Verbindung auf die Uranstäbe gezogen ist, wurde vorgängig je ein kleines Loch von 1mm Durchmesser gemacht.

Legiert man Uran z. B. mit 9 bis 12 % Molybdän oder Niob, so kann dadurch die Korrosionsbeständigkeit stark erhöht werden. Das Ausmaß dieser Zulegierung jedoch ist so groß, daß man das Uran an ^{235}U anreichern muß, um es in Reaktoren verwenden zu können.

Verhalten von Uran bei Temperaturbeanspruchung

Besonders ungünstig wirkt sich die Anisotropie der α-Phase bei Verwenden des Urans bei erhöhten Temperaturen aus. Durch die Ausdehnung in 2 Richtungen, begleitet von einer gleichzeitigen Kontraktion in der dritten Richtung, entstehen im Mikrogefüge irreversible Veränderungen, die sich bei wiederholter Temperaturbeanspruchung addieren. Bei ungünstigen metallurgischen Voraussetzungen erfolgt eine Verlängerung unter gleichzeitiger Einschnürung der Uranstäbe; die Verlängerung kann z. B. bei einer 3000fachen Wechseltemperaturbeanspruchung von 50 auf 550 °C ein Sechsfaches der ursprünglichen Länge ausmachen[1]. Solch ungünstige metallurgische Zustände entstehen durch gerichtetes Erstarren, grobes Korn und vor allem Walztexturen. Nebst Wärmebehandlung, z. B. Erhitzen ins β-Gebiet mit nachfolgendem Abschrecken, kann zusätzlich durch Zulegieren von z. B. 0,2 % Mo ein sehr feines Korngefüge erhalten werden, wodurch Dimensionsänderungen des ganzen Stückes weitgehend vermieden werden können.

[1] Frank G. Foote, Physical Metallurgy of Uranium, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 8 (1955) S. 555.

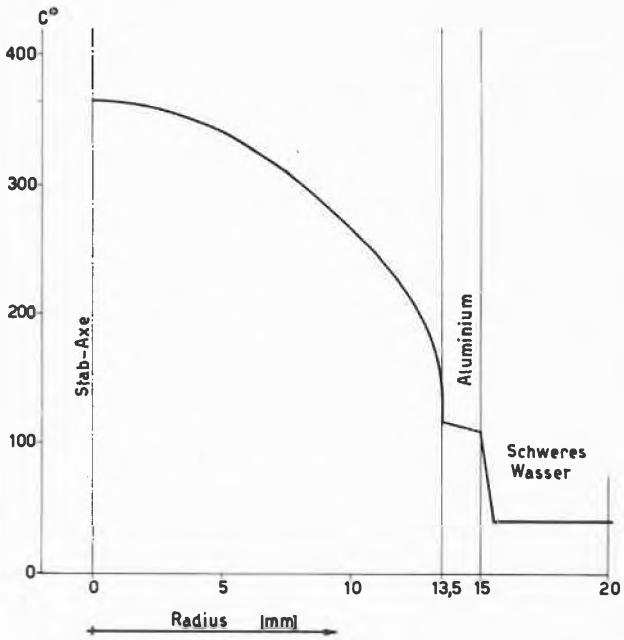


Abb. 2. Temperaturverteilung in einem Spaltstoffelement in Reaktormitte (D_2O stationär). Reaktorleistung = 20 MW, wovon 94 % im Uran und 6 % im Moderator. Stabdurchmesser: Uran = 27 mm, mit Hülle = 30 mm

Ein weiterer Punkt, der beim Reaktorbau berücksichtigt werden muß, sind die relativ tiefen Phasenumwandlungstemperaturen (668 und 774°). Betrachtet man z. B. die Temperaturverteilung in einem Uranstab, wie sie für den Schwerwasserreaktor «Diorit» in Würenlingen errechnet worden ist (vgl. Abb. 2), so stellt man fest, daß bei einem Stab in der Reaktormitte sich radial eine Temperaturdifferenz von über 300° einstellt. Die Schwerwassertemperatur im Reaktortank beträgt 60 °C (an der betreffenden Stelle des Stabes 40°).

Bei Leistungsreaktoren ist man an möglichst hohen Temperaturen des Kühlmittels, z. B. 300 °C, interessiert, um einen wirtschaftlichen Nutzeffekt zu erzielen. Nimmt man nun für diese Temperatur des Kühlmittels eine ähnliche Temperaturdifferenz innerhalb des Stabes an, so wird bereits die Temperatur der α-β-Umwandlung

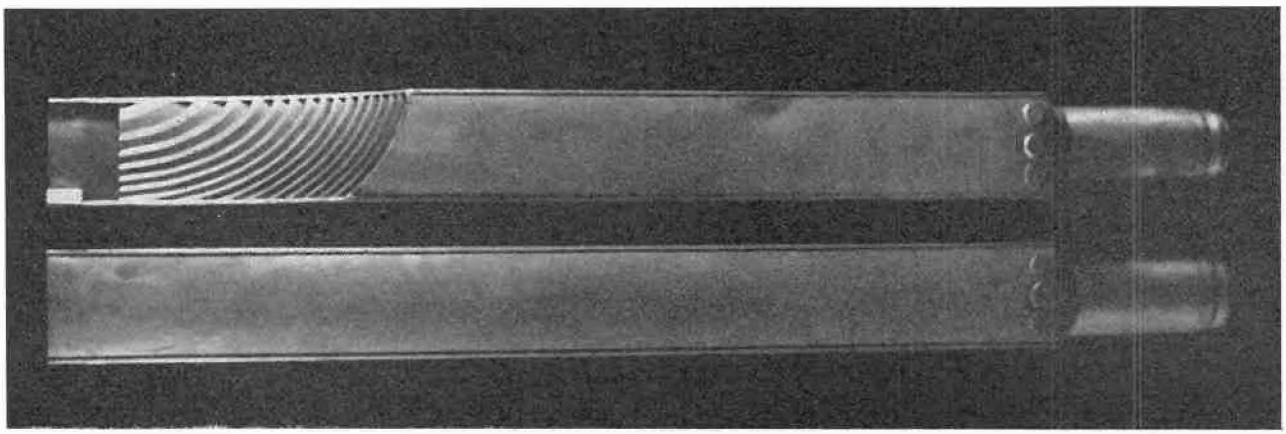


Abb. 3. Spaltstoffelemente des «Saphir»-Reaktors. Das obenstehende aufgeschnittene Element zeigt die 18 Aluminiumplatten, in welche der Kernbrennstoff (20 % ^{235}U) eingewalzt ist

überschritten. Eine solche Umwandlung jedoch muß unter allen Umständen vermieden werden, da das Atomvolumen in der β-Phase größer ist als in der α-Phase, was eine mechanische Schädigung des Spaltstoffelementes zur Folge hätte. Dies kann z. B. durch eine gute Wärmeabführung mittels einer metallischen Verbindung zwischen Spaltstoffen und Umhüllung im Zusammenhang mit einer andern geometrischen Anordnung erzielt werden. Die Möglichkeit, die γ-Phase durch Zulegieren von z. B. 12 % Mo zu tiefen Temperaturen zu stabilisieren, fällt aus Rücksicht auf den Neutronenhaushalt für natürliches Uran weg.

Verhalten von Uran unter Bestrahlung

Die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften durch Neutronenbestrahlung beruhen darauf, daß das Kristallgitter in seinem Aufbau gestört wird. Da Uran selbst Brennstoff ist, werden nicht nur Atome durch hochenergetische Neutronen und Spaltprodukte aus ihren Gitterplätzen geschlagen, sondern es lagern sich auch Spaltprodukte im Gitter ein. Das führt im Gegensatz zu andern bestrahlten Metallen dazu, daß die Strahlungsschäden auch nach langen Wärmebehandlungen nicht mehr rückgängig gemacht werden können. Nach einer Bestrahlung von einem integrierten Neutronenstoß von z. B. 10^9 *nvt* (n = Anzahl Neutronen/cm^2, v = Geschwindigkeit der Neutronen, t = Bestrahlungszeit) nimmt die Zerreißfestigkeit je nach den metallurgischen Ausgangsbedingungen um 25 bis 60 % ab, die Fließgrenze bis zu 100 % zu, die Schlagfestigkeit um ungefähr 60 bis 70 % ab, die Mikrohärte um etwa 15 % zu[2-3]. Bezüglich der Formbeständigkeit überlagern sich im Reaktorbau der Einfluß der Bestrahlung und der Wechseltemperaturbeanspruchung. Im allgemeinen jedoch ist eine Volumenzunahme zu beobachten, die nebst Einlagerung von Spaltprodukten im Gitter auch auf Hohlräume im Uran zurückzuführen ist, von denen man annimmt, daß sie durch die bei der Spaltung entstehenden Edelgase, vor allem Xenon und Krypton, verursacht werden.

Mit den mechanischen Eigenschaften ändern sich auch der elektrische Widerstand, die Wärmeleitfähigkeit usw.

Ähnlich wie bei der Wechseltemperaturbeanspruchung kann auch der Einfluß der Bestrahlung durch eine geeignete Gefügeausbildung stark vermindert werden, doch lassen sich die Resultate aus Versuchen der Wärmebeanspruchung nicht streng auf das Verhalten unter Bestrahlung übertragen.

Brennstoffelemente mit angereichertem Uran

Den hier aufgezeigten Nachteilen des metallischen Urans kann dadurch begegnet werden, daß man Uran nicht in metallischer Form, sondern als Oxyd, Carbid, Silizid usw. verwendet. Dies bringt jedoch den Nachteil mit sich, daß man eventuell nicht mehr die nötige Dichte

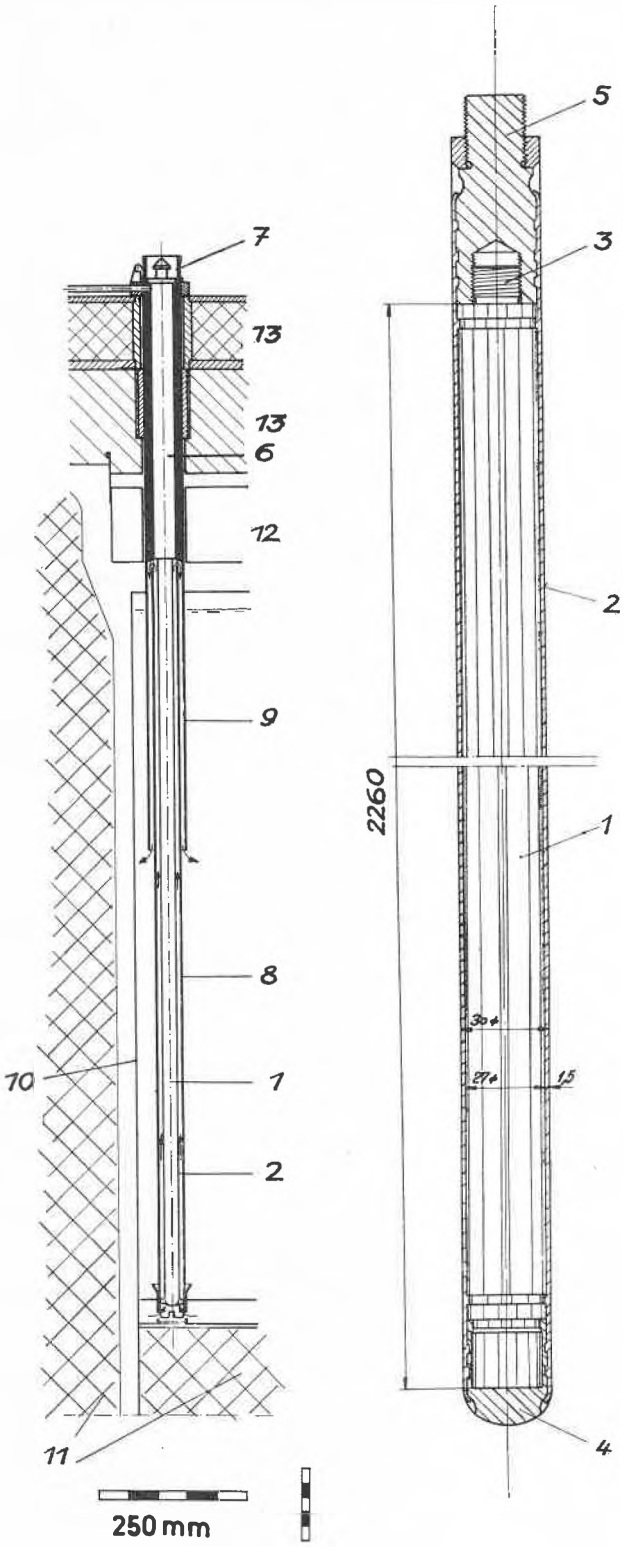


Abb. 4. Brennstoffelemente des Schwerwasserreaktors «Diorit»

1 Uranstab. 2 Al-Umhüllung. 3 Zapfen. 4 Unteres Endstück. 5 Oberes Endstück. 6 Verlängerungszapfen. 7 Greifkopf. 8 Wasserleitrohr. 9 Siphonrohr. 10 Reaktortank. 11 Graphitreflektor. 12 Leichtwasserreflektor. 13 Obere Reaktorabschirmung

[2] S. T. Konobeevsky *et al.*, Effect of Irradiation on Structure and Properties of Fissionable Materials, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 8 (1955) S. 681.

[3] S. F. Pugh, Damage Occurring in Uranium During Burn-up, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 8 (1955) S. 443.

an Uran hat, um einen Reaktor mit natürlichem Uran zu betreiben. Die Strahlenschäden kann man auf ein Minimum reduzieren, indem man spaltbares Material, metallisches oder keramisches Uran, in ein anderes Material dispergiert.

Nebst den Vorteilen bei der Auswahl der Matrizen und der in ihnen dispergierten Uran-Verbindungen bezüglich Korrosionsbeständigkeit haben diese Art Brennstoffelemente noch den Vorteil, daß sich die Strahlenschäden auf kleine Bereiche lokalisieren lassen, ohne daß vorerst das ganze Element in Mitleidenschaft gezogen wird.

Die Brennstoffelemente der Reaktoren in Würenlingen

Beim Swimming-Pool-Reaktor «Saphir» werden Brennstoffelemente vom obgenannten «dispersion-type» verwendet. Das spaltbare Material (Uranoxyd) ist in Aluminium dispergiert, wobei jedoch angereichertes Uran verwendet werden muß (20 prozentige Anreicherung an ^{235}U). Die Herstellung solcher Elemente ist kurz folgende: Uranoxyd (entsprechend 9,5 g ^{235}U) und Aluminiumpulver werden gemischt und zu einem Stück von etwa $57 \times 51 \times 6$ mm gesintert. Das Sinterstück wird dann in einen Aluminiumrahmen gelegt und oben und unten mit Aluminiumplatten zugedeckt. Das ganze Sandwich wird darauf zu leicht gewölbten Platten von 70 mm Breite und 610 mm Länge verwalzt. 18 solche Platten werden zu einem Element vereinigt, wie dies in Abb. 3 gezeigt ist.

Im Gegensatz zum «Saphir» wird beim Schwerwasserreaktor «Diorit» natürliches Uran in metallischer Form verwendet. Nahezu 6 t Uran werden in 243 zylindrischen Stäben den Brennstoff für diesen Reaktor bilden. Die gewalzten und wärmebehandelten Uranstäbe haben eine Länge von 2260 mm und einen Durchmesser von 27 mm (vgl. Abb. 4). Das Uran (1) wird in dem oberen Endstück (5) mittels eines Zapfens (3) verschraubt und darüber wird eine Al-Hülle von 1,5 mm Wanddicke (2) gezogen. Somit kann der für den Wärmeabfluß notwendige gute Kontakt zwischen Uran und Aluminium erreicht werden. Die Umhüllung wird an den beiden Endstücken dicht verschweißt. Das ganze Brennstoffelement hängt in der oberen Abschirmung (13) und kann mit dem Greifkopf (7) herausgezogen werden. Der Uranstab (1) mit der Umhüllung (2) ist von einem Wasserleitrohr (8) umgeben, durch welches das schwere Wasser zur Kühlung von unten her emporfließt, oben umgelenkt wird und weiter unten durch das Siphonrohr (9) in den Reaktortank austritt.

Chemische Spaltstoffaufarbeitung

Von P. Baertschi
Reaktor AG, Würenlingen

Einleitung

Bei heterogenen Reaktoren, wie etwa beim «Saphir» oder beim «Diorit» in Würenlingen, müssen nach einer mehr oder weniger langen Betriebsdauer die Spaltstoffelemente ersetzt werden. An Stelle der «ausgebrannten» Elemente kommen entweder solche mit neuem oder solche mit regeneriertem Spaltstoff. Die Notwendigkeit der Erneuerung der Spaltstoffelemente kann verschiedene Gründe haben:

1. Die Vergiftung des Spaltstoffes durch Spaltprodukte

Unter den bei der Uranspaltung auftretenden Spaltprodukten gibt es verschiedene stabile oder langlebige instabile Atomkerne mit ausgeprägtem Absorptionsvermögen für langsame Neutronen. Es sind dies vor allem die Atomkerne ^{99}Tc, ^{103}Rh, ^{131}Xe, ^{143}Nd und ^{149}Sm. Die ständige Zunahme dieser parasitären Neutronenabsorber führt zu einer zunehmenden und bleibenden Verschlechterung der Neutronenökonomie im Reaktor. Schließlich sind für die Aufrechterhaltung der Kettenreaktion nicht mehr genügend Neutronen verfügbar, das heißt, der Reaktor wird nicht mehr kritisch. Dieses «Ausbrennen» der Spaltstoffelemente ist also in erster Linie eine Vergiftungserscheinung und braucht durchaus nicht von einer Abnahme des spaltbaren Materials (Uran-235 und Plutonium-239) begleitet zu sein; unter geeigneten Bedingungen entsteht gleich viel oder sogar mehr spaltbares Plutonium als Uran-235 durch Spaltung verschwindet, aber auch bei solchen Reaktoren setzt die Vergiftung durch Spaltprodukte der Kettenreaktion schließlich ein Ende.

2. Der unzulängliche metallurgische Zustand der Spaltstoffelemente

Die ungünstigen metallurgischen Eigenschaften von α-Uran können zu starken Deformationen der Uranstäbe und zu Rissen in der Umhüllung führen (vgl. A. Steinegger, S. 266). Um größere Schäden zu vermeiden, ist ein sofortiger Ersatz solcher defekter Spaltstoffelemente erforderlich.

3. Die Bildung von ^{240}Pu und ^{242}Pu

Bei Plutonium produzierenden Reaktoren muß die Entstehung von höheren, nicht spaltbaren Pu-Isotopen, wie ^{240}Pu und ^{242}Pu, nach Möglichkeit unterdrückt werden. Die Konzentration dieser unerwünschten Isotope, die aus ^{239}Pu durch Einfang weiterer Neutronen entstehen, nimmt mit steigender Bestrahlungsdauer rasch

zu. Die Gewinnung von hochprozentigem ^{239}Pu erfordert deshalb eine Uranaufarbeitung nach relativ kurzen Bestrahlungsperioden.

Grundsätzliches zur Spaltstoffaufarbeitung

Für das weitere Schicksal der ausgebrannten Spaltstoffelemente gibt es grundsätzlich zwei Alternativen, zwischen denen auf Grund ökonomischer Gesichtspunkte gewählt werden muß, nämlich

Wegwerfen des ausgebrannten Urans und Behandlung als radioaktiver Abfall;
chemische Regenerierung durch Abtrennung der Spaltprodukte.

Es hat sich bis heute gezeigt, daß die Regenerierung in den weitaus meisten Fällen zweckmäßiger ist als das Wegwerfen, d.h. daß die Kosten für die Regenerierung geringer sind als der Wert des regenerierten Urans und des daraus isolierten Plutoniums. Bei vielen Reaktoren mit natürlichem Uran als Spaltstoff nimmt der Wert desselben im Verlauf des Reaktorbetriebes sogar beträchtlich zu, weil die Wertvermehrung durch das entstehende Plutonium die Wertverminderung des Urans zufolge des Verschwindens von ^{235}U überwiegt (vgl. CULLER[1]). In zunehmendem Maße werden auch die radioaktiven Spaltprodukte (fälschlicherweise als radioaktiver Abfall bezeichnet) nützlichen Anwendungszwecken zugeführt, wodurch die chemische Spaltstoffaufarbeitung auch aus dieser Perspektive an Interesse gewinnt.

Die chemische Spaltstoffaufarbeitung besteht im Prinzip in einer Reinigung des Urans von den hochaktiven Spaltprodukten und – in den meisten Fällen – einer Isolierung des beim Reaktorbetrieb entstandenen Plutoniums. Die verwendeten chemischen Operationen sind im allgemeinen konventioneller Natur, müssen jedoch in ihrer Durchführung den zusätzlichen, durch die enorme Radioaktivität bedingten Anforderungen angepaßt werden. Die wichtigsten dieser für radiochemische Operationen im großen Maßstab zusätzlichen Anforderungen sind:

Verwendung höchst wirksamer Trennmethoden (die Spaltprodukte müssen bis auf etwa den zehnmillionsten Teil aus dem Uran entfernt werden);
Wahl von Prozessen, die sich leicht fernsteuern lassen, da die Apparateräume nicht zugänglich sind;
Vermeidung von kritischen Anhäufungen von spaltbarem Material;
hohe Zuverlässigkeit, Betriebssicherheit und Lebensdauer der Anlagen (Ersatz und Reparaturen sind wegen der Radioaktivität kaum durchführbar und sehr kostspielig);
hohe Strahlungsbeständigkeit von Chemikalien und Konstruktionsmaterialien;
ausreichende Abschirmung gegen γ-Strahlung.

Die bisherige Erfahrung mit solchen radiochemischen Anlagen hat gezeigt, daß Unfälle dank den rigorosen Sicherheitsvorkehrungen erheblich seltener sind als in normalen chemischen Fabriken.

[1] *AEC-Report* TID-7534. Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels, Brussels 20–25 May 1957.

Für die Abtrennung von Uran und Plutonium von den Spaltprodukten haben sich bis heute zwei Gegenstrom-Extraktions-Prozesse mit organischen Lösungsmitteln als besonders leistungsfähig erwiesen. Beim «Redoxprozeß» verwendet man Methyl-isobutylketon (Hexon); beim «Purexprozeß» Tributyl-phosphat (in Benzin gelöst) als Extraktionsmittel. Abgesehen von diesem Unterschied arbeiten die beiden Verfahren im Prinzip sehr ähnlich. Das im folgenden kurz skizzierte Purex-Trennverfahren bildet die Grundlage der in Mol (Belgien) geplanten Aufbereitungsanlage «Eurochemic» der OECE, die voraussichtlich auch die Uranstäbe unseres Schwerwasserreaktors «Diorit» aufarbeiten wird. Eine eigene Aufbereitungsanlage in der Schweiz wäre zumindest für die nähere Zukunft unökonomisch, da die Aufbereitungskosten auf Grund der bisherigen Erfahrungen erst bei einem Jahresdurchsatz der Größenordnung von 1000 t Uran tragbar werden[1].

Zusammensetzung des bestrahlten Urans und seine Aufarbeitung nach dem Purexprozeß

Die Spaltstoffelemente des «Diorits» werden voraussichtlich für einen Dauerbetrieb von etwa anderthalb Jahren bei einer mittleren Wärmeproduktion von 15000 kW ausreichen, was einer Belastung von etwa 1500 Megawatt-Tagen je Tonne Uran entspricht. Nach dieser Betriebsdauer enthält das Uran je Tonne rund 1,7 kg Spaltprodukte und etwa 1 kg Plutonium. Gleichzeitig ist der Gehalt an ^{235}U von 0,7 % auf etwa 0,5 % gesunken. Eine Abschätzung der ungefähren elementaren Zusammensetzung des Spaltproduktgemisches ergibt folgende Werte (je Tonne Uran)[2].

Zr 210 g; Mo 160 g; seltene Erden 510 g; Cs 150 g; Sr 60 g; Ba 80 g; Y 30 g; Ru, Rh, Pd 110 g; Fe 45 g; Kr 25 g; Xe 200 g; übrige Elemente etwa 100 g.

Die wichtigsten Beiträge zur Radioaktivität des Spaltproduktgemisches nach dreimonatiger Lagerzeit liefern die Atomkerne ^{90}Sr, ^{91}Y, ^{144}Ce, ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{103}Ru.

Gewisse Spaltprodukte, wie Ce, Zr, Nb, Mo und Ru, bieten erhebliche, jedoch nicht unüberwindliche Schwierigkeiten hinsichtlich ihrer Abtrennung von Uran und Plutonium.

Zur Aufarbeitung werden die hochaktiven Spaltstoffelemente dem Reaktor entnommen und anschließend etwa drei Monate lang in einem tiefen Wasserbassin gelagert, wodurch einerseits die Radioaktivität um ein Vielfaches abnimmt und anderseits gewisse kurzlebige Atomsorten verschwinden, welche die chemische Aufbereitung stören würden (^{131}J, ^{237}U, ^{239}Np). Die Spaltstoffelemente gelangen hierauf in genügend abgeschirmten und gekühlten Transportbehältern in die Aufbereitungsanlage. Die Radioaktivität des Urans ist immer noch sehr hoch und entspricht etwa derjenigen einer gleichen Menge von reinem Radium. Die damit verbundene Wärmeproduktion erreicht etwa 5 kW je Tonne Uran.

[2] M. BENEDICT und TH. H. PIGFORD, *Nuclear Chemical Engineering*, McGraw Hill Book Co. 1957.

Als erste Operation in der Aufbereitungsanlage erfolgt die Entfernung der Aluminiumumhüllung von den Uranstäben entweder auf mechanische Weise oder durch Auflösen in Natronlauge. Es folgt die Auflösung des hochaktiven Urans in Salpetersäure zu unreinem Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$. Diese Lösung wird dem Purex-Extraktionsprozeß zugeführt, der in Abb. 1 schematisch und vereinfacht dargestellt ist.

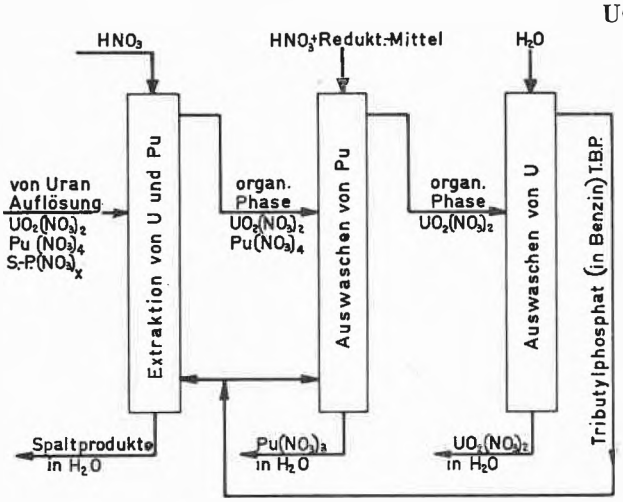


Abb. 1. Purexprozeß

In einer ersten Extraktionskolonne erfolgt die Abtrennung der mit Tributylphosphat (TBP) extrahierbaren Nitrate von Uran und Plutonium von den nicht extrahierbaren Nitraten der Spaltprodukte. Diese fließen als wässerige Lösung vom untern Kolonnenende in große, unterirdische Lagertanks und bilden den sogenannten radioaktiven Abfall, dessen Weiterverarbeitung und Verwertung einen eigenen, großen Problemkreis darstellt. Die vom obern Kolonnenende abgehende organische TBP-Phase mit sämtlichem Uran und Plutonium wird einer zweiten Kolonne zugeführt, in welcher die Trennung der beiden Elemente erfolgt. Das Pu^{4+} wird durch ein der Auswaschlösung beigemischtes Reduktionsmittel in den nicht extrahierbaren 3wertigen Zustand übergeführt und gelangt dadurch vollständig in die unten abfließende wässerige Lösung, während das Uranylnitrat unverändert in der TBP-Phase bleibt. In einer dritten Kolonne wird schließlich das Uranylnitrat aus der TBP-Phase mit Wasser zurückextrahiert, wodurch die TBP-Lösung für erneute Extraktion in den ersten zwei Kolonnen verfügbar wird. Schließlich werden die um einen Faktor von etwa 10^4 gereinigten Lösungen von U- und Pu-Nitrat in einem weitern, in Abb. 1 nicht wiedergegebenen Extraktionszyklus hochgereinigt. Der ganze Prozeß umfaßt 7 Extraktionskolonnen und erlaubt eine kontinuierliche Entfernung der Spaltprodukte (Dekontaminierung) um einen Faktor von rund 10^7 bei einer Ausbeute von über 99 % an Uran und Plutonium. Der Prozeß kann gut von einem entfernten Kommandoraum gesteuert und überwacht werden. Da praktisch die gesamte Aktivität mit den Spaltprodukten bereits in der ersten Kolonne entfernt wird, erübrigen sich schwere Abschirmungen für die folgenden Extraktionskolonnen.

Die weitere Aufarbeitung des hochgereinigten, praktisch nicht mehr radioaktiven Uranylnitrats kann durch konventionelle chemische Verfahren erfolgen, und zwar:

$$UO_2(NO_3)_2 \xrightarrow[\sim 300°]{\text{Erhitzen}} UO_3 \xrightarrow[H_2 \sim 600°]{\text{Reduzieren}} UO_2 \xrightarrow[HF]{\text{Fluorieren}} UF_4$$

$UF_4 \xrightarrow{\text{Reduzieren Ca}}$ U-Metall

U-Metall $\xrightarrow{\text{Fabrikation}}$ Spaltstoffelement

Das äußerst giftige und stark α-aktive Plutonium kann unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen (Arbeiten in hermetisch dichten «Glove-Boxes») ganz ähnlich wie das Uran zu Plutoniumoxyd oder Metall übergeführt werden. Als reines spaltbares Material leistet es in Form geeigneter Spaltstoffelemente wertvolle Dienste zur Erhöhung der Neutronenproduktion in Reaktoren.

Der besprochene und in Abb. 2 schematisch dargestellte Uranregenerierkreislauf ist recht kostspielig. Bei einem Preis von Fr. 170.– je kg natürlichen Urans liegen die Regenerierungskosten in der Gegend von Fr. 120.–. Man ist deshalb, besonders im Hinblick auf die Produktion billiger Energie in Kernkraftwerken, sehr darum bemüht, einfachere und billigere Regenerierprozesse zu entwickeln. In Abb. 2 sind drei verschiedene, zurzeit intensiv studierte Möglichkeiten der Abkürzung des Regenerierkreislaufs angedeutet, und zwar:

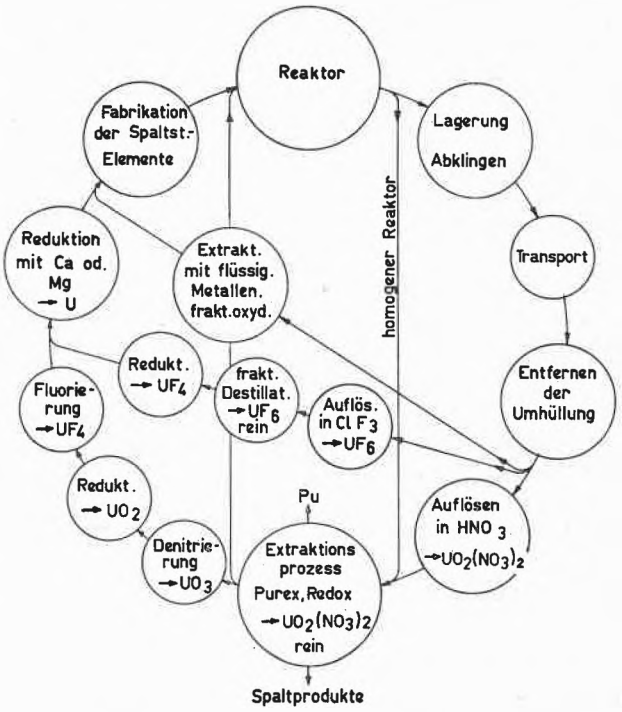


Abb. 2. Regenerierkreisläufe für Uran

a) *Verfahren der Fluorid-Destillation.* Das Uranmetall wird mit Chlor- oder Bromtrifluorid zu flüchtigem Uranhexafluorid umgesetzt und dieses durch fraktionierte Destillation von den andern Fluoriden getrennt. Die Aufarbeitung des Plutoniums erfolgt auf nassem Wege durch Lösungsmittelextraktion.

b) *Pyrometallurgische Prozesse.* Das Uran bleibt im metallischen Zustand. Die Spaltprodukte aus dem geschmolzenen Uran werden mit flüssigen, unmischbaren Metallen (z. B. Mg) extrahiert oder durch selektive Oxydation in der Schlacke angereichert. Die Spaltprodukte werden durch diese Verfahren nur unvollständig entfernt und die Refabrikation der Spaltstoffelemente muß wegen der verbleibenden Radioaktivität ferngesteuert erfolgen.

c) *Kontinuierliche Spaltproduktabtrennung beim homogenen Reaktor.* Der für den Chemiker besonders attraktive homogene Reaktor ergibt mit dem als Uranylsalz in Wasser (Moderator) gelösten Spaltstoff bei weitem den einfachsten Regenerierkreislauf. Die Regenerierung (z. B. Purex-Prozeß) erfolgt kontinuierlich und mit dem Reaktor direkt gekoppelt.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß die chemische Spaltstoffaufarbeitung ein sehr wichtiges Teilproblem der Kernenergiegewinnung darstellt.

Bei der Entwicklung neuer Reaktortypen muß der Frage nach entsprechenden Möglichkeiten für ökonomische Spaltstoffkreisläufe die gebührende Beachtung geschenkt werden.

Die Isotopenproduktion in Kernreaktoren

Von P. Tempus
Reaktor AG. Würenlingen

Eine Aufgabe der heutigen Versuchsreaktoren ist bekanntlich die Herstellung von Radioisotopen. Auf einigen Gebieten – so zum Beispiel in der Medizin – hat die Nachfrage bereits so feste Formen angenommen, daß die Atomzentren dazu übergegangen sind, die wichtigsten Isotope in regelmäßigem Turnus herzustellen, ohne erst die ausdrückliche Bestellung abzuwarten. Zu diesen gehören ^{198}Au, ^{32}P, ^{131}I, ^{51}Cr, ^{14}C, ^{24}Na und ^{60}Co. Viele andere Isotope werden auf Bestellung hergestellt.

Die Frage, warum gerade die Kernreaktoren ein so bedeutendes Instrument der Isotopenproduktion geworden sind, läßt sich einfach beantworten: Der Reaktor ist die intensivste Neutronenquelle, die uns heute zur Verfügung steht, und Neutronen eignen sich besonders gut für diese Zwecke. Im Prinzip ist es natürlich auch möglich, mit Hilfe der in Cyclotronen, Synchrotronen usw. beschleunigten Protonen, Deuteronen, He- und Kohlenstoffkernen oder durch energiereiche γ-Strahlung Radioisotope zu erzeugen. Die Ausbeute ist aber viel geringer als bei Beschuß mit Neutronen, einmal weil die elektrischen Ladungen von Geschoß und Zielkern sich stark abstoßen, zum andern, weil die Zahl der in Beschleunigern erzeugbaren Geschoße sehr klein ist. Neutronen dringen dagegen leicht in die Kerne ein, und ein Uranreaktor liefert sie in großen Mengen.

Es soll hier nur auf die Möglichkeiten eingegangen werden, die ein Kernreaktor für die Isotopenproduktion bietet. Dieser stellt für diesen Zweck vor allem Neutronen zur Verfügung, und zwar mit allen Energien von einigen MeV bis hinunter zu einigen hundertstel eV. Letztere sind die thermischen Neutronen, von denen für die Produktion radioaktiver Isotope vor allem Gebrauch gemacht wird. Ihre Energie entspricht der von Gasmolekülen bei Zimmertemperatur, und sie stehen im Reflektor in recht reiner Form zur Verfügung. In der Mitte des Reaktors hingegen sind alle Energien vertreten. Mit der erzeugten γ-Strahlung von einigen MeV lassen sich keine Kernreaktionen erwirken. Die Protonenproduktion ist bedeutungslos, ebenso die α-Strahlung. Eine ganze Reihe von Radioisotopen speziell im Gebiet der seltenen Erden liefert der Reaktor in Form von Spaltprodukten gleich fertig, leider aber als Gemisch mit großen Strahlungsintensitäten, so daß die Aufarbeitung dieses schon an sich analytisch nicht einfach zu handhabenden Gemisches noch schwieriger wird. Der Radiochemiker betrachtet daher dieses Geschenk mit gemischten Gefühlen. Soweit das, was der Reaktor bietet.

Bei der praktischen Anwendung der Neutronen hält man sich meistens an die thermischen. Mit ihnen ist die Ausbeute am besten. Mit steigender Neutronenenergie nimmt sie ab, weil die Geschoße – bildlich gesprochen – rascher die kritische Zone um den Zielkern durchlaufen, die für den Einfang günstig ist. Beim Einfang von thermischen Neutronen reicht die dem Kern mitgeteilte Energie meist nicht aus, um ein Proton oder gar ein α-Teilchen auszustoßen, sondern sie wird als γ-Quant ausgestrahlt. Die Ordnungszahl von gebildeten und ursprünglichen Kernen ist die gleiche. Aus Gold-197 wird Gold-198. Deshalb ist es nicht möglich, die durch solche n,γ-Reaktionen entstehenden Radioisotope auf chemischem Wege vom inaktiven Material zu trennen.

Der schnellen Neutronen bedient man sich der meist schlechten Ausbeute wegen nur in vereinzelten Fällen.

Verfolgt man bei einer Bestrahlung die Zunahme der spezifischen Aktivität mit der Bestrahlungsdauer, so sieht man, daß die Kurve exponentiell ansteigt und sich einem Maximalwert nähert. Diesen bezeichnet man als Sättigungswert. Er ist proportional dem Neutronenfluß im Reaktor und dem Wirkungsquerschnitt des bestrahlten Materials. Der Wirkungsquerschnitt ist ein Maß für

die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Isotop eine Kernreaktion eingeht. Da er unbeeinflußbar ist, kann der Sättigungswert nur durch größeren Neutronenfluß erhöht werden. Ist die Bestrahlungsdauer gleich der Halbwertszeit des gebildeten Radioisotopes, so erhält man eine spezifische Aktivität von 50 % des Sättigungswertes. Nach zwei Halbwertszeiten steigt sie auf 75 %, nach sieben auf 99 % des Sättigungswertes. Es ist also praktisch wertlos, länger als sieben Halbwertszeiten zu bestrahlen.

Die Aufgaben, die sich stellen, lassen sich grob in drei Kategorien einteilen:

1. Aktivierung eines Elementes, das als solches oder in Form einer seiner Verbindungen vorliegt, wobei es nicht darauf ankommt, ob das Produkt mehrere Radioisotope des gewünschten oder eventuell auch eines andern Elementes enthält und wieviel inaktives Material beigemischt ist.
2. Gewinnung eines radiochemisch reinen Produktes, das jedoch inaktives Material enthalten darf. Radiochemisch rein heißt, daß nur ein einziges Radioisotop nachweisbar sein darf.
3. Trägerarme Lösungen, also solche, die nur ein Radioisotop mit so wenig wie möglich inaktivem Material enthalten sollen.

Kategorie 1 ist die einfachste. Man bestrahlt das Element als solches, als Oxyd, Carbonat oder Nitrat, da der Sauerstoff bzw. diese Anionen entweder nur sehr langsam oder zu sehr kurzlebigen Isotopen umgewandelt werden. Muß man einmal ein Anion nehmen, das stärker aktiviert wird, wie z. B. Chlorid, so läßt es sich nachher abtrennen. Oft ist es wichtig, im Ausgangsmaterial geringfügige Verunreinigungen zu entfernen, da diese wegen ihres großen Wirkungsquerschnittes stark aktiv werden und ihre Strahlung letztlich den größten Teil der Gesamtstrahlung ausmachen kann. Hat das bestrahlte Element mehrere stabile Isotope, so werden diese gemäß ihren individuellen Wirkungsquerschnitten umgewandelt. Deshalb entspricht die Zusammensetzung der gebildeten Strahlung nicht der gewichtsprozentualen Zusammensetzung im Ausgangsprodukt.

Kategorie 2 kann dann Schwierigkeiten bereiten, wenn das betreffende Elemente mehrere stabile Isotope besitzt, deren Atomgewichte nicht aufeinander folgen. So entstehen beim Bestrahlen von Zinn durch n,γ-Reaktionen die Isotope 113, 121, 123 und 125. Liegen die Halbwertszeiten weit auseinander, so gelangt man oft zu radiochemischer Reinheit, indem man durch kurze Bestrahlungszeit der Bildung des langlebigen Isotopes in merklichen Mengen zuvorkommt oder indem man nach langer Bestrahlung die Aktivität der kurzlebigen Isotope abklingen läßt. Als letzter Ausweg bleibt die Möglichkeit, von stabilen Isotopen auszugehen. Elektromagnetische Separatoren trennen besonders in den Vereinigten Staaten seit einigen Jahren Isotope in Grammquantitäten. Chemische Operationen können erforderlich werden, wenn die n,γ-Reaktion von anderen, vor allem von n,p-Reaktionen, konkurrenziert wird. Hier entstehen, selbst wenn man ein reines Isotop bestrahlt, zwei Radioisotope, eines besitzt jedoch eine andere Ordnungszahl.

Punkt 3, die Herstellung von trägerarmen Lösungen, ist der schwierigste. Bisher standen mehrere Wege offen, deren Gangbarkeit jedoch auf jeweils wenige Fälle beschränkt war. Zunächst gibt es mit schnellen Neutronen von etwa 1 bis 3 MeV einige n,p-Reaktionen mit guter Ausbeute. Als Beispiel seien die Reaktionen

$$^{32}S(n,p)\,^{32}P \text{ und } ^{35}Cl\,(n,p)\,^{35}S$$

erwähnt. Beide werden für die routinemäßige Produktion gebraucht.

Die zweite Möglichkeit beruht auf dem Szilard-Chalmers-Effekt. Das von der Kernreaktion betroffene Atom wird durch den Rückstoß aus seiner Bindung mit dem Rest des Moleküls herausgerissen. So kann Brom-82 durch Bestrahlen von *p*-Dibrom-Benzol mit hoher spezifischer Aktivität gewonnen werden. Der Effekt läßt sich auch zur Anreicherung von ^{76}As, ^{51}Cr, ^{60}Co, ^{64}Cu, ^{55}Fe, ^{59}Fe und ^{65}Zn verwenden. Die Spaltprodukte sind eine weitere Quelle. Das so wichtige ^{90}Sr wird aus ihnen gewonnen, ebenso das ^{137}Cs, das durch Ammoniumalaun mitgefällt und so abgetrennt wird. Manchmal ist auch ein Zerfallsprodukt eines Spaltproduktes von Interesse. Ist ersteres kurzlebig, so liefert man neuerdings die Muttersubstanz in einem sogenannten «Milker». Es handelt sich dabei um eine Apparatur, die die Muttersubstanz fest gebunden hält, es aber erlaubt, die Tochtersubstanz zu eluieren. Zum Beispiel bildet das ^{137}Cs ($T\,½ = 30$ y) durch β-Zerfall ^{137m}Ba ($T\,½ = 2{,}6$ m), das sich für industrielle Zwecke eignet. Man fixiert das Cäsium in einem Ionenaustauscher und kann das gebildete Barium mit einem geeigneten Lösungsmittel auswaschen. Dasselbe Prinzip wird zur Gewinnung von ^{132}I ($T\,½ = 2{,}3$ h) aus ^{132}Te ($T\,½ = 3{,}2$ d), und von ^{90}Y ($T\,½ = 64$ h) aus ^{90}Sr ($T\,½ = 28$ y) angewendet. Solche Milker haben den Vorteil, daß kurzlebige Isotope über weite Distanzen transportiert und die Lösungen gerade im Moment des Gebrauches hergestellt werden können.

Die eben erläuterte Methode ist natürlich nicht auf die Fissionprodukte beschränkt. So erhält man z. B. ^{111}Ag durch die Reaktion

$$^{110}Pd\,(n,\gamma)\,^{111m}Pd \xrightarrow[5{,}5\text{ h}]{IT} {}^{111}Pd \xrightarrow[22\text{ m}]{\beta^-} {}^{111}Ag$$

Dieses kann chemisch abgetrennt und angereichert werden. Sehr häufig gebraucht wird auch die Umwandlung

$$^{130}Te\,(n,\gamma)\,^{131}Te \xrightarrow[30\text{ h} + 25\text{ m}]{\beta^-} {}^{131}I$$

zur Gewinnung des medizinisch wichtigen ^{131}I.

In einigen Fällen ließ sich der Beschuß mit Tritiumkernen (t) anwenden, die auf Grund der Reaktion

$$^{6}Li\,(n,t)\,^{4}He$$

im Reaktor mit guter Ausbeute erzeugt werden können. Auf diesem Wege wird Fluor-18 hergestellt, indem man $LiCO_3$ bestrahlt. Die gebildeten Tritiumkerne reagieren mit dem Sauerstoff des Carbonats:

$$^{16}O\ (t,n)\ ^{18}F$$

^{18}F hat eine Halbwertszeit von 112 Minuten und ist das langlebigste unter den Fluorisotopen. Verwendet man $LiCO_3$, das 95 % ^6Li enthält, so kann man zu einer spezifischen Aktivität von 3 bis 4 mC/g gelangen.

Die Tritiumreaktion wird auch zur Gewinnung des einzigen Magnesiumisotopes verwendet, dessen Halbwertszeit eine Verwendung in der Tracerchemie zuläßt. Es ist das Magnesium-28 mit einer Halbwertszeit von 21,3 Stunden. Man bestrahlt in diesem Falle eine Folie aus Li-Mg-Legierung. Das verwendete Lithium ist am leichteren Isotop angereichert und enthält 95 % ^6Li. Es spielt sich die Umsetzung

$$^{26}Mg\ (t,p)\ ^{28}Mg$$

ab. Man erreicht so eine Aktivität von 1 mC/g. Dass diese Umwandlung möglich ist, erstaunt im ersten Moment, da die Tritiumkerne eine maximale Energie von nur 2,73 MeV besitzen, während sie zur Überwindung der Potentialschwelle des Magnesiums theoretisch 2,88 MeV benötigen. Es müssen also Tunneleffekte im Spiel sein, die die Reaktion trotzdem ermöglichen.

Neuerdings gibt es aber Anzeichen, daß der Wunsch, jedes Isotop trägerfrei herzustellen, verwirklicht werden kann. In den Vereinigten Staaten, in England und in Frankreich arbeitet man daran, die elektromagnetischen Separatoren auch zur Trennung radioaktiver Gemische einzusetzen. Schwierigkeiten bereitet weniger die Strahlung als die sehr schlechte Ausbeute dieser Geräte, die eine Produktion zu tragbaren Preisen noch ausschließt, doch kann sich die Lage in einigen Jahren ändern.

Der Bestrahlungsvorgang selbst ist sehr einfach. Das zu bestrahlende Material muß so in Aluminiumbüchschen verpackt werden, daß keine aktiven Produkte daraus entweichen können. Die Büchschen werden dann in den Bestrahlungskanälen einem zweckentsprechenden Flux ausgesetzt. Dabei muß dafür gesorgt werden, daß die bei den Kernumwandlungen entstehende Wärme abgeführt wird.

Der Chemiker sorgt zunächst dafür, daß geeignetes Material zur Bestrahlung gelangt. Vor allem sind es Reinheitsanforderungen, die hier eine Rolle spielen.

Nach der Bestrahlung wird ein großer Teil der Isotope gleich an den Verbraucher gesandt. Die Chemie kommt dort ins Spiel, wo Operationen zur Anreicherung des Radioisotopes ausgeführt werden. Auch die Herstellung spezieller Lösungen (kolloidales Gold), die Abtrennung von Fremdaktivität und die Aufarbeitung der Spaltprodukte ist Sache des Chemikers.

Alle Arbeiten mit solchem stark aktiven Material können nur im Hot-Labor in abgeschirmten Zellen durchgeführt werden.

Erfahrungen mit der Papierchromatographie bei toxikologischen Untersuchungen

Von Jolanda Schmidlin-Mészáros

Aus dem chemischen Laboratorium (Leiter Dr. sc. techn. S. Wehrli)
des Gerichtlich-Medizinischen Institutes der Universität Zürich (Direktor: Prof. Dr. med. F. Schwarz)

Meinem verehrten Chef, Herrn Prof. Dr. med. F. Schwarz, zum 60. Geburtstag

Am internationalen Kongreß für gerichtliche Medizin in Brüssel (1952) wurde erstmals über die Anwendung der Papierchromatographie in der forensischen Toxikologie berichtet[1]. Dabei wurde eine Tabelle über die chromatographische Trennung von Barbituraten reproduziert. Die Ergebnisse waren damals noch nicht sehr ermutigend, lagen doch die mittleren r_F-Werte (Wanderungsgeschwindigkeit) für neun bekannte Derivate innerhalb eines relativ engen Rahmens, nämlich zwischen 0,80 und 0,97. Damit war keine signifikante Differenzierung erreicht. In der Zwischenzeit sind aber bereits Fortschritte erzielt worden, und die Methode hat eine weite Verbreitung gefunden.

Auch wir stellten uns schon vor Jahren die Aufgabe, die am Institut anfallenden toxikologischen Analysen regelmäßig auch durch papierchromatographische Untersuchungen zu ergänzen. Vorläufig haben uns die zahlreichen verschiedenartigen Einzelfälle zu interessanten Einzelstudien geführt. Mit der Zeit dürfte die Auswertung von Serienuntersuchungen gleichartiger Ausgangsmaterialien auch wertvolle statistische Erkenntnisse liefern.

Ein unter bestimmten Bedingungen klar definierbarer r_F-Wert ist heutzutage bei Reinheitsprüfungen von Substanzen zu einer Beweiskonstanten geworden. In der forensischen Toxikologie hat man allerdings nur selten reine Ausgangsmaterialien zur Verfügung. Vielmehr müssen die Substanzen in der Regel vorerst aus Organen oder Körperflüssigkeiten isoliert werden. Dennoch liefert die

[1] V. M. Palmieri und C. Romano, *Arch. Ital. Sci. Farmacol.* 2 (1952) 3.

Papierchromatographie in bezug auf zahlreiche Wirkstoffe zuverlässige Untersuchungsergebnisse, vor allem, was Schlafmittel, Pyrazolone und Alkaloide betrifft. Hier hat sich uns die Methode schon in verschiedener Hinsicht bewährt:

1. Ermittlung des r_F-Wertes als zusätzliche Konstante zur Identifikation von Wirkstoffen.
2. Vergleich von Spurenmaterial und Kontrollmaterial.
3. Differenzierung unklarer Tüpfelreaktionen.
4. Differenzierung von chemischen Gruppenreaktionen.
5. Befreiung wirksamer Substanzen von Ballaststoffen (Reinigung).
6. Auftrennung von Gemischen (Kristallgemische, Sublimationsbeläge).
7. Semiquantitative Bestimmungen.

Wenn verschiedene Organrückstände in gleichen Mengen nebeneinander aufgetragen werden, ergeben sich unter Umständen auch biologische Einblicke (Verteilung, Depotbildung).

Selbstverständlich wird die Papierchromatographie andere gerichtlich anerkannte Untersuchungsmethoden nicht verdrängen, hingegen wertvoll ergänzen. Der Beweiswert ihrer Ergebnisse ist wohl nicht überall gleichrangig und gelegentlich sogar gering, zusammen mit anderen Analysendaten erleichtert sie aber unter Umständen eine Identifizierung ganz wesentlich und vermag besonders andere Resultate zu erhärten. Zudem sind Chromatogramme oder deren Photographien willkommene Dokumente.

Zur Extraktion der Stoffe aus dem Substrat bedienen wir uns eines modifizierten Ausschüttelungsverfahrens nach STAS-OTTO.

Die Organteile werden zerkleinert, mit Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit Alkohol kalt digeriert. Die vereinigten Extrakte dunstet man nach dem Filtrieren im Vakuum bis auf einen kleinen wässerigen Rest ein. Die wässerige Lösung sowie Körperflüssigkeiten (Urin, Serum, Liquor) werden mit Chloroform bei verschiedenen *p*H-Werten ausgeschüttelt. Man erhält dann:

bei *p*H unter 3 (kongosauer): Barbiturate, bromhaltige Schlafmittel bzw. Carbaminsäurederivate

bei *p*H 6,8 (neutral): Doriden, Persedon, einige synthetische Morphinderivate

bei *p*H 8,2 (schwach alkalisch): die Morphingruppe, auch die meisten synthetischen Morphinabkömmlinge, Pyrazolone (schwach basische Alkaloid-Gruppe),

bei *p*H über 9: Strychningruppe (stark basische Alkaloidgruppe).

Die Verteilung der Wirkstoffe ist nicht absolut, sondern entspricht der Löslichkeit in zwei Phasen, wobei die Löslichkeiten von verschiedenen Faktoren abhängig sind. Die einzelnen Chloroformfraktionen werden dann entwässert und nach dem Filtrieren ausschließlich bei Zimmertemperatur eingedunstet. Da der Rückstand oft dunkel gefärbt und ölig ist, bedarf es meistens weiterer Reinigungen (alkohol-wässerige Fällungen und Reextraktion mit Chloroform), was häufig mit großen Verlusten der gesuchten Substanz verbunden ist. Es kann eine säulenchromatographische Reinigung, wie sie von W. PAULUS und H. J. MALLACH[2] für die meistverbreiteten Barbiturate beschrieben wurde, von Vorteil sein. Die Studie über Sedormid von S. BISAZ[3] beleuchtet ausführlich die diesbezüglichen Probleme.

Den gereinigten Rückstand teilen wir auf:

a) für Tüpfelreaktionen,
b) für die Mikrosublimation im Vakuum[4],
c) für papierchromatographische Untersuchungen,
d) eventuell für spektrophotometrische Untersuchung.

Im folgenden sei kurz über einige unserer Erfahrungen bei der Anwendung der Papierchromatographie berichtet.

I. Schlafmittel

1. Barbiturate

Bei unseren Untersuchungen auf Barbiturate gelangte die eindimensionale, absteigende Papierchromatographie zur Anwendung. Dieses Verfahren scheint uns am übersichtlichsten und erlaubt am leichtesten Vergleiche von nebeneinander aufgetragenen Substanzen und Kontrollpräparaten. Als Papier verwenden wir Whatman Nr. 1 in der Größe von 32 × 57 cm. Nach Versuchen mit einer Reihe von Lösungsmitteln verwenden wir nun für Routineuntersuchungen Isoamylalkohol, gesättigt mit wässerigem Ammoniak, und lassen zudem in Ammoniakatmosphäre laufen. Wir halten diese Kombination deshalb für besonders geeignet, weil die Unterschiede der r_F-Werte erhöht werden. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Barbiturate erwies sich als stark abhängig vom *p*H. Unsere diesbezüglichen Ergebnisse decken sich also mit denjenigen von L. G. ALLGEN[5]. Dieser Autor hat sich zudem mit der dunklen Fluoreszenz der Barbiturate im UV-Licht beschäftigt, weshalb auch wir die Chromatogramme vor oder nach der Entwicklung im UV-Licht prüften. Die Resultate waren nicht überzeugend. Wir fanden nämlich, daß bei der Untersuchung von Organrückständen häufig ganze Kolonnen fluoreszieren, so daß ein r_F-Wert nicht ermittelt werden kann und eine einwandfreie Deutung der Befunde kaum möglich ist.

Wir entwickeln deshalb die Chromatogramme mittels der Zwikkerschen Reaktion[6]. Diese Probe besitzt auf der Tüpfelplatte, wie H. SCHREIBER[7] erst kürzlich wieder hervorhob, lediglich eine breite Gruppenspezifität und kann durch keine analytischen Reagens-Variationen für eine bestimmte Substanz eigentlich spezifisch gestaltet werden. Trotzdem ist sie noch heute eine der wichtigsten Reaktionen in der Toxikologie geblieben. Die erfolgreiche Übertragung auf die Papierchromatographie erhöhte nicht nur ihre Gruppenspezifität, sondern ver-

[2] *Arzneimittel-Forsch. 4* (1954) 391.
[3] Diss. Zürich 1942.
[4] F. KUENG, Diss. Zürich 1952.
[5] *Svensk Farmac. Tidskr. 188* (1953) 57 sowie ein uns 1955 zugeschicktes Abstract.
[6] J. J. ZWIKKER, *Pharmac. Weekbl. 68* (1931) 975, *ib. 69* (1932) 1178.
[7] *Kriminalistik 11* (1957) 328.

lieh ihr durch die nun möglich gewordene Auswertung des r_F-Wertes (unter Umständen mit Lösungsmittelvariation) und der Fleckengröße vielfach die Bedeutung einer qualitativen und semiquantitativen Bestimmungsreaktion.

Saccharin[8] und Sulfonamide[9], die ebenfalls eine positive Zwikkersche Probe geben, haben sich bei unseren Untersuchungen bis jetzt noch nie als störende Substanz geltend gemacht, wobei wir die Sulfonamide dadurch ausschalten, daß wir die Chloroform-Extraktionen der Barbitursäurederivate in stark saurem Milieu vornehmen[10].

Vorerst lassen wir die Papierchromatogramme bei Zimmertemperatur trocknen, setzen sie aber unmittelbar vor der Entwicklung dem Föhn aus. Die Entwicklung selbst erfolgt durch Bespritzen oder mit getränktem Wattebausch, unter Verwendung folgender Lösungen:

Lösung I: 0,25 % Kobaltnitrat in absolutem Äthylalkohol oder Methanol.

Lösung II: 0,3 % Piperidin in absolutem Alkohol oder Methanol.

Jedesmal nach dem Aufbringen einer Lösung wird mittels Föhn wieder sorgfältig getrocknet. Dadurch wird ein Zerfließen der Flecken vermieden. Hervorzuheben ist, daß die Anfärbung nicht augenblicklich erfolgt, sondern daß sich die lila Farbe der Flecken nur langsam einstellt.

Konzentrationen der Entwickler, wie sie sonst bei der Tüpfelreaktion verwendet werden, erwiesen sich hier als ungünstig, da die erste Lösung bei zu hoher Konzentration das ganze Papier rosarot anfärbt und die zweite Lösung einen mehr oder weniger intensiven Grauton hervorruft.

Besondere Aufmerksamkeit ist der Atmosphäre des Raumes zu schenken. Diese darf weder sauer noch chlorhaltig sein, ansonst Zersetzung eintreten kann und die Entwicklung der lila Farbe ausbleibt.

Während die entsprechenden Farbreaktionen auf der Tüpfelplatte nur für kurze Zeit haltbar sind, kann beim Papierchromatogramm im allgemeinen mit einer Haltbarkeit von mehreren Wochen gerechnet werden. Je nach der Konzentration der aufgetragenen Substanz kann sie sogar noch länger sein (monatelang). Eine Dokumentation ist also ohne weiteres möglich, nötigenfalls durch Photographie. Die Zeitangaben über die Haltbarkeit gelten allerdings nur für die Entwicklung mit Piperidin. Werden anstatt Piperidin Ammoniakdämpfe verwendet, was durchaus möglich ist, blaßt die lila Färbung rascher aus. Ein Überschuß von Ammoniak kann überdies die Entstehung von Hexaminkobalt(III)-barbiturathydroxyd bewirken und damit zu einer braungrauen Verfärbung führen, worauf bereits ZWIKKER hinwies.

Was die Empfindlichkeit der Methode anbelangt, ist sie leider nicht sehr hoch. Sie liegt in der Größenordnung von einigen hundert γ. Immerhin zeigte sich, daß bei Suicidfällen diese Größenordnung in den Organextrakten meistens überschritten wird. An sich ist es möglich, bei der Durchführung der Zwikkerschen Reaktion am Papier schon geringere Mengen von etwa 10 bis 20 γ zu erfassen, doch wird dann im allgemeinen bei der Interpretation ein Unsicherheitsfaktor zu berücksichtigen sein. Will man am fertigen Chromatogramm zuverlässige r_F-Werte bestimmen, so sind größere Mengen nötig. Dies ist besonders dann der Fall, wenn man aus den entwickelten Flecken die Wirkstoffe wieder extrahieren, zersetzen und die Barbiturate sublimieren will.

Hier besteht übrigens ein einfaches Verfahren darin, daß man die Flecken mit Bleistift markiert, sie direkt am Papier mit Salzsäuredämpfen zersetzt, dann klein zerschneidet und die Schnitzel im Vakuumröhrchen der Mikrosublimation unterwirft.

Mit dem beschriebenen Verfahren lassen sich die Barbiturate bereits weitgehend trennen. Es ergeben sich folgende r_F-Werte:

Luminal	0,2 bis 0,4	(verzogen)
Veronal	0,5	
Dial	0,6	
Noctal	0,62	
Phanodorm . . .	0,65	(mit lilabräunlichem Rückstand an der Auftragsstelle; seine Zersetzung ist geradezu typisch)
Numal	0,7	
Medomin	0,72	
Dipropal	0,75	
Pentobarbital . .	0,8	
Sandoptal . . .	0,82	
Amytal	0,85	
Seconal	0,86	

Die Erfahrung auf verschiedenen Gebieten der Papierchromatographie hat uns allerdings gelehrt, niemals die absoluten r_F-Werte als einziges Kriterium für die Identifikation anzunehmen, sondern vor allem auf die vergleichenden relativen Wanderungsgeschwindigkeiten (Kontrollpräparate) zu achten. Wir tragen deshalb bei allen unseren Bestimmungen auf dem gleichen Papier immer auch bekannte Standardlösungen auf, die uns als Vergleichsbasis dienen.

Interessant erscheint uns die Arbeit von G. HUEBNER und E. PFEIL[11]. Diese Autoren entwickeln die Barbiturate mit 0,1 % $KMnO_4$-Lösung, wobei die Barbitale als helle Flecken auf rotviolettem Grund erscheinen. Allerdings werden auch die Papiere angegriffen, so daß man des papierchromatographischen Vorteils der Zurückgewinnung von Substanz eventuell verlustig geht.

2. *Doriden*

In den letzten Jahren gelangten mehr und mehr Suicidfälle mit Doriden zur Beobachtung. Als α-Phenyl-α-äthylglutarimid ist dieser Stoff im Körper leicht abbaubar. So stellten F. GROSS, J. TRIPOD und R. MEIER[12] fest, daß nach peroralen Gaben bei Hunden im Harn kein Doriden zu finden war. Auch P. MÜLLER und F. ROHRER[13], die über klinische Erfahrungen berichteten, heben hervor,

[8] WAGENAAR, *ZBL. II. 1* (1932) 208.
[9] B. BECK, *Microchim. Acta 29* (1941) 206.
[10] Literatur bei W. MOHRSCHULZ, *Süddtsch. Apotheker-Z. 90* (1950) 335.
[11] *Z. physiol. Chem. 296* (1954) 225.
[12] *Schweiz. med. Wschr. 85* (1955) 305.
[13] *Schweiz. med. Wschr. 85* (1955) 309.

daß auf Grund unveröffentlichter chemischer Untersuchung ein sehr rascher Abbau des Doridens im Körper anzunehmen sei. Unsere Erfahrungen decken sich mit diesen Beobachtungen. Extraktions- und Ausschüttelungsversuche zeigten immerhin, daß sich Doriden bei hohen toxischen Dosen (Suicidfälle) auch aus Organen ermitteln läßt, und zwar ergaben die schwach sauren bis neutralen chloroformischen Auszüge (*p*H 6,8 bis 7,0) die beste Ausbeute. Kristalle konnten wir aber bei der Vakuumsublimation nur in denjenigen Fällen erhalten, in denen uns Mageninhalt, Erbrochenes oder Getränkerückstände zur Verfügung standen.

Bereits im ersten, von P. Gerster, H. Scholer und M. Zueger[14] publizierten Suicidfall mit Doriden konnten wir feststellen, daß dieses Präparat ebenfalls eine positive Zwikkersche Reaktion gibt, ein Umstand, der sich in der Papierchromatographie auswerten ließ. Der Farbton ist blaßlila und – was besonders betont sei – nicht lange haltbar. Ein nicht zu übersehender Nachteil liegt darin, daß relativ große Mengen (mg) aufgetragen werden müssen, um eine positive Reaktion zu bekommen. Wir haben deshalb eine weitere Entwicklungsmethode geprüft, nämlich mit K-Bi-Jodid-Lösung am Papier, und erhielten eine orangerote Farbreaktion.

Das K-Bi-Jodid als allgemeines Alkaloidreagens wurde in der Form eines modifizierten Dragendorff-Reagens verwendet:

850 mg Bismutylnitrat, in 10 cm³ Eisessig und 40 cm³ Wasser gelöst,
8 g KJ, in 20 cm³ Wasser gelöst.
Beide Lösungen gemischt, in brauner Flasche aufbewahrt.

Vor dem Entwickeln mischt man 1 cm³ Stammlösung mit 2 cm³ Eisessig und 10 cm³ Wasser nach der Vorschrift von H. Jatzkewitz[15].

Ein unter Umständen entscheidender Vorteil dieser Entwicklungsmethode gegenüber der Zwikkerschen Reaktion besteht darin, daß die Substanz nicht in Mengen von Milligrammen aufgetragen bzw. vorhanden sein muß, um ein positives Resultat zu zeitigen, sondern daß hier schon Größenordnungen von 100 γ oder eventuell weniger genügen.

Als Lösungsmittel dienten uns entweder mit Wasser gesättigtes Butanol oder Butanol-Ameisensäure-Wasser im Verhältnis 11 : 1 : 7 oder Iso-amylalkohol, mit Ammoniak gesättigt. Durchwegs war die Wanderungsgeschwindigkeit des Doridens groß. Die r_F-Werte lagen im Bereich von 0,85 bis 0,9.

Wohl am zuverlässigsten läßt sich Doriden spektrophotogrammetrisch von den Barbituraten abgrenzen, und zwar fanden wir in alkoholischer Lösung von Urinrückständen schwache Maxima im Bereich des UV, während die Barbitursäurederivate in neutralen oder schwach sauren Lösungen entsprechende Charakteristika nicht erkennen ließen.

Die Mikrosublimation im Vakuum lieferte nur einen schmierigen, etwas körnigen Belag mit unscharfen Schmelzintervallen, so daß zwar eine Anreicherung von Doriden erreicht werden konnte, eine Identifikation auf Grund von Kristallisationsproben aber außer Betracht fiel. Damit treten Spektrophotometrie (typische Maxima) λ 264, 258, 252 mμ und Papierchromatographie als Nachweismethoden stark in den Vordergrund, bedürfen aber noch der Verfeinerung. Bezüglich der papierchromatographischen Untersuchungen halten wir vorläufig die Ansetzung mehrerer Proben mit verschiedenen Lösungsmitteln für unerläßlich und empfehlen eine Entwicklung sowohl mit dem Zwikkerschen Reagens als auch mit K-Bi-Jodid, um die bestehenden Nachweismethoden so weit als möglich auszuschöpfen. Nur auf diese Weise dürften zuverlässige Ergebnisse zu erwarten sein.

Unsere Versuche, Abbauprodukte des Doridens papierchromatographisch zu erfassen, scheiterten bis jetzt. Demgegenüber konnte die Forschungsgruppe der Ciba AG im Harn von Hunden, denen das Präparat verfüttert worden war, α-Phenylglutarimid in einer Ausbeute von etwa 4 % isolieren. An unserem Institut sind nun weitere diesbezügliche Untersuchungen nach der Methode von J. Kebrle und K. Hoffmann[16] im Gange, doch kann über die Ergebnisse erst später berichtet werden.

Die Schwierigkeiten des papierchromatographischen Doriden-Nachweises hat kürzlich auch J. Bäumler[17] hervorgehoben. Es wird in dieser Richtung noch einige Arbeit zu leisten sein.

3. Carbaminsäurederivate

1. Bromfreie: Sedormid

Über die Ermittlung von Sedormid bei Vergiftungsfällen hat an unserem Institut bereits S. Bisaz[3] gearbeitet. Die damals gezogenen Schlußfolgerungen gelten noch heute. Die einzige einigermaßen typische Farbreaktion nach Drumond läßt sich auf die Papierchromatographie übertragen. Die getrockneten Papiere werden zuerst mit HNO_3- und anschließend mit Ammoniakdämpfen beräuchert. In Gegenwart von Sedormid zeigt sich dann ein gelber Fleck. Die Farbreaktion ist jedoch nicht stark. Damit sie eintritt, muß die Substanz in der Größenordnung von Milligrammen vorliegen. Wir haben die Probe schon in mehreren Fällen mit Erfolg angewendet. Ein positives Ergebnis ist allerdings nur nach einer Einnahme großer Mengen (Suicid) zu erwarten.

Der Vollständigkeit halber erwähnen wir, daß uns als Lösungsmittel jeweils Iso-amylalkohol/Ammoniak diente. Dabei kann der r_F-Wert mit 0,9 angegeben werden.

2. Bromhaltige

Hier kommen in erster Linie Adalin und Bromural in Betracht. Diese Medikamente werden im Körper rasch abgebaut, und dabei kann im Urin gelegentlich Brom nachweisbar sein. Wir suchten deshalb nach einer pa-

[14] *Schweiz. med. Wschr. 85* (1955) 991.
[15] *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 292* (1953) 942.
[16] *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 767.
[17] *Mitt. Lebensm. Hyg. 48* (1957) 135.

pierchromatographischen Nachweismethode für Brom. Mehrere vorerst ausprobierte Entwickler, so Goldchlorid, HCl, Stärke und $KClO_3$, fuchsinschweflige Säure, Kaliumchromat oder H_2O_2, vermochten nicht zu befriedigen. Am besten hat sich uns bisher folgendes Vorgehen bewährt:

Verseifung der Substanzen am Papier, Oxydation des abgespaltenen KBr mit H_2O_2 in Essigsäure und Entwicklung mit Fluorescein. Dabei erscheint Tetrabromfluorescein (= Eosin). Die Verseifung erfolgt mit alkoholischer KOH (die etwa 50% Wasser enthält) bei etwa 100 °C im Trockenschrank. Um die Einwirkung zu verlängern, wird das Papier wiederholt mit Wasser benetzt. Die Fluoresceinlösung verwenden wir in einer Konzentration von 0,01%. Zur Oxydation mischen wir H_2O_2 in Essigsäure, Verhältnis 1 : 10. Während bei der Entwicklung KBr rasch die rosarote Farbe des Eosins erscheinen läßt, verläuft die Reaktion mit Adalin und Bromural nur langsam. Die Erfaßbarkeit liegt in der Größenordnung von 100 γ. Im übrigen verweisen wir auf F. Feigl[18], wo die Grundlagen der oben beschriebenen Farbreaktion näher erörtert sind.

Verschiedene Lösungsmittel haben etwas unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten zur Folge:

	KBr	Adalin	Bromural
Iso-amylalkohol/Ammoniak, gesättigt	0,05	0,9	0,85
Butanol/Ameisensäure/Wasser 11 : 1 : 7	0,05	0,88	0,86
Methyläthylketon/Alkohol/Wasser 70 : 15 : 15	0,75	Front	Front

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß KBr erheblich langsamer läuft als die beiden Schlafmittel. Somit besteht eine Differenzierungsmöglichkeit zwischen primär vorhandenem KBr, das verhältnismäßig kurze Wanderungsgeschwindigkeiten zeigt, und dem durch nachträgliche Verseifung am Papier entstandenen KBr, dessen r_F-Wert demjenigen der bromhaltigen Schlafmittel entspricht.

II. Pyrazolone

Feigl hat viele seiner Tüpfelreaktionen auf Papier übertragen und seine einschlägigen Ausführungen gelten zum Teil auch für papierchromatische Untersuchungen. Dies trifft unter anderem für den Nachweis von Pyrazolonabkömmlingen zu. In dieser Gruppe stehen Pyramidon und Antipyrin im Vordergrund.

Am Papier zeigt Pyramidon im UV-Licht eine rote Fluoreszenz, was ohne spezielle Behandlung zur Erkennung herangezogen werden kann und insofern ein einigermaßen typisches Identifizierungsmerkmal darstellt, als die am weitesten verbreiteten Fluoreszenzen eine gelbgrüne Farbqualität aufweisen.

Als Entwickler läßt sich u. a. Eisen (III)-chlorid in alkoholischer Lösung verwenden, mit welchem Reagens sich sowohl Pyramidon als auch Antipyrin rotviolett anfärben. Dabei besteht jedoch eine Differenzierungsmöglichkeit darin, daß die Farbe des Pyramidons verhältnismäßig rasch ausblaßt und braunbeige wird, während diejenige des Antipyrins monatelang haltbar ist. Nach unseren Beobachtungen ist diese Reaktion gegenüber Antipyrin empfindlicher als gegenüber Pyramidon. Salicylsäure läßt sich übrigens mit Eisen (III)-chlorid ebenfalls entwickeln. Die Probe ist sogar sehr empfindlich. Die Möglichkeit einer Abgrenzung ist dadurch gegeben, daß die Farbnuance im Vergleich zu den Pyrazolonen eher lilablau ist und daß die Salicylsäure überdies eindeutig langsamer wandert (r_F der Salicylsäure 0,2, des Pyramidons und des Antipyrins um 0,7 bzw. 0,8).

Bezüglich der Pyrazolone ergeben sich gut differenzierbare Farbnuancen auch bei der Entwicklung mit K-Bi-Jodid, und zwar färbt sich Pyramidon orangegelb mit ziegelrotem Einschlag, während Antipyrin hell orangegelbt kommt. Eine weitere selektionierende Reaktion stellt die Färbung mit 1% KNO_2 und Essigsäure dar, indem dabei Pyramidon als lila Fleck erscheint und sehr rasch wieder verblaßt, Antipyrin hingegen türkisgrün entwickelt und lange haltbar ist. Schließlich färbt *p*-Dimethylaminobenzaldehyd Antipyrin rot bis lila, wogegen Pyramidon farblos bleibt oder leicht gelb wird.

Phenacetin, das häufig in Kombinationspräparaten mit Pyrazolonen vorkommt, läßt sich gegenüber Pyramidon durch eine Entwicklung mit Na-nitroprussiat + Piperidin und 1% $K_2Cr_2O_7$ in 5% Schwefelsäure abgrenzen: Pyramidon kommt hellgrün, Phenacetin rot. Dabei ist darauf zu achten, daß nicht mit zu konzentrierten Reagentien gearbeitet wird, ansonst das Papier zerstört werden kann.

Beigefügt sei noch, daß Phenacetin – im Gegensatz zu Pyramidon und Antipyrin – mit K-Bi-Jodid keine Reaktion gibt und also auch dadurch unterschieden werden kann.

Eine im Hinblick auf die Differenzierung nicht uninteressante Beobachtung konnten wir bei der Verwendung verschiedener Lösungsmittel machen. Während mit Butanol-Ameisensäure-Wasser der r_F-Wert von Pyramidon 0,7 und derjenige von Antipyrin 0,8 beträgt, kehren sich die Verhältnisse bei der Anwendung von Isoamylalkohol (Ammoniak gesättigt) sozusagen um, indem hier nun Pyramidon eine Wanderungsgeschwindigkeit von 0,85 und Antipyrin eine solche von 0,65 bis 0,7 aufweist.

Gerade am Beispiel der Pyrazolone läßt sich die Arbeitsweise der Papierchromatographie in grundsätzlicher Hinsicht sehr schön demonstrieren, indem gezeigt werden kann, daß Einzelbefunde an sich vielleicht noch keinen oder einen nur geringen Beweiswert besitzen, daß aber die Heranziehung verschiedener Entwicklungsmethoden und Lösungsmittel schließlich eine ganze Gruppe von Befunden liefert, die zusammengenommen eine weitgehende Identifizierung und Differenzierung einer gesuchten Substanz erlauben.

III. Alkaloide

Bei der papierchromatographischen Untersuchung von Alkaloiden halten wir uns im wesentlichen an die grundlegende Arbeit von H. Jatzkewitz[19]. Wir lassen immer

[18] *Spot Tests*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1954.

[19] *Z. physiol. Chem. 292* (1953) 94.

mehrere Chromatogramme gleichzeitig laufen, und zwar mit Butanol-Ameisensäure-Wasser. Die Entwicklung erfolgt in erster Linie mit dem modifizierten Dragendorff-Reagens. Da jedoch damit eine ganze Reihe von Substanzen erfaßt wird, differenzieren wir gleichzeitig auch mit diazotierter Sulfanilsäure, Eisenchlorid und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd.

Während K-Bi-Jodid im allgemeinen sowohl mit den natürlich vorkommenden als auch mit den synthetischen Alkaloiden einen orangeroten Farbton gibt, nuanciert die diazotierte Sulfanilsäure wesentlich vielseitiger, allerdings auf Kosten der Empfindlichkeit. Die Entwicklung mit dem zuletzt erwähnten Reagens ist besonders für die Differenzierung des Cliradons von großer Wichtigkeit, indem dieser Stoff schon in Mengen von nur etwa 10γ mit einer einzigartig leuchtend-gelben Farbe kommt. Mit dieser Probe konnten wir den ursprünglich vermuteten Wirkstoff Cliradon beim Tod eines Süchtigen ausschließen und als verwendetes Suchtmittel Heptalgin nachweisen, wobei dem papierchromatographischen Befund entscheidendes Gewicht zukam. Morphin kommt mit diazotierter Sulfanilsäure nicht leuchtend gelb, sondern karminrot und unterscheidet sich dadurch vom Cliradon schon durch die Farbe. Die Ermittlung des r_F-Wertes erhöht die Sicherheit bei der Deutung entsprechender Farbreaktionen.

Bei Alkaloiduntersuchungen wird man die Papierchromatographie besonders dann mit Vorteil anwenden, wenn durch die üblichen Ausmittelungsverfahren keine Kristalle erhalten werden können oder die Rohrrückstände kein charakteristisches Spektrum im UV geben. In diesen Fällen, die gar nicht so selten vorkommen, wird man sich – abgesehen von Farbreaktionen – oft weitgehend auf r_F-Werte stützen müssen, wenn man nicht überhaupt auf eine Aussage über die Art des in Frage stehenden Wirkstoffes verzichten will.

Der Alkaloidnachweis hat die Toxikologen von jeher stark beschäftigt. Deshalb werden auch immer wieder einschlägige Erfahrungen publiziert. Was die papierchromatographischen Nachweismethoden betrifft, seien die Arbeit von E. Vidic[20] sowie diejenige von P. Seifert und G. Goldmacher[21] speziell angeführt.

Mit der Möglichkeit einer Selektionierung auf papierchromatographischem Wege haben die übrigen Untersuchungsmethoden auch auf dem Sektor der Alkaloide an Bedeutung noch gewonnen. So wird die schon vor mehr als dreißig Jahren aus unserem Institut erschienene Arbeit von H. Fischer[22] über Spektrographie und Fluoreszenzmethoden wieder vermehrt zu beachten sein.

IV. Andere Stoffe

Wir sind in den vorhergehenden Abschnitten auf die Schlafmittel, die Pyrazolone und die Alkaloide deshalb etwas näher eingetreten, weil sie den Hauptanteil unserer Untersuchungen ausmachen. So hatten wir innerhalb etwa zweieinhalb Jahren 88 Schlafmittel- und 36 Alkaloidfälle zu begutachten.

Daneben fallen aber auch laufend Fälle an, in welchen andere Stoffe eine Rolle spielen. Wir möchten nur erwähnen, daß uns die Papierchromatographie schon öfters bei der Klärung von vermuteten oder tatsächlichen Abtreibungsdelikten, wo von den Schwangeren nicht nur ein einzelnes, sondern mehrere Mittel auf einmal eingenommen wurden, sehr dienlich war, indem sie die Ermittlung der wirksamen Substanzen stark erleichterte. Aus wieder anderen Sektoren seien zwei Fälle kurz beschrieben:

Fall 1

Der 88jährige A.R. verstarb nach kurzer Somnolenz. Die von den Angehörigen in einer Apotheke veranlaßte Untersuchung einer kurz vor dem Tode gelassenen Urinportion auf Gifte ergab eine positive Zwikkersche Reaktion, die den Verdacht auf eine Barbituratintoxikation erweckte. Nach einer Farbskala soll die Intensität der Farbreaktion einem Barbituratgehalt des Urins von etwa 5 mg% entsprochen haben.

Da die Haushälterin testamentarisch begünstigt worden war und man bei der Hausdurchsuchung eine leere Packung von Dormona fand, kam sie in den Verdacht, ihrem Dienstherrn Schlafmittel verabfolgt zu haben. Es wurde die gerichtliche Sektion (Dr. med. E. Hardmeier) zur Klärung der Todesursache angeordnet. Die dabei erhobenen Befunde vermochten die Hypothese einer Schlafmittelintoxikation weder zu erhärten noch zu widerlegen. An sich konnte ein akutes Herzversagen auf organischer Grundlage als Todesursache in Betracht kommen.

Die nach mehreren Methoden durchgeführten Organuntersuchungen verliefen bezüglich des Barbituratnachweises negativ. Auf der Tüpfelplatte war allerdings die Zwikkersche Reaktion nicht sicher zu beurteilen, doch fiel sie in den Chromatogrammen eindeutig negativ aus.

Inzwischen stellte sich heraus, daß A.R. in ärztlicher Behandlung gestanden war und vom Arzt Tropfen mit Cedilanid und Coramin-Adenosin verordnet erhalten hatte. Diese Tropfen, die uns zur Untersuchung zugestellt wurden, gaben nun eine stark positive Zwikkersche Reaktion mit einem lila Farbton. Bei getrennt durchgeführten Proben auf der Tüpfelplatte waren Cedilanid und Coramin negativ, Adenosin-Coramin (Ciba) hingegen positiv. Zwei anschließend angesetzte Chromatogramme, auf welchen Organrückstände sowie Tropfen von Cedilanid, Coramin, Coramin-Adenosin Ciba und als Vergleichssubstanzen zudem Lösungen von Luminal, Veronal, Sandoptal und Seconal (Bestandteil des Dormona) gleichzeitig aufgetragen wurden, ergaben bei der Entwicklung mit dem Zwikkerschen Reagens eine lila Färbung mit Coramin-Adenosin Ciba, den Tropfen des Hausarztes und mit sämtlichen Barbituraten, keine Farbreaktion dagegen mit den Organrückständen, Cedilanid und Coramin allein. Es ist somit denkbar, daß das in den verordneten Tropfen enthaltene Adenosin-Coramin Ciba den Anlaß zu einer Fehldeutung der auswärts durchgeführten Zwikkerschen Reaktion darstellte. Wir prüften die Schnellmethode der auswertigen Untersuchung, mit welcher die Tropfen des Hausarztes, zu Normalurin zugesetzt, wahrhaftig Barbiturate vortäuschen könnten. Bei primärer Anwendung der Papierchromatographie wäre eine solche Fehldeutung weitgehend zu vermeiden gewesen, da sich das Coramin-Adenosin Ciba und die Tropfen auf Grund ihrer Wanderungsgeschwindigkeit am Papier gut gegenüber den Barbituraten abgrenzen lassen.

Bei weiteren Versuchen, die wir durchführten, zeigte sich, daß nur Coramin-Adenosin Ciba (*p*H 8 bis 8,5) positive Zwik-

[20] *Arzneimittel-Forsch. 5* (1953) 291.
[21] *Arch. Toxikol. 15* (1955) 305.
[22] Diss., Zürich 1925.

kersche Reaktion gab, eine Mischung der Einzelkomponenten Coramin und Adenosin (*p*H 6 bis 6,5) hingegen nicht.

Dieser Fall illustriert die Möglichkeit einer weiteren Differenzierung von positiven Zwikkerschen Reaktionen durch die zusätzliche Anwendung der Papierchromatographie.

Fall 2

Am Leintuch eines Witwers wurden rote Flecken festgestellt, welche von der Familie übernatürlichen Kräften zugeschrieben wurden. Mit der Zeit richtete sich der Verdacht allerdings gegen einen Schüler der sechsten Primarschulklasse, der auch sonst allerhand Allotria trieb.

Wir hatten das Leintuch dann zu untersuchen. Die Flecken ließen sich mit 96prozentigem Alkohol extrahieren. Die Extrakte waren schwach gelb und trübe. Das im Vakuum eingeengte Farbstoffkonzentrat zeigte ein *p*H von 7 bis 7,2 und schlug nach Zusatz von verdünnten Mineralsäuren in Rot um. Es mußte sich also um einen Indikatorfarbstoff handeln. Da im Leintuch neben dem Farbstoff auch Seifenrückstände vorhanden waren, ist der gelbe Farbton erklärt. Um übersichtliche Verhältnisse bezüglich des *p*H zu erhalten, setzten wir ein Papierchromatogramm mit Indikatorsubstanzen als Kontrollen an. Bei den vergleichenden Untersuchungen am gleichen Papier ließ sich feststellen, daß der zu identifizierende Farbstoff zur Gruppe der Dimethylaminoazobenzole gehörte.

Daß sich die Papierchromatographie in der forensischen Toxikologie im Verlauf der letzten Jahre einen wichtigen Platz erobert hat, braucht nicht speziell hervorgehoben zu werden. Wenn sie auch nicht als selbständige Methode angesprochen werden kann und bisherige Untersuchungsmethoden weder zu verdrängen noch zu ersetzen vermag, so gibt sie doch in vielen Fällen wertvolle Hinweise bezüglich der Identität von Substanzen, erlaubt Trennungen von Gemischen und liefert damit oft Ausgangsmaterialien, die sich dann chemisch oder physikalisch leichter weiterverarbeiten lassen als vorher. Es sei hier nur an die Spektrophotometrie erinnert, die bei toxikologischen Untersuchungen heutzutage eine große Rolle spielt und die um so zuverlässigere Ergebnisse liefert, je sauberer Stoffgemische getrennt werden konnten. Der forensische Beweiswert papierchromatographischer Befunde wird im Einzelfalle durch zielgerichtete Kontrolluntersuchungen sorgfältig abzuwägen sein. Nachdem nun laufend Erfahrungen mit dieser Methode publiziert werden, ist aber mit einer raschen Zunahme des Erfahrungsgutes und damit auch mit einer ständig zunehmenden Schlüssigkeit der Untersuchungsergebnisse zu rechnen.

Zusammenfassung

Es wurden einige Erfahrungen mitgeteilt, die wir mit der Papierchromatographie bei forensisch-toxikologischen Untersuchungen machen konnten. Es handelte sich um Stoffe aus der Gruppe der Schlafmittel, der Alkaloide und der Pyrazolone. Wir kamen zum Schluß, daß die Methode die bisherigen Verfahren in wertvoller Weise ergänzt und das analytische Vorgehen erleichtert, sofern sie mit der nötigen Kritik angewendet wird. Das Hauptgewicht legten wir auf die Darstellung differenzierender Untersuchungen zur Ermittlung und Identifizierung der am häufigsten verwendeten organischen Gifte. Wir wiesen dabei auf die Bedeutung vor allem des relativen r_F-Wertes als selektionierendes und zugleich identifizierendes Merkmal hin. Durch Verwendung verschiedener Flußmittel konnte oft eine noch schärfere Eingrenzung der in Betracht kommenden bzw. gesuchten Wirkstoffe erreicht werden. Eine weitere Differenzierungsmöglichkeit besteht darin, daß bei einzelnen Stoffgruppen durch Farbreaktionen am Papier signifikante Farbnuancen zur Geltung kommen, die zum Teil als weitgehend charakteristisch für einen bestimmten Wirkstoff der betreffenden Gruppe bezeichnet werden können.

Chronique Chronik Cronaca

Universität Freiburg. Zum neuen Rektor der Universität Freiburg wurde Professor Dr. J. KAELIN, Ordinarius für Zoologie und vergleichende Anatomie, gewählt.

Technikum Burgdorf. Dem Jahresbericht 1957/58 ist zu entnehmen, daß im Herbst 1957 60 Diplomanden der Elektro- und Maschinenabteilung und im Frühjahr 1958 67 Kandidaten der Abteilungen Hochbau, Tiefbau und Chemie die Diplomprüfung bestanden haben. Auf Ende des Schuljahres trat der Präsident der Aufsichtskommission, Ing. und Großrat O. GFELLER (Bümpliz), nach 30jährigem Wirken zurück. Ihren Rücktritt erklärten ebenfalls Ing. Dr. h. c. GERBER (Bern) als Mitglied der Aufsichtskommission und Bauingenieur BERSINGER als Mitglied der Prüfungskommission. Neu gewählt wurden: Ing. E. STUDER (Burgdorf) als Präsident, Ing. A. WETTSTEIN (Bern) und Ing. E. BINKERT (Bern) als Mitglieder der Aufsichtskommission und Ing. H. LOOSLI (Bern) als Mitglied der Prüfungskommission. Der Hauptlehrer für Chemie, Dr. MAX LÜTHI, konnte das Jubiläum seiner 25jährigen Lehrtätigkeit feiern.

† *Dr. E. Stöcklin.* In Binningen starb im 61. Altersjahr Dr. phil. ERNST STÖCKLIN, Leiter einer Farbstoff-Fabrikationsabteilung der Ciba AG in Basel.

† *Frédéric Joliot-Curie.* Am 14. August starb in Paris Professor FRÉDÉRIC JOLIOT-CURIE im Alter von 58 Jahren. Der Verstorbene, der seine Laufbahn als Techniker in einer Stahlfabrik begann, wo er rasch zum Ingenieur ernannt wurde, machte nachträglich die Reifeprüfung und begann im Jahre 1925 das Studium in Physik und Chemie. Er wurde von MARIE CURIE veranlaßt, als Assistent in das von ihr geleitete Radiuminstitut in Paris einzutreten. 1926 heiratete er ihre Tochter, Dr. IRÈNE CURIE. In gemeinsamer Arbeit mit seiner Frau machte er zahlreiche wichtige Entdeckungen, so unter anderem die der künstlichen Radioaktivität, die dem Forscherehepaar im Jahre 1935 den Nobelpreis für Physik eintrug. 1937 wurde F. JOLIOT zum Professor und zum Leiter des von ihm gegründeten Laboratoriums für Atomsynthese am Collège de France ernannt. Im Jahre 1944 wurde er zum Leiter der nationalen Zentralstelle für wissenschaftliche Forschung und 1946 zum hohen Kommissar für Atomenergie in Frankreich berufen. Nach seinen Plänen wurden die Forschungsinstitute in Châtillon und Saclay erbaut. Seine politische Aktivität – er gehörte seit 1944 dem Zentralkomitee der kommunistischen Partei Frankreichs an – führte 1950 zu seiner Amtsenthebung als Leiter der französischen Atomenergiekommission. Er behielt jedoch seine Professur an der Sorbonne und am Collège de France. F. JOLIOT-CURIE war Mitarbeiter zahlreicher ausländischer wissenschaftlicher Akademien.

Informations Informationen Notizie

Vortrag

Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT). Freitag, den 19. September 1958, 17 Uhr, im Hörsaal I des Maschinenlaboratoriums der ETH, Sonneggstraße 2, Zürich 6: Prof. Dr. techn. M. KURREIN (früher Professor an der TH Charlottenburg, darnach bis 1957 am Israel-Institute of Technology, Haifa) über: Mechanische Metallurgie (Zug, Druck, Biegung, Torsion, Scherung, unter besonderer Berücksichtigung der Mikrostruktur).

XVII. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie. Im Anschluß an die XX. Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie findet der XVII. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie vom 30. August bis 6. September 1959 in München statt. Das Hauptarbeitsgebiet des Kongresses ist die anorganische Chemie, wobei folgende Themen besonders behandelt werden: Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen; Hydridchemie; Chemie der Actiniden und Lanthaniden; Fluorchemie; Darstellung reinster Metalle; Wasserähnliche Lösungsmittel; Gasgleichgewichte; Halbleiter und Verbindungen der Halbmetalle; Ternäre Oxyde und Sulfide. Gleichzeitig mit dem Kongreß werden Symposien über Biochemie und über angewandte Chemie abgehalten. Am Symposium über Biochemie kommen zur Sprache: Naturfarbstoffe und ihre Biogenese; Struktur, Biogenese und Synthese biologisch wichtiger Oligopeptide. Das Symposium über angewandte Chemie ist den Themen gewidmet: Reaktionen unter extremen Bedingungen (Druck–Temperatur–Strahlung); Behandlung und Verwertung biogener und industrieller Abfallstoffe; Schädlingsbekämpfung (Resistenz–Analytik–Toxikologie). Das erste Rundschreiben mit allen Angaben ist erhältlich beim Generalsekretariat des XVII. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie, Meiserstraße 1, München.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Dreiding André, PD, Dr. chem., Chemisches Institut, Universität Zürich, Rämistraße 76, Zürich 1
Grob Eugen C., PD, Dr. phil., Viktoriarain 2, Bern
Lyssy Theodor, Dr. chem., c/o Dewey & Almy AG, Binzstraße 39, Zürich 3/45
Marani Renato P., dipl. Chem., Leumattstraße 31, Luzern
Syz Robert, dipl. Chem., Rothenhalde 20, Emmenbrücke LU
Wernli Walter, dipl. Chem., Wasserfluhweg 26, Aarau

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 19. Juni 1958

G. BÜCHI (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.), *Photochemische Reaktionen*

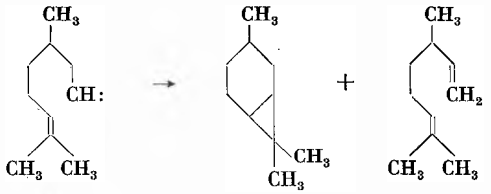
Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht entstehen aus Diazoniumverbindungen unter Stickstoffabspaltung sehr reaktionsfähige Verbindungen. Sie enthalten ein Kohlenstoffatom mit nur sechs Elektronen und werden als Carbene bezeichnet. DOERING stellte aus Diazomethan das einfachste Carben dar.

Die Carbene, welche der Vortragende und seine Mitarbeiter untersuchten, wurden nach folgenden Methoden gewonnen:

1. Das Hydrazon eines Ketons wurde nach der Methode von STAUDINGER mit HgO ins Diazoniumsalz übergeführt.
2. Diazoniumverbindungen wurden aus Oximen durch Umsatz mit Chloraminen hergestellt.

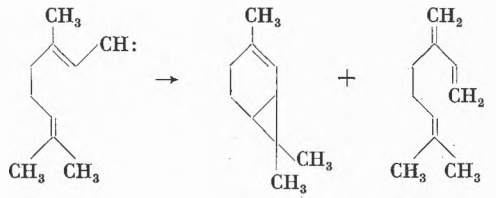
Die Diazoniumverbindungen wurden nicht isoliert, sondern direkt durch Lichtbestrahlung in die Carbene übergeführt, welche spontan weiterreagierten. Die Reaktionsprodukte konnten mit Hilfe der Gasphasenchromatographie getrennt und identifiziert werden.

Eine charakteristische Reaktion ist die des Carbens aus Citronellal (I)



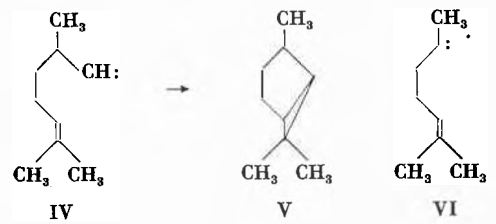
I Caran

Das Carben aus *trans*-Citral (II) liefert *cis*-Caren (III) als Hauptprodukt. Dafür gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten. Entweder wird das Carben zuerst in die *cis*-Form umgelagert und geht erst dann den Ringschluß ein, oder es ist stereochemisch neutral.



II III (15% Ausbeute) (3% Ausbeute)

Eine bizyklische Verbindung (V), deren Struktur durch Synthese bewiesen wurde, entstand neben einem ungesättigten Kohlenwasserstoff aus dem Carben (IV).

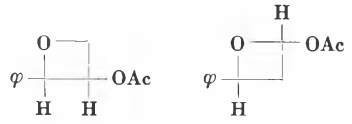


IV V VI

Es wurde versucht, aus dem Carben VI in analoger Weise wie aus IV eine Verbindung mit Vier- und Dreiring darzustellen. Als Reaktionsprodukte ergaben sich jedoch ausschließlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Außer diesen interessanten Carbenzyklisationen wurde die Bildung von Trimethylenoxydverbindungen auf photochemi-

schem Weg untersucht. Aus Benzaldehyd und Isopropenylacetat erhielt man durch Belichten bei Zimmertemperatur ein Gemisch gleicher Teile von zwei Trimethylenoxydverbindungen. Es war nun abzuklären, ob es sich um ein Gemisch von Strukturisomeren der Formeln VII und VIII handelte oder ob ein Stereoisomerengemisch vorlag.



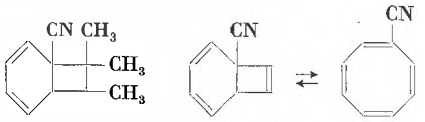
VII VIII

Daß es sich um Stereoisomere der Formel VII handelte, konnte durch folgende Reaktionen bewiesen werden:

1. Hydrolyse von VII ergab zwei voneinander trennbare Alkohole. Beide lieferten bei der Hydrierung an Pd-Katalysator das gleiche Glykol.
2. Die Reduktion mit $LiAlH_4$ führte zu zwei ebenfalls identischen Glykolen.
3. Beim Erhitzen entstanden aus beiden Substanzen die Ausgangsprodukte.

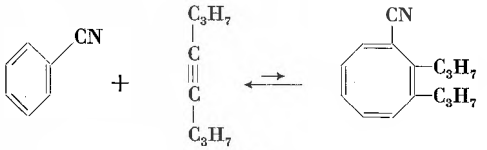
Aus aliphatischen Aldehyden konnten keine Trimethylenoxyde erhalten werden. Es entstanden Gemische aliphatischer Reaktionsprodukte. Interessant ist die in diesem Zusammenhang gemachte Feststellung, daß die Umlagerung von Isopropenylacetat in Acetylaceton durch Licht bei Zimmertemperatur ausgelöst wird, während sie als Pyrolysereaktion eine Temperatur von 500 °C erfordert.

Anschließend an die photochemische Darstellung von Trimethylenoxyden wurde geprüft, ob sich durch Bestrahlung von Nitrilen und Olefinen Vierringverbindungen mit Stickstoff als Heteroatom darstellen lassen. Das gelang allerdings nicht. Benzonitril z. B. setzte sich mit Trimethyläthylen zu einem 1:1-Addukt (IX) um, dessen Konstitution auf Grund seines UV-Spektrums und durch Abbaureaktionen und Synthese des Vierringabbauproduktes ermittelt werden konnte. Benzonitril wurde noch mit vielen anderen Olefinen umgesetzt, da man hoffte, bei diesen Reaktionsprodukten Ring-Ketten-Tautomerie (gemäß Schema X) vorzufinden.



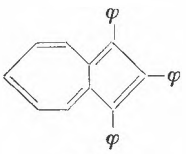
IX X (Schema)

Diese Bemühungen hatten aber erst Erfolg, als man daran ging, Benzonitril mit Acetylenen umzusetzen. Hier konnten tatsächlich Cyclooctatetraenverbindungen erhalten werden. Das Gleichgewicht liegt jedoch stark auf der Seite der Ausgangsstoffe (bei Beispiel XI zu 85 %).



XI

Schließlich wurde versucht, durch photochemische Reaktion Cyclobutadien zu gewinnen. Bei der Bestrahlung von Diphenylacetylen entstand neben phenylsubstituiertem Benzol und Naphtalin das Triphenylazulen XII, dessen Bildung man sich über ein Cyclobutadienzwischenprodukt verlaufend vorstellen könnte.



XII

Roswitha Wirz

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Trace Analysis. Von J. H. Yoe und H. J. Koch jr. XIV + 672 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 12.00. – Die anwachsenden Forderungen der Technik und die zunehmenden Kenntnisse über die Aktivität kleinster Substanzmengen, besonders bei biochemischen Prozessen, haben der analytischen Chemie neue Aufgaben gestellt. Es handelt sich darum, Methoden mit möglichst hoher Empfindlichkeit bei gleichzeitiger Zuverlässigkeit zu finden, um Spurenelemente nachzuweisen und zu bestimmen. Zu welcher Bedeutung dieses Gebiet bereits heute gelangt ist, beweist das vorliegende Buch, das als Protokoll des Symposiums "On Trace Analysis" vom 2., 3. und 4. November 1955 in New York angesprochen werden kann. Es berücksichtigt sämtliche bis 1957 zur Verfügung stehenden Methoden der Spurenanalyse. – Das Buch ist in drei Teile geteilt. Teil I befaßt sich mit den Methoden, die zur Spurenanalyse verwendet werden. Teil II befaßt sich mit den zur Verwendung kommenden Apparaten und Geräten. In Teil III werden Fragen der Empfindlichkeit, Trennung, Anreicherung und Fehlermöglichkeiten besprochen. – Teil I ist in zwanzig Kapitel unterteilt. In jedem Kapitel wird die entsprechende Methode von einem entsprechenden Spezialisten behandelt. Das Kapitel wird jeweils mit einem Literaturnachweis abgeschlossen. Es werden auch Angaben über Nachweisgrenzen und Genauigkeit der Methoden angegeben. Interessant sind natürlich die neuesten Methoden mit extrem hoher Empfindlichkeit, wie Gammastrahlenspektroskopie, Massenspektrographie, Röntgenspektrographie und die Neutronen-Aktivierungsanalyse. – Teil II ist in zwei Kapitel unterteilt. Ein Kapitel befaßt sich mit dem Aufbau der Instrumente und deren oft kompliziertem elektronischem Anhang usw., den Schreib- und Zählgeräten. Das zweite Kapitel befaßt sich mit der Beta-Partikel-Rückstreuungsmethode. – Teil III ist in zwei Kapitel unterteilt. Ein Kapitel befaßt sich mit der Empfindlichkeit und dem Vergleich der Aktivierungsanalyse mit anderen Methoden. Das zweite und letzte Kapitel behandelt die Trennungs- und Anreicherungsmethoden sowie die Möglichkeiten der Fälschung der Analysenresultate. – Der Analytiker, der sich mit der Bestimmung von Spurenelementen zu befassen hat, kann seine Resultate nur dann als sicher und richtig betrachten, wenn er nach mindestens zwei grundsätzlich verschiedenen Methoden zu den gleichen Werten kommt. Das Buch von Yoe und Koch dürfte diesbezüglich ein wertvoller Berater sein. *P. Urech*

Diamagnétisme et Paramagnétisme, Relaxation Paramagnétique. Von C. J. Gorter und L. J. Smits. 325 Seiten. Masson & Cie., Paris 1957. Gebunden fFr. 9700.–. – Der vorliegende Teil 7 des Tabellenwerkes *Tables des Constantes et Données Numériques der U. I. P. A. C.* enthält eine Sammlung von Zahlenwerten magnetischer Eigenschaften einer großen Anzahl von Elementen, von Legierungen und anorganischen und organischen Verbindungen. Das Zahlenmaterial ist geordnet in Tabellen: 1. für (molare und atomare) dia- und paramagnetische Suszeptibilitäten (ohne Ferromagnetika); 2. für numerische Werte der Konstanten des Weiß-Curieschen Gesetzes (Curie-Temperatur) und des molekularen magnetischen Dipolmoments; 3. über Spin-Gitter und Spin-Spin-Relaxationszeiten. – Diese Tabellen werden ergänzt durch Zusammenstellungen von Literaturzitaten (ohne Kommentar) und durch Trivialnamenregister der in den Tabellen aufgeführten Substanzen. Weiter tragen die Zahlentabellen leichtverständliche Vermerke für Cross-Referenzen zu andern Tafeln des Werkes. Die Einteilung zum Tabellenwerk ist in französischer und englischer Sprache gehalten. Hierbei wird die Organisation der Tabellen recht ausführlich besprochen, aber sowohl die kleine Druckschrift dieser Anleitung als auch deren unübersichtliche Darstellung und vor allem das unvollständige Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen erleichtern den raschen Gebrauch der Tabellen keineswegs. Ferner scheinen bei der Anlage des Werkes mnemotechnische Überlegungen bei den Bezeichnungen fast gänzlich außer acht gelassen worden zu sein. Die Bedeutung vieler in den Tabellen verwendeter Symbole läßt sich auch ohne Benützung der Abkürzungsliste erkennen, die Tabellen selbst sind zwar nicht einheitlich, aber doch leicht leserlich gestaltet. Für die Literaturzitate wurde eine bequeme, doppelte Numerierung (erste Zahl = Jahreszahl!) einge-

führt. Die Anordnung des Zahlenmaterials (zusammengefaßt in Tabellen für Metalle, für Legierungen, für anorganische und organische Verbindungen) erfolgte lexikographisch bzw. nach der Bruttoformel bei den anorganischen bzw. organischen Stoffen und schließt sich nur bei den letzteren bewährten Vorbildern an. Die erwähnten Trivialnamenregister erlauben im allgemeinen eine rasche Orientierung der über eine bestimmte Substanz vorliegenden Informationen. – Die Zahlenwerte der tabellierten Suszeptibilitäten berücksichtigen die Literatur bis 1956 (teilweise inklusive) sehr vollständig. Naturgemäß sind sie nicht kritisch gesichtet, die zuverlässigsten Daten sind jedoch gekennzeichnet. Für die Berechnungen magnetischer Momente sind durchwegs neue Werte der Naturkonstanten benützt worden. Eine Ausnahme hinsichtlich Vollständigkeit machen die Daten über Relaxationszeiten bei Elektronenresonanz, die die Literatur nur bis 1951 (und auch diese nicht vollständig) berücksichtigen und damit die vielen neueren Ergebnisse nicht umfassen. Im ganzen enthalten die Tabellen etwa 4000 Zahlenwerte von Suszeptibilitäten. Zweifellos bildet dieser Teil 7 der *Tables de Constantes* für die an para- und diamagnetischen Eigenschaften interessierten Wissenschafter und Ingenieure eine willkommene Zusammenfassung der heutigen Kenntnisse. Die Tabellen sind um so wertvoller, als bisher keine ähnlich vollständige Sammlung magnetischer Daten bekannt war.

Hs. H. Günthard

The Chemistry and Biology of Yeasts. Herausgegeben von A. H. Cook. XII + 763 Seiten. Academic Press Inc., New York 1958. Gebunden $ 22.00. – Die Hefen zählen wohl zu den verbreitetsten Organismen unserer Erde. Saprophytisch leben sie auf verschiedenen Pflanzenteilen, finden sich aber auch auf Mensch und Tier (vor allem im Verdauungstrakt). Manche Hefen leben in Symbiose mit Insekten. Gelegentlich befallen sie Mensch, Tier und Pflanze als Parasiten. Allgemein bekannt ist die Gärfähigkeit der Hefen, die sich der Mensch des Altertums schon zunutze gemacht hatte zur Herstellung von alkoholischen Getränken. Doch nicht allein das Gärvermögen erregte das allgemeine Interesse an diesen Organismen. Vor allem sind es die außerordentlichen chemischen Fähigkeiten dieser Mikroorganismen, welche die Aufmerksamkeit der Wissenschafter und Praktiker auf sich gelenkt haben. So haben denn die Hefen in den letzten Jahrzehnten von verschiedenen Gesichtspunkten aus eine intensive Bearbeitung durch Biologen, Biochemiker, Chemiker usw. erfahren. Das Bedürfnis nach einer Monographie, in der die Ergebnisse der bisherigen Forschungstätigkeit zusammengefaßt sind, ist deshalb sehr groß. Dieser Aufgabe hat sich in verdienstvoller Weise A. H. Cook unterzogen. Eine umfangreiche und vielseitige Monographie wie die vorliegende kann nicht mit der notwendigen Sachkenntnis von einem einzigen Autor geschrieben werden. Dem kürzlich erschienenen Werk kommt es daher sehr zustatten, daß es dem Herausgeber gelungen ist, die Bearbeitung der einzelnen Kapitel namhaften Autoren zu übertragen. So konnte ein in jeder Beziehung zuverlässiges Werk geschaffen werden, das den Leser über den neuesten Stand der Forschung orientiert, ohne ihn mit Nebensächlichkeiten zu belasten. Trotzdem 16 verschiedene Autoren sich in die Bearbeitung teilen, sind die einzelnen Kapitel gut aufeinander abgestimmt. Zeitweilige Überschneidungen sind wohl nicht zu vermeiden, doch beeinträchtigen sie das Gesamtwerk in keiner Weise. Die Übersicht der in diesem Buche behandelten Kapitel weist schon auf den umfassenden Charakter des Werkes hin. Die ersten vier Kapitel sind der Biologie der Hefen gewidmet. Der durchwegs klare und verständliche Text wird auch vom Nichtbiologen mit Gewinn gelesen, er ist geradezu unerläßlich für alle jene, die mit Hefen experimentieren. Das 5. Kapitel handelt von der chemischen Zusammensetzung der Hefen. Erstaunlich ist, welche Vielfalt an chemischen Verbindungen oft komplizierter Zusammensetzung ein so einfacher Organismus hervorbringen kann. Gerade diese außerordentlichen chemischen Fähigkeiten haben ja den Hefen zu ihrer wissenschaftlichen und praktischen Bedeutung verholfen. Im 6. Kapitel finden wir eine Zusammenfassung über das Hefewachstum, wobei in erster Linie die Faktoren, welche das Wachstum beeinflussen, eingehend behandelt sind. Die Kapitel 7 bis 9 umfassen die eigentliche Biochemie der Hefen. Die in diesen Kapiteln aufgeworfenen und verarbeiteten Probleme geben sowohl dem Fachmann als auch jedem biochemisch interessierten Leser viele Anregungen, die auch über die eigentliche Hefeforschung hinaus ihre Bedeutung haben. Die letzten vier Kapitel zeugen vor allem von der praktischen Bedeutung der Hefen. So z. B. ist die industrielle Züchtung der Hefen für das Nahrungsmittelgewerbe (Gärhefe, Bäckereihefe, Trockenfutter usw.) und auch für die Bereitstellung von Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Nährpräparaten, Vitaminen und anderen medizinisch verwendeten Präparaten ausführlich beschrieben. Schließlich ist auch dem unerwünschten Auftreten der Hefen als Schädlinge (pathogene Hefen) ein eigenes Kapitel gewidmet. Das reichhaltige und wirklich empfehlenswerte Werk ist vom Verlag Academic Press Inc., New York, sorgfältig ausgestattet worden. Die chemischen Formeln und Reaktionsschemata sind übersichtlich angeordnet. Im allgemeinen sind auch die photographischen Abbildungen recht gut wiedergegeben worden.

E. C. Grob

Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe. «Fortschritte der physikalischen Chemie», Band 2. Von H. Röck. VIII + 169 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1957. Geheftet DM 24.–. – In abgeschlossenen Kapiteln sind behandelt: 1. Allgemeines über Trennverfahren zur Substanzreinigung, einschließlich der Methoden zur Reinheitsbestimmung, insbesondere thermische Analyse. 2. Zonenschmelzverfahren zur Reinigung organischer Stoffe. 3. Verdrängungs-Adsorptions-Chromatographie mit flüssiger mobiler Phase. 4. Gaschromatographie. 5. Thermodiffusion. – Die Stoffauswahl ist bewußt willkürlich, weil das Buch ursprünglich als Praktikumsanleitung für Trenn- und Reinigungsmethoden verfaßt worden ist. So fehlt z. B. die Craigsche Gegenstromverteilung und die Verteilungschromatographie mit flüssiger mobiler Phase. In jedem Kapitel wird die Theorie der beschriebenen Verfahren mathematisch behandelt und anhand realer Fälle diskutiert. Beispiele der experimentellen Durchführung sind anschaulich beschrieben; nur scheint uns, daß z. B. im Falle des Zonenschmelz-Verfahrens vermehrter direkter Erfahrungsaustausch mit andern Autoren des Gebiets nützlich gewesen wäre. Das Literaturverzeichnis umfaßt insgesamt 207 Zitate. Das Büchlein bedeutet in erster Linie für den physikochemisch Vorgebildeten einen rationellen Leitfaden zur gedanklichen Beherrschung der genannten Techniken, jedoch kann sich dank der übersichtlichen Gliederung auch der reine Organiker im Falle eines vorliegenden Trennproblems rasch über Eignung und Aufwand einer Methode orientieren.

R. Weber

Chemie der Eiweißkörper. Von E. Waldschmidt-Leitz. 2., umgearbeitete Auflage. XII + 222 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1957. Gebunden DM 32.–. – Wer die erste Auflage der *Chemie der Eiweißkörper* von 1950 kennt, wird es begrüßen, daß das Buch nun in umgearbeiteter Form vorliegt, denn die Eiweißchemie hat in den letzten sieben Jahren große Fortschritte gemacht. Der Aufbau des Buches ist unverändert geblieben, aber in einem um 30 Seiten vergrößerten Umfang kommt die Erweiterung des Stoffes zum Ausdruck. In den ersten fünf Kapiteln, die etwas mehr als die Hälfte des Buches ausmachen, werden allgemeine Fragen der Proteinchemie behandelt (Aminosäuren als Eiweißbausteine; Proteine, Eigenschaften und Reaktionen; Proteinabbau; Fragen der Proteinstruktur). Im sechsten Kapitel werden in sieben Unterabschnitten Einzelbeschreibungen der wichtigsten Proteine gegeben. Der Autor betrachtet die Eiweißchemie vor allem aus dem Blickwinkel des organischen Chemikers. Physikochemische Probleme sind nur gestreift, und auch die biologische Bedeutung der Proteine ist sehr knapp behandelt. Als Einführung in die Eiweißchemie erfüllt das leicht lesbare Buch seinen Zweck jedoch ausgezeichnet und kann vor allem als Hilfsmittel im Hochschulunterricht sehr empfohlen werden. Mit seiner großen Zahl von Zitaten dient es auch als ein Wegweiser zur Originalliteratur.

H. Nitschmann

Elektrische Gasentladung. Von Dr. F. M. Penning. Philips' Technische Bibliothek, Eindhoven 1957. 83 Seiten und 29 Abbildungen. – Das vorliegende Buch vermittelt dem Leser eine kurze und gründliche Einführung in das Gebiet der elektrischen Gasentladung. In Anbetracht der Vielfalt der Vorgänge, welche sich beim Stromdurchgang durch Gase unter den verschiedenartigsten Bedingungen abspielen, ist es dem Verfasser meisterhaft gelungen, die physikalischen Grundlagen in klarer Form darzustellen. Nach einem kurzen historischen Überblick befaßt sich das Buch mit den verschiedenen Mechanismen der Gasentladung (unselbständige und selbständige Bogenentladung, Townsend-Entladung und -Durchschlag, Glimmentladung, positive Säule). Mit den zahlreichen Hinweisen auf die technischen Anwendungsmöglichkeiten wendet sich Penning insbesondere an die in der Praxis tätigen Interessenten.

A. Müller

Rheology, Theory and Applications, Volume II. Herausgegeben von F. R. Eirich. XIII + 591 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1958. Gebunden $ 18.–. – Während der erste Band dieses das gesamte Gebiet der Rheologie umfassenden Werkes hauptsächlich die allgemeinen Grundlagen des Fließverhaltens der Materie und die theoretische Seite des Problems behandelte, befaßt sich der nun vorliegende zweite Band mit speziellen Fragen der Rheologie. Wiederum hat der Herausgeber für die einzelnen Kapitel die Mitarbeit von Spezialisten gewonnen und dadurch das hohe Niveau des Werks aufrechterhalten können. In 13 Kapiteln werden die viscoelastischen Erscheinungen in amorphen Makromolekularen, die Relaxationstheorie, die Rheologie organischer Gläser, von Elastomeren, Cellulosederiva-

ten, Textilfasern, Gelatine, Asphalt usw. behandelt. Auch den rheologischen Problemen des Erdinnern ist ein Kapitel gewidmet. Der experimentellen Technik rheologischer Messungen sind weitere 3 Kapitel eingeräumt. Mit dem in Vorbereitung befindlichen dritten Band des Werkes wird eine Gesamtdarstellung des Gebiets der Rheologie vorliegen, die den neuesten Stand dieses wichtigen Zweigs der Werkstoffkunde übersichtlich wiedergibt. Das Werk wird jedem, der sich mit Materialfragen beschäftigt, von großem Nutzen sein.

H. Hopff

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Einführung in die Atomphysik. 5. und 6. Auflage. Von W. Finkelnburg. XI + 537 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 45.–.

Advances in Cancer Research, Vol. 5. Herausgegeben von J. P. Greenstein und A. Haddow. X + 463 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1958. Gebunden $ 10.80.

Actions chimiques et biologiques des radiations. Herausgegeben von M. Haïssinsky. 3. Serie. I. Radiolyse de liquides organiques; II. Polymérisations amorcées par les radiations ionisantes; III. Effets des rayonnements de grande énergie sur les polymères. Von M. Burton, A. Chapiro et M. Magat, A. Charlesby. 222 Seiten. Masson & Cie, Paris 1958. Gebunden.

Les peroxydes organiques en radiobiologie / Actions chimiques et biologiques des radiations. Herausgegeben von M. Haïssinsky. 4. Serie. Von R. Latarjet und Mitarbeitern. 156 Seiten. Masson & Cie, Paris 1958. Gebunden.

Reaktionsmechanismen, erste Folge. Von V. Franzen. VIII + 159 Seiten. Verlag Dr. Alfred Hüthig, Heidelberg/Frankfurt am Main 1958. Gebunden DM 18.–.

Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, Band 1, Heft 1. Herausgegeben von J. D. Ferry, C. G. Overberger, G. V. Schulz, A. J. Stavermann und H. A. Stuart. 158 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Geheftet DM 29.80.

Introduction à l'analyse organique qualitative. Von H. Staudinger. XVIII + 188 Seiten. Dunod, Editeur, Paris 1958. Geheftet fFr. 850.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Juli 1958, verglichen mit Juli 1957, sowie kumulativ für Januar bis Juli 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppe	Juli 1958	Juli 1957	Januar bis Juli (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	55 765	50 846	348 890	335 748
b) Chemikalien*	16 753	15 854	112 089	111 178
c) Farbwaren	22 911	24 165	153 412	188 904
d) Fette, Öle usw.**	3 322	3 179	18 884	20 725
Total	98 751	94 044	633 275	656 555

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, für den Monat Juli 1958, verglichen mit Juli 1957, sowie kumulativ für Januar bis Juli 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Kategorien	Juli 1958	Juli 1957	Januar bis Juli (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Maschinen	145 510	128 520	897 006	855 164
Fahrzeuge	5 708	4 602	52 391	41 392
b) Uhren	99 157	125 752	613 824	712 831
Instrumente und Apparate	47 628	40 932	302 118	280 234
c) Chemische Erzeugnisse	98 751	94 044	633 275	656 555
d) Textilien	67 979	74 024	537 044	575 334
e) Erzeugnisse diverser Industrien	113 267	109 963	712 401	716 810
Total	578 000	577 837	3 748 059	3 838 320

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat Juli 1958, verglichen mit Juli 1957, sowie kumulativ für Januar bis Juli 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

Warengruppe	Juli 1958	Juli 1957	Januar bis Juli (kumulativ) 1958	1957
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	12 653	11 859	74 201	75 000
b) Chemikalien*	33 612	36 466	206 191	216 579
c) Farbwaren	4 569	5 655	29 127	39 073
d) Fette, Öle usw.**	6 387	8 070	43 867	64 011
Total	57 221	62 050	353 386	394 663

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Türkei: Im Zeichen der großen Zahlungsbilanzschwierigkeiten, mit denen die Türkei seit Jahren zu kämpfen hatte, kam am 6. Januar 1958, wie in der März-Nummer der *Chimia* berichtet wurde, zwischen der Schweiz und der Türkei ein Zusatzabkommen zustande, welches neben der Abtragung rückständiger Warenforderungen gegenüber diesem Land auch die Schaffung von Clearingmitteln für laufende Geschäfte vorsah. Die wirtschaftlichen Schwierigkeiten der Türkei hatten sich in letzter Zeit mehr und mehr verschärft, so daß sich das vorerwähnte Abkommen nicht mehr auswirken konnte. Die Türkei mußte die USA, den Währungsfonds sowie die OECE um eine Finanzhilfe angehen und sah sich gezwungen, hinsichtlich ihrer auswärtigen Schuldverpflichtungen um einen sechsmonatigen Zahlungsaufschub nachzusuchen. Die gewünschte Finanzhilfe wurde ihr seitens der USA, des Internationalen Währungsfonds und der Europäischen Zahlungsunion gewährt. Gleichzeitig wurde ein Programm für die Sanierung der türkischen Zahlungsbilanz ausgearbeitet. Die Währungseinheit, das türkische Pfund, erfährt dabei eine effektive Abwertung. Nach einer mit dem 4. August 1958 in der Türkei in Kraft getretenen «Verordnung Nr. 15 zum Schutz der türkischen Währung» besteht die Parität von 2.80 türkischen Pfund für einen US-Dollar zwar weiter, hingegen sind, je nach Warengattung abgestuft und ob Ein- oder Ausfuhr, verschiedene Zuschläge und Prämien vorgesehen. Letztere ergeben effektiv einen Wechselkurs

für türkische Importe und drei Wechselkurse für Exporte je nach Warengattung. Es möge noch darauf hingewiesen sein, daß im *Schweizerischen Handelsamtsblatt* vom 9. August 1958 ein Aufruf zur Anmeldung der offenen Forderungen gegenüber der Türkei erschien. Bei einer Wiederaufnahme der Exporttätigkeit nach der Türkei ist noch größte Vorsicht geboten, da noch verschiedene Fragen zu regeln sind.

Argentinien: Zu einer verschleierten Abwertung mittels Schaffung multipler Wechselkurse, welche darauf gerichtet sind, die Ausfuhren zu verbilligen und die Einfuhren je nach Warengattung zu verteuern, hat auch Argentinien gegriffen, als es die anfangs Mai verfügte Einfuhrsperre auf 1. August 1958 teilweise aufhob. Die Lockerung der Einfuhrbestimmungen erstreckt sich nur auf «essentials», die ihrerseits in eine erste Gruppe von «most essentials» und in eine andere zweite Gruppe unterteilt sind. Zu der Gruppe «most essentials» gehören u. a. auch chemische Produkte sowie Düngemittel, Schädlingsbekämpfungsmittel, Seren und Impfstoffe usw. Der Importeur von Waren der Gruppe I kann sich 50 % der nötigen Devisen auf dem offiziellen Markt (1 US-Dollar = 18 Pesos) beschaffen. Die anderen 50 % sowie sämtliche Devisen für den Import von Waren der Gruppe II müssen ausschließlich auf dem freien Devisenmarkt (zurzeit 1 US-Dollar = 44½ Pesos) erworben werden. Bei der Ausfuhr ist vom argentinischen Exporteur ein je nach Warengattung verschiedener Prozentsatz des Ausfuhrerlöses zum amtlichen Kurs abzurechnen. Das argentinische Außenhandelsregime ist also noch weiterhin sehr dirigistisch orientiert.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrometallurgie

Dehydag, Deutsche Hydrierwerke GmbH, Düsseldorf:

327297 (P 53). Verhütung der Nebelbildung bei alkalischen Bädern zum galvanischen Aufbringen oder Entfernen von Metallschichten, durch einen Badzusatz von 0,01 bis 5 g/l einer oberflächenaktiven organischen Verbindung, die im Molekül wenigstens zweimal die Gruppe $-CH_2 \cdot O-$ und einen höhermolekularen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen enthält.

327298 (P 53). Galvanische Metallüberzüge mittels Bädern, die als Glanzmittel eine organische Sulfonsäure (oder deren Salz) der allgemeinen Formel $G–R–SO_3H$ enthalten, in welcher G einen organischen Rest, der ein ausschließlich mit Heteroatomen verbundenes Kohlenstoffatom besitzt, das über ein Schwefelatom an den Rest $R–SO_3H$ gebunden ist, und R einen zweiwertigen aliphatischen Rest bedeuten

General Electric Company, Schenectady:

328093 (P 52). Schwarzer Oxydüberzug auf Kupferdraht oder -band durch einen kontinuierlichen elektrolytischen Prozeß, wobei jedes der aufeinanderfolgenden Teilstücke des Drahtes bzw. Bandes der Wirkung eines Elektrolysier-Stromimpulses ausgesetzt wird, bei welchem die Spannung von einem die Oxydation einleitenden Anfangswert auf einen höheren, die Oxydation vermehrenden Wert ansteigt.

328442 (P 52). Schwarzer Oxydüberzug auf Kupferdraht durch einen kontinuierlichen elektrolytischen Prozeß, in welchem der Draht aufeinanderfolgende elektrolytische Einheiten passiert und unter der Wirkung einer Elektrolysespannung steht, die in einer ersten Gruppe von Einheiten einen nur zur Einleitung der Oxydation ausreichenden Wert besitzt, in einer zweiten Gruppe von Einheiten zur Bildung eines Oxydüberzuges von gewünschter Dicke erhöht ist und in einer dritten Gruppe von Einheiten zur Verbesserung der Eigenschaften der Oxydschicht weiter erhöht ist.

The Udylite Research Corporation, Detroit:

326572 (P 53). Elektrolytische Verchromung in einem wäßrigen, sauren Bad mit sechswertigem Chrom und mindestens einer löslichen, oberflächenaktiven, perfluorierten, organischen Sulfonsäure oder deren Salz.

Sel-Rex Precious Metals, Inc., Belleville:

326573 (P 53). Harte und glänzende Gold-Silber-Legierung mittels eines elektrolytischen Bades, das Kalium-Gold-cyanid, Kalium-Silber-cyanid und freies Kaliumcyanid enthält, wobei das Bad bei einer Temperatur von unterhalb 26 °C gehalten wird.

Dr. H. van der Horst, Olean, und «Lemet Chromium», Hilversum:

327296 (P 53). Eisenschicht auf einem Gegenstand, der als Kathode mit Gleichstrom elektrolysiert wird in einer wäßrigen Lösung, die 10 bis 100 g/l Fluoborat-Radikal (BF_4), mehr als 6,5 g/l Chlorid-Radikal und Eisen enthält.

William Donald MacLean, Bronte:

327299 (54). Chromieren von Aluminium mittels eines Chromsäure und Sulfatreste enthaltenden Bades, das durch Kühlung auf einer 19,5 °C nicht übersteigenden Temperatur (vorzugsweise 4,5 bis 10 °C) gehalten wird.

Metallurgie

1. Herstellung von Eisen und Titan

Lucien Vuagnat, Genf:

328146 (54). Reduktion von Magnetit mittels CO, das bei der Reduktion von Magnetit nach der Gleichung $Fe_3O_4 + 4C = 3Fe + 4CO$ erhalten wurde.

Prof. Dr. Per Otto Stelling, Stockholm:

328505 (P 52). Reduktion von pulverförmigen Eisenoxyden zu Eisencarbid in einem Pulverbett, dessen Hauptbestandteil Eisencarbid ist und in welches von untern ein CO enthaltendes, reduzierendes Gas eingeleitet wird, wobei dieses Gas das Pulverbett im Fließzustand hält und den größten Teil der eingebrachten Eisenoxyde in Eisencarbid umwandelt.

Titangesellschaft mbH, Leverkusen:

328507 (P 52). Entfernen von Verunreinigungen aus unreinem Titanmetall mittels einer sauren Lösung, die ein lösliches Oxydationsmittel enthält, dessen Redoxpotential höher ist als dasjenige der Normal-Wasserstoffelektrode.

2. Oberflächenbehandlung

General American Transportation Corporation, Chicago:

326974 (53). Chemische Vernickelung mittels eines wäßrigen Bades, das Nickelionen, Hypophosphitionen und eine unsubstituierte, gesättigte, aliphatische Dicarbonsäure mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder ein Salz dieser Säure enthält.

330497 (53). Chemische Vernickelung eines nichtmetallischen Gegenstandes mittels eines Nickel- und Hypophosphitionen enthaltenden Bades, wobei der die Oxydations-Reduktions-Umsetzung zwischen Nickel- und Hypophosphitionen nicht katalysierende Gegenstand vor der Vernickelung gereinigt, aufgerauht und durch Eintauchen in eine wäßrige Palladiumsalzlösung und Reduktion des anhaftenden Salzes zu Palladium mit festhaftenden Wachstumskernen versehen wird.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

328094 (P 53). Oberflächenbehandlung von Titan oder Titanlegierungen vor dem Aufbringen eines Metallüberzuges mittels konz. Salzsäurelösung bei erhöhter Temperatur (insbesondere 90 bis 100 °C).

Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main:

329393 (P 53). Vorbereitung von metallenen Oberflächen für das Aufbringen von Anstrichen, durch Bespritzen mit phosphorsäurehaltigen Emulsionen, wobei nach dem Beizen mit Phosphorsäure unter Ausschluß von jeglicher Wasserspülung mit einer verdünnten Phosphorsäurelösung gespült wird, die 14 bis 35 g freie Phosphorsäure, berechnet als P_2O_5 pro Liter enthält.

J. R. Geigy AG, Basel:

329394 (54). Schützen von Kupfer und Kupferlegierungen gegen die Korrosion in Wasser oder wäßrigalkalischen Lösungen mittels 2-Guanidino-aryloimidazolen.

Dr. Fritz Singer, Starnberg:

329744 (54). Kolloidaler Schwefel, der einen Sulfidfilm auf der metallischen Oberfläche erzeugt, als die Kaltformgebung, insbesondere Ziehen und Kaltspritzen, von Metallen erleichterndes Mittel.

W. Tschudi

CHIMIA

Volumen 12 Fasc. 10 1958 Pag. 287–314

Zur Anwendung des Röntgen-Diffraktometers für die Bauxitanalyse

Von F. ROHNER

Forschungsinstitut der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft Neuhausen am Rheinfall

1. Einleitung

Die Ergiebigkeit von Bauxiten bei der Verarbeitung zu Tonerde nach dem Bayer-Verfahren, d.h. die beim Aufschluß erzielbare Ausbeute, hängt in nur untergeordnetem Maß von der durch chemische Analyse feststellbaren Zusammensetzung ab. Wichtiger als die neben Aluminiumhydroxyden vorhandenen Beimengungen ist die kristallographische Zustandsform des Aluminiumhydroxydanteils selbst. J. DE LAPPARENT[1] zeigte 1935, daß vom mineralogischen Standpunkt böhmit-, diaspor- und hydrargillithaltige Bauxite zu unterscheiden sind. Untersuchungen von griechischen Bauxiten, die DELYANNIS[2] im Jahr 1937 unter Zuhilfenahme röntgenographischer Methoden durchführte, ergaben, daß nach dem Bayer-Verfahren praktisch nicht aufschließbare Bauxite zur Hauptsache Diaspor enthalten. Aus einer Arbeit von BÖHM[3] aus dem Jahr 1925 war anderseits bekannt, daß die mit Ausbeuten an Al_2O_3 von über 90% aufschließbaren französischen Bauxite von Les Baux Tonerdehydrat in Form des kristallographisch von Diaspor völlig verschiedenen Böhmits enthalten. Im Jahr 1938 untersuchte schließlich ROTH[4] 23 Bauxite verschiedenster Herkunft, einerseits röntgenographisch, anderseits durch Probeaufschluß nach Bayer. Seine Ergebnisse bestätigten die schlechte Aufschließbarkeit von Diasporbauxiten. Böhmitbauxite, in denen sich kein Diaspor nachweisen ließ, ergaben Ausbeuten, die durchwegs über 70 %, zum größten Teil sogar über 90 % lagen. Ferner wurden von drei Hydrargillitbauxiten indischer Herkunft Ausbeuten von über 90 % erhalten. Damit stand fest, daß das im Bauxit in Form von Böhmit und Hydrargillit vorliegende Tonerdehydrat leicht, das als Diaspor vorliegende schwer aufschließbar ist und daß mithin diese drei Tonerdehydratmodifikationen die Verwertbarkeit der Bauxite nach dem Bayer-Verfahren weitgehend entscheiden.

Eine quantitative Bestimmung verschiedener Hydroxydmodifikationen nebeneinander war mit der bis etwa 1945 allein gebräuchlichen röntgenographischen Debye-Scherrer-Technik nicht möglich. Die Absorption der Röntgenstrahlen in stäbchenförmigen Proben, wie sie für Debye-Scherrer-Aufnahmen verwendet werden, verursacht Komplikationen, die eine quantitative Auswertung verunmöglichen. Als wesentlich günstiger haben sich plättchenförmige Proben erwiesen, wie sie in der Guinier-Kamera durchstrahlend und im Röntgen-Diffraktometer in Reflexionsstellung untersucht werden. Es kommt noch hinzu, daß dank der fokussierenden Anordnung in beiden Fällen eine größere Menge der zu untersuchenden Substanz zur Diffraktion beiträgt als bei Debye-Scherrer-Aufnahmen. Im Fall der Guinier-Kamera wird ferner mit einem gebogenen Quarzkristall als Monochromator gearbeitet; dadurch erhält man eine streng monochromatische Röntgenstrahlung und minimen Untergrund. Dieselbe Möglichkeit besteht auch beim Diffraktometer.

Die ersten quantitativen Bauxituntersuchungen mit röntgenographischen Verfahren stammen von TERTIAN und Mitarbeitern[5,6]. Sie geben als Relativwert für die Fehlerstreuung ± 5 % an. Vergleichsanalysen mit andern Methoden, die Angaben über die Genauigkeit der röntgenographischen Bestimmung (An- oder Abwesenheit systematischer Fehler) erlauben würden, sind nicht gemacht worden. Dagegen wurde ein Korngrößeneinfluß festgestellt, und zwar in dem Sinne, daß Hydrargillite mit Korndurchmessern $< 1\,\mu$ ein geringeres Beugungsvermögen aufweisen als solche mit gröberm Korn.

Über quantitative Untersuchungen von Bauxiten mit dem Röntgen-Diffraktometer berichtete als erster R.H. BLACK[7]. Für den mittlern quadratischen Fehler gibt er Werte zwischen 0,5 und 2,0 % an. Chemische Vergleichsanalysen zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den diffraktometrischen Resultaten. BLACK wertet absolut aus, unter Beziehung auf die Untergrundintensität bei einem bestimmten Beugungswinkel als «internal standard». TERTIAN und Mitarbeiter bestimmen im Gegensatz dazu nur das Konzentrationsverhältnis zwischen zwei nebeneinander vorhandenen Aluminiumhydroxydmodifikationen. BLACK machte die Beobachtung, daß die Verwendung von Mischungen künstlicher Hydroxyde zur Eichung seiner Methode ungeeignet ist. Er führt das darauf zurück, daß die künstlichen Hydroxyde von den natürlichen verschieden sind hinsichtlich Teilchen- und Kristallitengrößen und als Folge davon auch hinsichtlich Beugungsvermögen für Röntgenstrahlen. Unterschiede in dieser Richtung zwischen natür-

[1] J. DE LAPPARENT, *C. R. Congr. Internat. Géol. Appl. Paris 1935*, 375.
[2] A. A. DELYANNIS, *Metall u. Erz 34* (1937) 282, 476.
[3] J. BÖHM, *Z. anorg. allg. Chem. 149* (1925) 203.
[4] A. ROTH, *Metall u. Erz 35* (1938) 447.
[5] R. TERTIAN, R. HOUSSEMAINE, CH. LEGRAND und L. TERTIAN, *Bull. Soc. Chim. France 20* (1953) 423.
[6] R. TERTIAN und R. HOUSSEMAINE, *Chim. Anal. 36* (1954) 36.
[7] R. H. BLACK, *Anal. Chem. 25* (1953) 743.

lichen Bauxiten hat er keine festgestellt. Das mag darauf zurückzuführen sein, daß er ausschließlich indische Hydrargillitbauxite untersucht hat.

GINSBERG und WEFERS[8] analysieren Bauxite mit dem Röntgen-Diffraktometer, unter Zugabe von Calciumcarbonat oder Natriumchlorid als «internal standard». Zur Herstellung der Eichmischungen verwenden sie teils künstliche, teils natürliche Hydroxyde. Bei wiederholter Aufnahme der Eichmischungen schwankten die Meßwerte innerhalb einer Fehlerbreite von $\pm 2{,}5\,\%$. Vergleichsanalysen mit chemischen Methoden ergaben Differenzen, die weit über diese Fehlerbreite der reinen Reproduzierbarkeitsversuche hinausgehen. GINSBERG und WEFERS ziehen daraus den Schluß, daß das Beugungsvermögen der Aluminiumhydroxyde in den Bauxiten stark von der Provenienz abhängt. Sie führen das auf unterschiedlichen Ordnungszustand des Kristallgitters zurück.

2. Problemstellung

Aus der eben besprochenen Literatur[5, 7, 8] geht hervor, daß Aluminiumhydroxyde je nach Provenienz unterschiedliches Beugungsvermögen für Röntgenstrahlen aufweisen können. Die Verwendung von künstlichen Hydroxydpräparaten zur Aufstellung von Eichkurven ist deshalb zu vermeiden oder diese sind mit einem entsprechend ihrem Beugungsvermögen für Röntgenstrahlen korrigierten Eichwert in die Auswertung einzusetzen. Ferner soll man nicht dieselben Eichkurven für Bauxite verschiedener Provenienz verwenden, ohne eingehend geprüft zu haben, ob dadurch keine systematischen Fehler entstehen. Wegen des variablen Beugungsvermögens der Aluminiumhydroxyde erscheint es sicherer, lediglich die Verhältnisse der Hydroxyde untereinander zu bestimmen, indem gewissermaßen die eine Modifikation als «internal standard» für die andere herangezogen wird. Es darf angenommen werden, daß der Ordnungszustand des Kristallgitters in ein und demselben Bauxit für die verschiedenen Hydroxydmodifikationen ähnlich ist. Es erscheint deshalb möglich, auf diese Weise größere Gruppen von Bauxiten mit ein und denselben Eichkurven untersuchen zu können, als wenn ein «internal standard» zugemischt würde.

Nach den aus obigen Ausführungen hervorgehenden Richtlinien sollte untersucht werden, mit welcher Sicherheit die Aufschließbarkeit griechischer Bauxite durch diffraktometrische Bestimmung ihrer Böhmit- und Diasporanteile beurteilt werden kann. Da wir keine von der Röntgenographie unabhängige Methode kennen, die Böhmit- und Diasporgehalte nebeneinander zuverlässig zu bestimmen gestattet, fällt die Möglichkeit der Durchführung von Vergleichsanalysen dahin. Wir standardisierten das Aufschlußverfahren und untersuchten die Frage, ob zwischen den nach dieser Standardvorschrift ermittelten Aufschlußausbeuten und den diffraktometrisch ermittelten Böhmit- und Diasporanteilen eine Korrelation mit annehmbarer Streubreite bestehe. Die Untersuchung wurde auf griechische Bauxite beschränkt; es kamen aber Bauxitproben von verschiedenen Fundorten zur Untersuchung.

[8] H. GINSBERG und K. WEFERS, *Erzmetall 10* (1957) 499.

3. Beschreibung der Apparatur

Die Untersuchung wurde mit einem Röntgen-Diffraktometer der Pariser Firma Compagnie Générale de Radiologie (CGR) durchgeführt. Das dazu verwendete Zählrohrgoniometer stammt von Berthold. Der Apparat ist mit einer elektronischen Stabilisierung ausgerüstet; diese wird direkt durch die mit einem strahlungsempfindlichen Cadmiumsulfid-Halbleiterwiderstand am Austrittsfenster gemessene Röntgenstrahlintensität gesteuert. Der Apparat arbeitet mit einer zerlegbaren Röntgenröhre. Die Erzeugung des Vakuums geschieht mit einer rotierenden Schieberpumpe und je einer Quecksilber- und Öldiffusionspumpe. Der Anodenzylinder trägt 5 verschiedene Beläge, die jederzeit ohne Beeinträchtigung des Vakuums mit einem Sechskantschlüssel vor die Kathode gedreht werden können. Der Eisenoxydgehalt der Bauxite verbietet das Arbeiten mit Kupferstrahlung. Wir verwenden Co-K-Strahlung, die über einen vor dem Austrittsfenster angebrachten gebogenen Quarzkristall monochromatisiert wird.

Zwischen dem Monochromator und dem Präparat sitzt eine verstellbare Spaltblende, deren Spaltbreite auf 1,5 mm eingestellt wird, so daß auch bei kleinen Beugungswinkeln der Röntgenstrahl in seiner vollen Breite vom Präparat aufgefangen wird. Für die Zählrohrblende wählen wir eine Spaltbreite von 2 mm. Eine zusätzliche Blende von untergeordneter Bedeutung sitzt zwischen Präparat und Zählrohr. Sie soll Streustrahlung abfangen; ihre Spaltbreite wird auf 3 mm eingestellt.

Der Antrieb des Goniometers wird auf $0{,}2\,^\circ$ je Minute geschaltet. Diese Angabe bezieht sich auf die Winkelgeschwindigkeit des Präparates; das Zählrohr wird mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit nachgeführt. Die Trägheit der Registrierelektronik wird so gewählt, daß der RC-Wert etwa viermal kleiner ist als die Zeitbreite des Zählrohrspalts. Die Zeitbreite, d.h. die Zeit, in welcher der Zählrohrspalt um seine eigene Breite vorrückt, beträgt unter den oben aufgeführten Bedingungen 69 Sekunden. Den RC-Wert stellen wir dementsprechend auf 15 Sekunden ein. Für Böhmit wird die Interferenz $d = 6{,}15$ Å gemessen, für Diaspor $d = 3{,}97$ Å. Man beginnt die Registrierung etwa $0{,}5\,^\circ$ vor dem Scheitelwert der Interferenz und registriert $0{,}5\,^\circ$ darüber hinaus, also insgesamt über $1\,^\circ$.

4. Präpariertechnik

Eine repräsentative Probe des Bauxits von etwa 3 g wird während 10 Minuten in einem Achatmörser fein pulverisiert. Als Präparatehalter benützen wir recht-

eckige Rähmchen aus Aluminiumblech von 1½ mm Dicke; die Außenabmessungen betragen 50 × 23 mm, die des Fensters 32 × 11 mm. In diese Rähmchen wird das Bauxitpulver ohne Bindemittel auf einer Glasunterlage nach den Angaben von McCreery[9] eingepreßt, mit dem Unterschied, daß wir das Pulver nicht durch ein Sieb passieren. Unsere Versuche haben gezeigt, daß diese Maßnahme mindestens im Fall böhmit- und diasporhaltiger Bauxite verwerflich ist. Zwei Bauxite, von denen Bauxit A etwa zu gleichen Teilen Böhmit und Diaspor, Bauxit B überwiegend Böhmit enthielt, wurden im Achatmörser kurze Zeit pulverisiert. Diese Bearbeitung im Achatmörser wurde absichtlich nicht so weit getrieben, wie sie für die Röntgenuntersuchung üblich und notwendig ist. Hierauf wurde je eine Probe durch ein Sieb von 0,297 mm und ein solches von 0,09 mm Maschenweite passiert. Vom gröberen Sieb wurde der Rückstand auf seine Böhmit-Diaspor-Verteilung untersucht, vom feineren das gesiebte Material. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis. In beiden Fällen blieb der Diaspor bevorzugt in der gröberen Fraktion zurück.

Tab. 1

Bauxit	Fraktion	Böhmit : Diaspor
A	> 0,297	47 : 53
A	< 0,09	57 : 43
B	> 0,297	83 : 17
B	< 0,09	89 : 11

Bei wesentlich feiner pulverisiertem Material werden die Verhältnisse günstiger liegen. Aber man muß prinzipiell damit rechnen, daß der Diaspor der Zerkleinerung einen größeren Widerstand entgegensetzt als der Böhmit.

Die oben beschriebene ohne Bindemittel auskommende Präpariertechnik ist jeder andern auf Bindemittel angewiesenen weit überlegen. Es gibt allerdings Substanzen, bei denen sie wesentlich schwieriger anzuwenden ist als bei Bauxiten.

5. Aufstellung der Eichkurven und Bestimmung der Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit

Für die Eichaufnahmen benützten wir zwei Bauxite, die das Aluminiumhydroxyd in einheitlicher Form, der eine als Böhmit, der andere als Diaspor, enthalten. Diese beiden Bauxite waren zuvor durch Guinier-Aufnahmen geprüft worden. Dank ihrer Untergrundarmut können Guinier-Aufnahmen relativ stark exponiert werden; es sind deshalb für Böhmit und Diaspor qualitative Erfassungsgrenzen erreichbar, die etwa bei 1% liegen. Bauxit F 243 zeigte keine Spur einer Diasporlinie und Bauxit H 211 keine Andeutung von Böhmit. Tabelle 2 gibt die Zusammensetzung dieser Bauxite:

[9] G. L. McCreery, *Amer. Ceram. Soc. Bull. 32* (1949) 141.

Tab. 2

Bauxit Nr. AlOOH-Modifikation	F 243 Böhmit	H 211 Diaspor
SiO_2 . . . . . %	0,47	0,32
Fe_2O_3 . . . . . %	2,11	0,15
TiO_2 . . . . . %	5,42	3,70
Glühverlust. . . . . %	14,89	14,73
CaO . . . . . %	0,0	0,05
MnO. . . . . %	0,04	Spur
Al_2O_3 . . . . . %	77,07	81,19

Von diesen Bauxiten wurden Mischungen mit folgenden Gewichtsverhältnissen Böhmit : Diaspor hergestellt:

Tab. 3

Mischung Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Böhmit %	100	99	98	95	75	50	25	5	2	1	0
Diaspor %	0	1	2	5	25	50	75	95	98	99	100

Abb. 1 gibt die mit diesen Mischungen erstellte Eichkurve wieder. Auf der Ordinate ist das Verhältnis $\frac{B}{B+D}$ aufgetragen. Dabei bedeutet B die Intensität der Böhmitinterferenz $d = 6{,}15$ Å und D jene der Diasporinterferenz $d = 3{,}97$ Å.

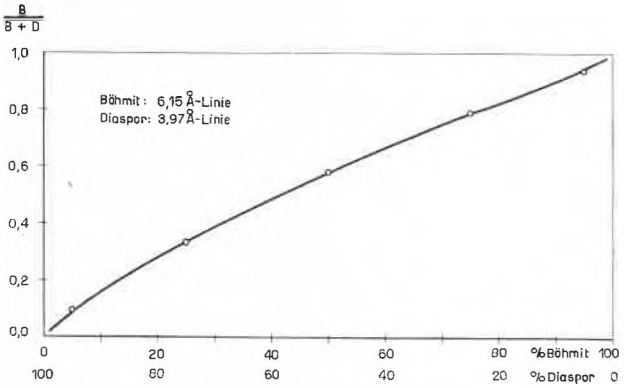


Abb. 1. Eichkurve für Böhmit-Diaspor-Bauxite
Auswertung mit dem Diffraktometer

Die Erfassungsgrenze liegt für Diaspor und für Böhmit bei 2%, d.h. bei diesem anteilmäßigen Gehalt sind in der Registrierkurve gerade noch Interferenzspitzen erkennbar, die sich von den statistischen Schwankungen des Untergrundes deutlich abheben. Zur Ermittlung der Fehlerstreuung wurde jede der Mischungen Nr. 4 bis 8 25 mal aufgenommen. Um nicht nur die apparativen Fehler, sondern auch jene der Präpariertechnik mit zu erfassen, wurde dabei nach jeder fünften Aufnahme das Präparat erneuert, d.h. von jeder Mischung kamen fünf verschiedene Präparate zur Aufnahme. Die Ausmessung der Registrierkurve wurde auf zwei Arten ausprobiert. Einmal wurde die Höhe des Interferenzmaximums unter Abzug des Untergrundes gemessen. Als zweite

Möglichkeit wurde die planimetrische Vermessung des Flächeninhalts der Interferenzglocken versucht, unter Verwendung eines Planimeters von G. CORADI, Zürich. Die einfachere erstgenannte Auswertungsart hat sich, obwohl sie theoretisch nicht ganz hieb- und stichfest ist, als genauer erwiesen. Bei der planimetrischen Auswertung gehen Fehler in der Bestimmung der Intensität des Untergrundes relativ stark in das Resultat ein. Anderseits variiert die Breite der zur Vermessung kommenden Interferenzen bei den Bauxiten so wenig, daß der prinzipielle Vorteil, den die planimetrische Auswertung in Hinsicht auf Mitberücksichtigung der Linienbreiten bietet, kaum zur Auswirkung kommt. Wir legten uns deshalb auf die Auswertung mit Messung der Höhe des Interferenzmaximums über dem Untergrund fest. Die mittleren Fehler aus den je 25 Parallelbestimmungen, berechnet nach der Formel $fm = \sqrt{\frac{\Sigma (f)^2}{n-1}}$ sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tab. 4

Diasporgehalt %	Mittlerer Fehler absolut %	Mittlerer Fehler in % des Gehalts
5	0,48	9,6
25	0,75	3,0
50	1,2	2,4
75	1,2	1,6
95	0,63	0,66

Auch bei einem Gehalt von nur 5% Diaspor kann man also mit einem mittleren relativen Fehler unter 10% rechnen. Die Wahrscheinlichkeit, daß bei einer Einzelbestimmung der mittlere Fehler unterschritten wird, ist bekanntlich doppelt so groß, als daß er überschritten wird.

6. Zusammenhang zwischen röntgenographisch bestimmtem Böhmit : Diaspor-Verhältnis und Aufschlußausbeute

Unsere Untersuchung umfaßt 34 griechische Bauxite mit wechselnden Böhmit- und Diasporgehalten. Der Böhmitanteil variiert von 0 bis 98%. Die Aufschließbarkeit wurde nach einem mit synthetischer Aluminatlauge arbeitenden Standardverfahren ermittelt, das durch folgende Angaben charakterisiert sei:

Die Aufschlußversuche werden in einem Labor-Autoklav von etwa 2 Liter Inhalt ausgeführt, der entweder mit Rührwerk versehen oder als Rollautoklav ausgebildet ist. Tourenzahl 115 je Minute.

Die Aufschlußtemperatur, die beim Anheizen in etwa ¾ Stunden erreicht werden soll, beträgt 183 bis 185 °C und die Dauer des Aufschlusses (bei 184 °C) 6 Stunden. Der entsprechende Aufschlußdruck beträgt 8 atü.

Die synthetische Aluminatlauge wird durch Auflösen von Tonerdehydrat in einer aus chemisch reinem, SiO_2-freiem Ätznatron gewonnenen Natronlauge hergestellt.

In den Autoklav werden chargiert: 1½ l Aluminatlauge von etwa 42 °Bé (20 °C), die 316 g Na_2O/l und 112 g Al_2O_3/l enthält.

Da die Betriebslaugen stets Natriumcarbonat suspendiert enthalten, das die industrielle Al_2O_3-Ausbeute unter Umständen beeinflussen kann, so fügt man zu 1½ l Aluminatlauge noch 61,5 g fein pulverisiertes, wasserfreies Na_2O_3 hinzu, entsprechend 24 g Na_2O/l. Diese Lauge besitzt, auf das Gesamt-Na_2O bezogen, folgenden Faktor:

$$\frac{\text{g } Na_2O}{\text{g } Al_2O_3} \cdot 1{,}65 = \frac{316 + 24}{112} \cdot 1{,}65 = 5{,}0.$$

Diese Aluminatlauge wird mit Bauxit auf Grund nachfolgender Formel auf einen Faktor von 1,9 chargiert:

$$\frac{(f - f_1) \cdot e \cdot 100}{f_1 \cdot p} = \text{g getrockneter Bauxit/l Aluminatlauge.}$$

Darin bedeutet:

f = Faktor der verwendeten Aluminatlauge
f_1 = gewünschter Chargierungsfaktor, in unserm Fall 1,9
e = g Al_2O_3/l Aluminatlauge
p = g Al_2O_3/100 g getrockneter Bauxit.

Die sich aus obiger Formel ergebende Bauxitcharge für 1 Liter Aluminatlauge bezieht sich auf getrocknetes Material. Bei Einwaage von feuchtem Bauxit muß die Feuchtigkeit F durch Multiplizieren von p mit $\frac{100 - F}{100}$ berücksichtigt werden.

In Abb. 2 sind auf der Ordinate die nach dem Standardverfahren ermittelten Aufschlußausbeuten, bezogen auf freie Tonerde (eine dem SiO_2-Gehalt entsprechende Menge Tonerde wurde in Kaolinit gebunden angenommen), auf der Abszisse die diffraktometrisch bestimmten Böhmitanteile aufgetragen. Wenn wir die Abweichungen der einzelnen Punkte von der Ausgleichskurve – auf der Ordinate gemessen – als Einzelfehler betrachten, so ergibt sich ein mittlerer relativer Fehler in der Aufschließbarkeitsbestimmung von ± 5,1%; bei dieser Fehlerrechnung sind die sechs Punkte der Abb. 2, die reinen Diasporbauxiten entsprechen, weggelassen. Dieses Ergebnis ist sehr befriedigend. Wenn man es mit den Erfahrungen von GINSBERG und WEFERS vergleicht, ist man versucht, anzunehmen, daß die Aufschließbarkeit des Böhmits mehr oder weniger parallel mit seinem Beugungsvermögen für Röntgenstrahlen geht. Man weiß ja, daß auch reine Böhmitbauxite unterschiedliche Aufschließbarkeiten aufweisen können. Wenn nun das Beugungsvermögen und die Aufschließbarkeit der Böhmite unabhängig voneinander oder gar gegenläufig streuen würden, müßte die in unserer Abb. 2 gewählte Art der Auftragung und die anschließende Fehlerrechnung einen

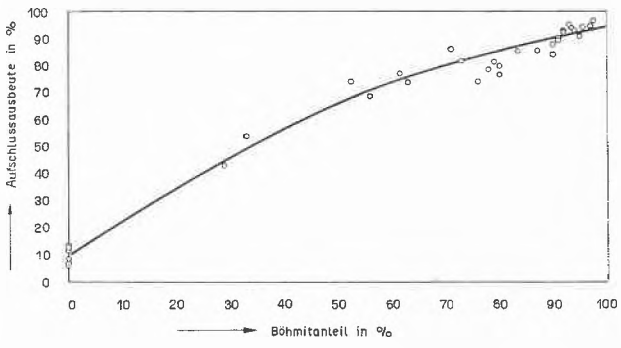


Abb. 2. Aufschließbarkeit von Böhmit-Diaspor-Bauxiten als Funktion ihres Böhmitgehalts

viel größeren mittleren quadratischen Fehler als ± 5,1 % ergeben.

Es soll hier deutlich festgehalten werden, daß der in Abb. 2 dargestellte Zusammenhang erstens an ein standardisiertes Aufschlußverfahren gebunden und zweitens ausgesprochen statistischer Natur ist. Für die Beurteilung von Bauxitfunden hat sich diese Art von Röntgenanalyse bei uns als wertvoll erwiesen.

KURZE MITTEILUNG

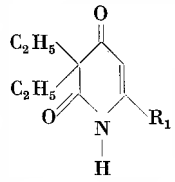
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Schlafmittel aus der Tetrahydro-pyridin- und Piperidin-Reihe*

In einer früheren Mitteilung[1] ist der Einfluß von Alkylsubstituenten in 3-Stellung der 2,4-Dioxo-tetrahydropyridine und -piperidine auf die Dauer und Intensität der hypnotischen Wirkung untersucht worden. In einer weiteren Arbeit[2] berichteten wir über die vertiefte hypnotische Wirkung, welche durch die Einführung einer Methylgruppe in 5-Stellung zustande kommt. Unlängst beschrieben wir die Darstellung und Wirkung von in 6-Stellung verschieden substituierten 2,4-Dioxo-3,3-dialkylpiperidinen[3], die eher antikonvulsive als schlafmachende Eigenschaften aufweisen.

Alle 2,4-Dioxo-3,3-dialkyl-piperidine, deren Dehydrierung[4] im Organismus schon verschiedentlich festgestellt worden ist, lassen sich auch *in vitro* durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in die entsprechenden Tetrahydro-pyridine (Beispiele siehe Tabelle 1) überführen:

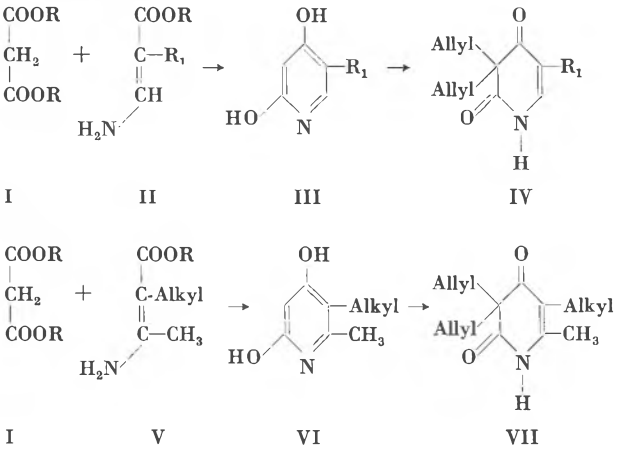
Tab. 1



R_1	Smp.
i-C_3H_7	149°
C_2H_5	88°
C_6H_5	125°
CH_3	134° [5]

Um die Beeinflussung der hypnotischen Wirkung durch verschiedene Substituenten in 5-Stellung festzustellen, wurden in 5-Stellung entsprechend substituierte 2,4-Dihydroxy-pyridine (III) durch Alkenylierung in 2,4-Dioxo-3,3-dialkenyl-5-alkyl (oder Aryl)-tetrahydropyridine (IV) übergeführt und zu den 3,3-Dialkyl-Derivaten hydriert.

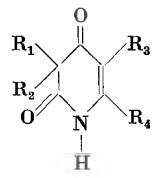
Die in 5-Stellung substituierten 2,4-Pyridione (III) können durch Kondensation von Malonestern (I) mit α-Amino-methylen-Verbindungen (II) von Estern mit Alkalialkoholaten hergestellt werden. Analog werden aus den aus α-Alkyl-acetessigestern leicht zugänglichen α-Alkyl-β-amino-crotonsäure-estern (V) mit Malonester die 2,4-Dihydroxy-5-alkyl-6-methyl-pyridine (VI) erhalten, deren Dialkenylierung mit Allylhalogeniden ebenfalls zu in 3-Stellung disubstituierten Pyridionen (VII) führt (Tabelle 2).



I II III IV

I V VI VII

Tab. 2



R_1	R_2	R_3	R_4	Smp.
Allyl	Allyl	C_2H_5	CH_3	50°
n-C_3H_7	n-C_3H_7	C_2H_5	CH_3	120°
n-C_3H_7	n-C_3H_7	CH_3	H	118°
n-C_3H_7	n-C_3H_7	C_6H_5	H	150°
H	C_2H_5–O–CO–	C_6H_5	H	203° zers.
H	H	C_6H_5	H	250° zers.
H	C_2H_5–O–CO–	C_2H_5	CH_3	195–197°
H	H	C_2H_5	CH_3	330–350° zers.

Die pharmakologische Auswertung dieser Verbindungen ergab, daß die hypnotische Wirksamkeit mit der Größe der Substituenten in 5-Stellung abnimmt.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 14. September 1958 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Glarus.

[1] O. Schnider, *Festschrift Emil Barell* (1936), S. 195.

[2] O. Schnider, H. Frick und A. H. Lutz, *Experientia 10* (1954) 135.

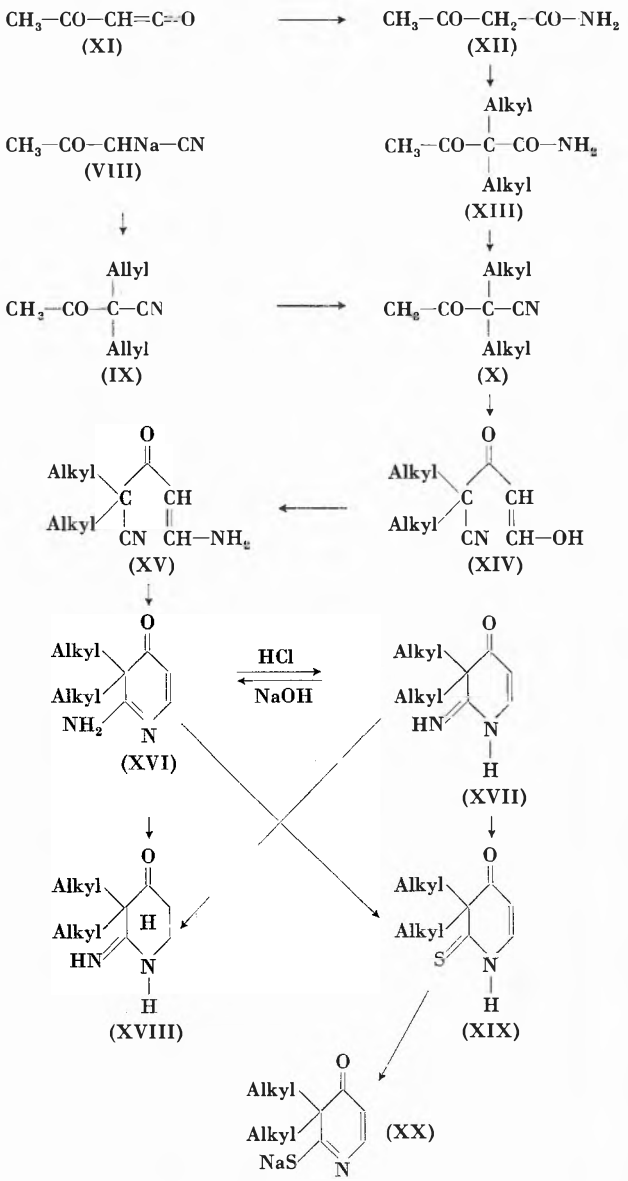
[3] A. H. Lutz und O. Schnider, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 81.

[4] K. Bernhard, G. Brubacher und A. H. Lutz, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1839. L. O. Randall, V. Iliev und O. Brandman, *Arch. Int. Pharmacodyn. 106* (1956) 388. K. Bernhard, M. Just, A. H. Lutz und J. P. Vuilleumier, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 436.

[5] Entsteht auch durch Zyklisierung von β-Aminocrotonyl-diäthylessigsäure-äthylester nach H. Röhnert, *Chem. Ber. 90* (1957) 2849.

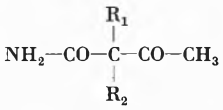
Als weiteres Ziel schien uns die Darstellung von 2-Thio- und 2-Amino-Derivaten unserer klinisch bewährten Schlafmittel der Pyridinreihe wünschenswert.

Von den 2-Thio-Verbindungen der 2,4-Dioxo-3,3-dialkyl-tetrahydro-pyridine erwarteten wir in Analogie zu den Erfahrungen in der Barbitursäurereihe kürzere und intensivere Wirkung. Ein präparativ gangbarer Weg fand sich, als wir dazu übergingen, die in α-Stellung disubstituierten Acetacetonitrile (IX, X; Tabelle 4) als Ausgangsmaterial zum Aufbau von Schlafmitteln der Pyridinreihe zu verwenden. Zur Darstellung dieser bis jetzt schwer zugänglichen, zum Teil neuen Nitrile wurden zwei Wege beschritten.



Das Natriumsalz des Acetacetonitrils[6] liefert bei der Dialkylierung mit Allylhalogeniden in Wasser unter Zugabe von Natronlauge in Gegenwart von Kupfer die Diallyl-acetacetonitrile (IX), welche sich mit Edelmetallkatalysatoren zu den Dialkyl-acetacetonitrilen (X) hydrieren lassen. Die Alkylierung mit Alkylhalogeniden in Alkohol oder anderen organischen Lösungsmitteln gelingt weniger leicht. Dagegen läßt sich das aus Diketen (XI) herstellbare Acetacetamid (XII) in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumalkoholaten mit Alkylhalogeniden leicht alkylieren und dialkylieren. Die Dialkylacetacetamide (XIII) (Tabelle 3) können durch Dehydra-

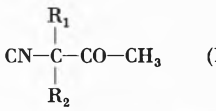
Tab. 3



(XIII)

R_1	R_2	Smp.
C_2H_5	C_2H_5	120°
C_2H_5	CH_3	110°
n-C_3H_7	n-C_3H_7	105–106°
Allyl	Allyl	116–117°
$-CH_2-C\equiv CH$	$CH_2-C\equiv CH$	127°
$-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	$-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	83°
$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	96°

Tab. 4



(IX) (X)

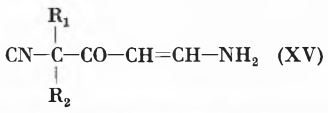
R_1	R_2	Sdp.	mm
C_2H_5	C_2H_5	77 – 79°	12
n-C_3H_7	n-C_3H_7	106 – 110°	16
Allyl	Allyl	102 – 104°	15
n-C_3H_7	i-C_3H_7	92 – 98°	12
Allyl	i-C_3H_7	87 – 90°	11
C_2H_5	CH_3	75 – 77°	12
Allyl	CH_3	75 – 77°	12
n-C_3H_7	CH_3	75 – 76°	12
i-C_3H_7	CH_3	79 – 80°	12
$-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	$-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	118°	13
$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	117°	13
	CH_3	130 – 134°	14
CH_3	CH_3	66°	18
n-C_4H_9	CH_3	100 – 105°	15
Allyl	n-C_3H_7	98°	12

[6] L. CLAISEN, *Ber. dtsch. chem. Ges. 25* (1892) 1787.

tisierung mit Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid in guter Ausbeute in die gewünschten Nitrile (X) übergeführt werden.

Durch Kondensieren der Dialkyl-acetacetonitrile mit Ameisenester und Natriumalkoholaten in inerten organischen Lösungsmitteln entstehen in guter Ausbeute die Natriumsalze der Hydroxymethylenverbindungen XIV, welche in Wasser löslich und durch Ammoniak in die α,α-Dialkyl-γ-aminomethylen-acetacetonitrile (XV) (Tabelle 5) überführbar sind.

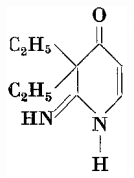
Tab. 5



(XV)

R_1	R_2	Smp. oder Sdp.
C_2H_5	C_2H_5	67°
Allyl	i-C_3H_7	74°
n-C_3H_7	n-C_3H_7	75°
CH_3	n-C_3H_7	150 – 152° / 0,5 mm
CH_3	Allyl	150 – 155° / 0,5 mm
CH_3	C_2H_5	170 – 173° / 12 mm
$-CH_2-CH(CH_3)=CH_2$	$-CH_2-CH(CH_3)=CH_2$	115°
	CH_3	150 – 155° / 0,03 mm
	CH_3	91 – 92°

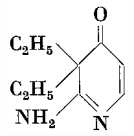
Die gelben, teils kristallinen Aminomethylenverbindungen lassen sich mit Alkalialkoholaten zu den 2-Amino-3,3-dialkyl-4-oxo-3,4-dihydro-pyridinen (XVI) (Tabelle 6) zyklisieren. Die intensiv gelben, kristallinen Zyklisierungsprodukte bilden mit Mineralsäuren farblose Salze, die in Wasser leicht löslich sind. Wie spektralanalytisch festgestellt werden konnte, wird durch Zugabe von Säuren eine Konjugation im Molekül aufgehoben, so daß den Salzen die Konfiguration der 2-Imino-3,3-dialkyl-4-oxo-tetrahydro-pyridine (XVII) zugesprochen werden muß.



HCl

λ_1 max. 214 mμ, ε = 6310

λ_2 max. 304 mμ, ε = 8000



NaOH

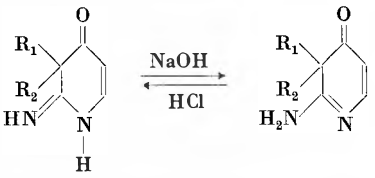
λ_1 max. 216 mμ, ε = 5730

λ_2 max. 366 mμ, ε = 7260

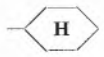
Durch katalytische Hydrierung lassen sich die 2-Imino-3,3-dialkyl-4-oxo-tetrahydro-pyridine (XVII) in die 2-Imino-3,3-dialkyl-4-oxo-piperidine (XVIII) (Tabelle 7) überführen. Die Hydrierungsprodukte sind praktisch farblose, deutlich basische Verbindungen, die mit Mineralsäuren neutrale Salze bilden.

Die Dihydro-pyridine XVII, wie auch deren Reduktionsprodukte XVIII, zeichnen sich durch intensive Schlafwirkung aus. Sie können zum Herstellen von wässerigen Ampullenlösungen verwendet werden. Beim Erhitzen der wässerigen Lösungen der Salze dieser Verbindungen kann Hydrolyse zu den entsprechenden 2,4-Dioxo-3,3-dialkyl-tetrahydro-pyridinen und -piperidinen festgestellt werden.

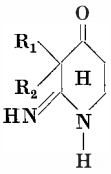
Tab. 6



(XVII) (XVI)

R_1	R_2	Smp.	Smp. HCl-Salz
C_2H_5	C_2H_5	203°	180°
CH_3	C_2H_5	150°	176°
CH_3	n-C_3H_7	142°	172°
$-CH_2-CH(CH_3)_2$	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	225°	170½°
Allyl	n-C_3H_7	181°	143°
CH_3	i-C_3H_7	145°	169°
i-C_3H_7	n-C_3H_7	192°	180°
CH_3	Allyl	115°	154°
Allyl	Allyl	148°	188–189°
n-C_3H_7	n-C_3H_7	212°	187°
	CH_3	172°	
	CH_3	140°	

Tab. 7

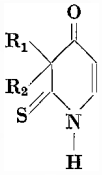


(XVIII)

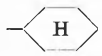
R_1	R_2	Smp.	Smp. HCl-Salz
C_2H_5	C_2H_5	131°	263°
CH_3	n-C_3H_7	126°	155°
i-C_3H_7	n-C_3H_7		180–182°
CH_3	i-C_3H_7		148°
CH_3	C_2H_5		233–235°
n-C_3H_7	n-C_3H_7	127°	211°

Die 2-Amino-3,3-dialkyl-4-oxo-3,4-dihydro-pyridine (XVI) können durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in die 2-Thio-3,3-dialkyl-4-oxo-tetrahydro-pyridine (XIX) (Tabelle 8) übergeführt werden.

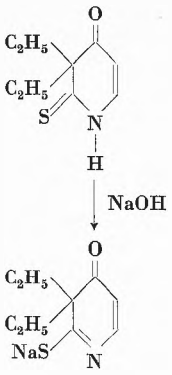
Tab. 8



(XIX)

R_1	R_2	Smp.
CH_3	C_2H_5	113°
C_2H_5	C_2H_5	146°
n-C_3H_7	n-C_3H_7	162°
n-C_3H_5	CH_3	118°
	CH_3	167°
	CH_3	153°

Die Thio-Verbindungen bilden schöne gelbe Kristalle, die sich in Alkalien unter deutlicher Farbvertiefung lösen.



λ_1 max. 250 mμ, ε = 5460

λ_2 max. 370 mμ, ε = 14200

λ_1 max. 254 mμ, ε = 7700

λ_2 max. 423 mμ, ε = 13700

Den Natriumsalzen kann auf Grund spektralanalytischer Betrachtungen die Konfiguration der 2-Mercapto-3,3-dialkyl-4-oxo-3,4-dihydro-pyridine (XX) zugewiesen werden. Sie zeichnen sich durch intensive kurzdauernde hypnotische Wirkung aus.

A. H. Lutz und O. Schnider
Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Chronique Chronik Cronaca

Dr. Luigi Piatti 60jährig

Am 4. Oktober feierte Herr Dr. Luigi Piatti, Leiter der chemischen Zentralstelle der Maschinenfabrik Gebrüder Sulzer AG in Winterthur, seinen sechzigsten Geburtstag. Herr Dr. Piatti studierte in Wien und Graz, wo er 1925 promovierte. 1931 verlieh ihm die Technische Hochschule Berlin das Diplom eines Maschineningenieurs. Nach seiner Tätigkeit in verschiedenen Firmen der chemischen Großindustrie und des Apparatebaus machte er sich 1932 als beratender Chemiker selbständig. In dieser Zeit befaßte er sich vor allem mit der Einrichtung chemischer Fabriken in verschiedenen Ländern Europas. Während seines siebenjährigen Aufenthaltes in Asien arbeitete er u. a. ein Verfahren zur Treibstoffherstellung aus Bambus aus. – Seit Kriegsende ist Herr Dr. Piatti bei der Aktiengesellschaft *Gebrüder Sulzer* tätig, wo er vorerst in der Abteilung für chemischen Apparatebau arbeitete. Jetzt leitet er die chemischen Laboratorien sowie die Zentralstelle für Werkstoff- und Korrosionsfragen. Von seinen zahlreichen Veröffentlichungen sind vor allem seine grundlegenden Arbeiten über Korrosionsinhibitoren und nicht zuletzt sein Buch *Werkstoffe der chemischen Technik* zu erwähnen. Aus diesem Werk spricht nicht nur sein umfangreiches Wissen, sondern ebensosehr seine überaus große praktische Erfahrung. Verschiedene Lehraufträge an der ETH, an der EPUL und am kantonalen Technikum in Winterthur sind wohl eine verdiente Anerkennung seiner Fähigkeiten. – Alle diejenigen, die Herrn Dr. Piatti persönlich kennen, wissen, daß er ein Feind jeden einseitigen Spezialistentums ist; sie wissen aber auch, daß er gerade in dieser Beziehung uns allen ein erstrebenswertes Beispiel sein kann.

Rolf Grauer

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die Sommertagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft fand unter dem Vorsitz von Prof. Dr. Th. Posternak am 12. und 13. September 1958 im Rahmen der 138. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Glarus statt. Ein ausführlicher Bericht wird in der November-Nummer der *Chimia* erscheinen.

Universität Bern. Dr. Adrian Marxer, Basel, Privatdozent an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, wurde mit einem Lehrauftrag für Arzneimittelsynthese betraut. Dr. Walter Jenny, Basel, wurde zum Privatdozenten ernannt mit der Ermächtigung zur Abhaltung von Vorlesungen an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät über die Chemie der organischen Farbstoffe und der Färberei. Dr. Walter Winkler, Winterthur, wurde ein Lektorat für Reaktorphysik übertragen.

Universität Zürich. Zum außerordentlichen Professor *ad personam* für Pharmakologie, insbesondere Psychopharmakologie, an der Medizinischen Fakultät der Universität Zürich hat der Regierungsrat gewählt Privatdozent Dr. med. et phil. Peter Gaudenz Waser, von Zürich, zurzeit Oberassistent am Pharmakologischen Institut der Universität Zürich.

Ruzicka-Preis für Chemie. Der Schweizerische Schulrat hat auf Antrag der Fondskommission den Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1958 an Dr. A. Eschenmoser, Privatdozent an der ETH in Zürich, verliehen, in Anerkennung seiner Arbeiten über den sterischen Verlauf säurekatalysierter Zyklisierungen bei terpenoiden Polyenen.

Basler Chemische Gesellschaft. An der Hauptversammlung unter Leitung des abtretenden Präsidenten, Dr. O. Isler, wurde der Vorstand für das Jahr 1958/59 wie folgt bestellt: Prof. Dr. C. A. Grob, Präsident; Dr. Dr. h.c. A. Wettstein, Vizepräsident; PD Dr. A. Marxer, Sekretär-Kassier.

Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender der ETH. Die Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender der ETH konnte an der Jubiläumsversammlung vom 14. Juni 1958 unter dem Präsidium von Dr. A. Krauer auf ihr 25jähriges Bestehen zurückblicken. Zu diesem Anlaß haben Prof. Dr. A. Bieler und PD Dr. H. Schütze eine Erinnerungsschrift verfaßt, in der die Entwicklung der Vereinigung geschildert wird.

Genfer Atomkonferenz 1958. Vom 1. bis 13. September 1958 fand in Genf die zweite internationale Konferenz über die friedliche Verwendung der Atomenergie statt. Über 5000 Delegierte und Beobachter aus 66 Ländern nahmen an der Konferenz teil. Aus 46 Ländern wurden mehr als 2200 wissenschaftliche Arbeiten eingereicht, von denen 650 mündlich vorgetragen wurden. Sämtliche Arbeiten werden von den Vereinigten Nationen herausgegeben.

Max-Planck-Institut für Physik. Das unter der Leitung von Professor WERNER HEISENBERG stehende Max-Planck-Institut für Physik verlegte am 1. September offiziell seinen Sitz von Göttingen nach München. Das Institut war im Jahre 1945 als ehemaliges Kaiser-Wilhelm-Institut von Berlin-Dahlem nach Göttingen übersiedelt. Es wird jetzt in einem Neubau in München, der mit Hilfe des Landes Bayern, der Stadt München und des westdeutschen Atomministeriums errichtet wurde, untergebracht.

Erster Plutoniumreaktor. Die amerikanische Atomenergiekommission gab am 21. August 1958 bekannt, daß es erstmals gelang, einen Atomreaktor mit Plutonium zu betreiben.

† *Prof. Dr. F. A. Paneth.* In seiner Vaterstadt Wien verschied im Alter von 71 Jahren FRIEDRICH ADOLF PANETH, Direktor des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz. F. PANETH, der während langer Jahre an amerikanischen und englischen Universitäten lehrte, erwarb sich durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der Radioaktivität und der physikalischen Chemie internationalen Ruf.

† *Prof. Dr. E. O. Lawrence.* In Palo Alto verschied am 27. August 1958 im Alter von 57 Jahren ERNEST O. LAWRENCE, Nobelpreisträger für Physik. E. LAWRENCE ist durch die Erfindung des Cyclotrons zu einem bekannten Pionier des Atomzeitalters geworden. Es wurde 1901 in Canton (USA) geboren. Nach seinem Physikstudium an verschiedenen amerikanischen Universitäten wurde er 1927 zum ao. Professor an die Yale-Universität und 1928 an die Universität von Kalifornien berufen, wo er 1936 zum Leiter des Radiation Laboratory ernannt wurde. 1939 erhielt er den Nobelpreis für Physik.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 23. Oktober: Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS (Universität Freiburg im Breisgau), Untersuchungen über Sulfoniumsalze. – 6. November: Prof. Dr. C. A. BUNTON (University College of London), Chemical Applications of Oxygen Isotopes.

Berner Chemische Gesellschaft. 13. November: Prof. Dr. P. KARRER (Universität Zürich), Über Curare-Alkaloide.

Chemische Gesellschaft Zürich. 29. Oktober: Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS (Universität Freiburg im Breisgau), Untersuchungen zum Mechanismus der Basenkatalyse.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerischer Chemiker-Verband

Symposium über makromolekulare Stoffe

Freitag und Samstag, den 10. und 11. Oktober 1958, in der ETH in Zürich

Physikalische Chemie der makromolekularen Stoffe

1. F. PATAT Technische Hochschule München

Komplexpolymerisation

Ausgehend von der Anlagerung des Äthylenoxyds an Phenole in Gegenwart basischer Katalysatoren, die entgegen der herrschenden Meinung nicht über Anionen abläuft, wird der Typ der Fermentpolymerisation – an der Bildung von Dextran studiert – näher entwickelt. Er unterscheidet sich von den bekanntgewordenen Polymerisationsarten dadurch, daß das Wachstum mit dem Enzym, das den Start injiziert, gekoppelt ist und bleibt, bis das Polymere fertig gebildet ist. Es existieren also keine aktiven, wachsenden Polymeren mit erhöhter Reaktionsfähigkeit *unabhängig* von ihrer Bildungsgeschichte, sondern Aktivierungsschritt und Wachstumsschritt fallen zusammen. Für die von ZIEGLER und NATTA gefundenen Katalysatoren für die ND-Olefinpolymerisation wird ein analoger Reaktionstyp aufgezeigt.

2. J. W. BREITENBACH Universität Wien

Zur Kenntnis der thermischen Polymerisationsanregung

Eine der theoretisch nur schwierig verständlichen Erscheinungen auf dem Gebiet der Radikalkettenpolymerisation ist die thermische Startreaktion bei gewissen Vinylverbindungen. Da verläßliche Zahlen darüber bis jetzt nur an Styrol vorliegen, wird durch Untersuchung an substituierten Styrolen das experimentelle Material erweitert. Besonders *o*-Chlorstyrol ist durch die große Geschwindigkeit der thermischen Startreaktion interessant. Die Möglichkeit einer gemischten thermischen Startreaktion zwischen zwei Vinylverbindungen wird untersucht.

3. E. JENCKEL Technische Hochschule Aachen

Zur Kristallisation der Hochpolymeren

Das Kristallisieren bzw. Schmelzen der niedermolekularen Stoffe erfolgt im allgemeinen in einem Temperaturpunkt, das der hochmolekularen in einem Temperaturbereich. Es scheint jedoch, daß man die Unterschiede zwischen Nieder- und Hochmolekular besser folgendermaßen formulieren kann: Bei niedermolekularen Stoffen wird die kristalline Ordnung in einem einzigen Akt hergestellt, bei hochmolekularen bildet sie sich in Stufen. Im ersten Schritt lagern sich die (linearen) Hochpolymeren in Längsrichtung aneinander, etwa wie ein Bündel Bleistifte. Im zweiten und dritten Schritt drehen sich die Bleistifte und verschieben sich in der Längsrichtung, bis die vollständige Ordnung erreicht ist. Mit dieser Modellvorstellung wird das Verhalten des Teflons, Hostaflons und Polyurethans beim Kristallisieren, Schmelzen, Abschrecken und Tempern röntgenographisch verfolgt. Trotz großer Unterschiede im einzelnen läßt sich dieser gemeinsame Zug der Kristallisation an allen drei Stoffen wiedererkennen.

4. R. CERF

Faculté des Sciences et Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg

Sur les propriétés visco-élastiques de solutions de macromolécules en chaînes

Selon une opinion assez répandue il existerait un lien étroit entre les variations de la viscosité intrinsèque d'une solution de macromolécules en chaînes d'une part avec le gradient de vitesse G en champ statique, et d'autre part avec la pulsation ω en champ alternatif. La relation serait la suivante: les variations de la partie réelle $[\eta]_r$ de $[\eta]$ alternatif en fonction de ω seraient identiques aux variations de $[\eta]$ statique en fonction de G. – La théorie du modèle à sous-chaînes gaussiennes sans viscosité interne fait apparaître qu'une telle relation ne peut être généralement valable, puisque, pour ce modèle, $[\eta]_r$ est une fonction décroissante de ω (ROUSE[1]), tandis que $[\eta]$ statique

[1] P. E. ROUSE, *J. Chem. Physics 21* (1953) 1272.

est indépendant de G (ZIMM[2]). – On montre dans la présente communication que la considération de la viscosité interne fait apparaître une autre différence fondamentale : en champ alternatif, lorsqu'on utilise le cristal de torsion, les vibrations de la molécule ont une amplitude trop faible pour que le champ de vitesses puisse entraîner des passages de barrières de potentiel, et la viscosité interne n'intervient pas. Il en va tout autrement en champ statique, où une théorie satisfaisante de la viscosité non-newtonienne n'a pu être obtenue que par la considération de la viscosité interne (CERF[3]). Cette différence de comportement provient de ce que l'ordre de grandeur du rapport G/N du gradient à la fréquence du phénomène moléculaire est différent dans les deux cas: dans le premier cas G/N est inférieur à 10^{-4}, dans le second $G/N = 2\pi$. – On examine également le cas des techniques de champ alternatif qui fournissent des gradients du même ordre de grandeur que la fréquence.

5. GISELA HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ
Monsanto Research S. A., Zürich

Kinetische Messungen zum «Trommsdorff-Effekt» in Polystyrol

Als Trommsdorff-Effekt (Gel-Effekt) bezeichnet man bekanntlich das gleichzeitige Ansteigen von Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad bei höheren Umsätzen, das dann auftritt, wenn auf Grund von Diffusionsbehinderung im zäher werdenden Reaktionsmedium die wachsenden Ketten am gegenseitigen Abbruch gehindert werden. – Es zeigt sich jedoch, daß der momentane Polymerisationsgrad sehr viel stärker ansteigt als die Bruttogeschwindigkeit. Dies läßt einen zweiten Effekt vermuten. Von einigen Autoren wird dieser Befund dahingehend gedeutet, daß nacheinander sämtliche Reaktionskonstanten in Diffusionskontrolle geraten, d. h. nicht konstant bleiben. – Wir beobachteten, daß der relative Anstieg des Polymerisationsgrades auch dann auftritt, wenn der eigentliche Trommsdorff-Effekt (mit gleichzeitigem Ansteigen der Geschwindigkeit) nicht vorliegt, nämlich bei Polymerisation bis zu höheren Umsätzen in Lösung. Wir fanden, daß eine Übertragungsreaktion zwischen Initiatorradikal und Polymermolekül, die zu verzweigten Molekülen führt, die Erhöhung der Polymerisationsgrade bewirkt. – Es wird versucht, die Auswirkung dieser Reaktion in dem rechnerisch sehr schwer zu erfassenden Gebiet des Trommsdorff-Effektes abzuschätzen.

6. P. PIGANIOL
Manufactures de Saint-Gobain, Paris

Remarques sur la copolymérisation

Après un court rappel de la théorie de la copolymérisation, l'auteur se limite aux cas où l'un au moins des monomères n'est pas polymérisable. On compare les comportements expérimentaux des acétates de vinyle et d'isopropényle. Les résultats sont interprétés en termes de structure.

7. H. BRÜHWILER und F. HELD
Abteilung für industrielle Forschung an der ETH Zürich

Eine einfache Apparatur zur Bestrahlung organischer Stoffe mit Elektronen und Einwirkung (Polymerisation) mittelschneller Elektronen auf flüssige Kohlenwasserstoffe

Es wird eine einfache, vor allem für die Bestrahlung organischer Stoffe von der Art der Kohlenwasserstofföle sowie film- und faserförmiger Polymerer geeignete Apparatur zur Erzeugung von 150-keV-Elektronen beschrieben. Elektronen dieser Energie weisen in organischen Stoffen eine Reichweite von etwa $30 \cdot 10^{-3}$ cm auf. Bei der Polymerisation eines gemischtbasischen Kohlenwasserstofföls (Shell Valvata Oil 85) durch Bestrahlung mit Dosen bis 9000 $W s g^{-1}$ im Vakuum wurde folgendes festgestellt: Mit zunehmender Dosis wächst das Molekulargewicht monoton von 735 auf 944, die dynamische Viskosität (20 °C) von 4350 auf 37 200 cP. C-, H- und S-Gehalt bleiben praktisch unverändert; der Gehalt an in Ringen insgesamt und in aromatischen Ringen gebundenem C steigt leicht an, derjenige an paraffinisch gebundenem C fällt leicht ab; der Gehalt an in naphtenischen Ringen gebundenem C durchläuft ein flaches Maximum. Im weitern nehmen monoton zu: durchschnittliche Anzahl aromatischer und naphtenischer Ringe und Ringe insgesamt pro Molekül, Neutralisations-, Carboxyl-, Jod- und Doppelbindungszahl, Dichte, molare und kinematische Viskosität, Brechungsindex und Molrefraktion; monoton nehmen ab: molare Dichte, spezifisches Brechungsvermögen und Viskositätsindex. Maxima durchlaufen: Richtungsfaktor der WALTERschen Viskositätsgleichung und Polhöhe; Minima dagegen: mittlere, relative und spezifische Dispersion. Bei fortgesetzter Bestrahlung läßt sich das untersuchte Öl auf metallischer Unterlage zu einem festhaftenden und gut lösungsmittelbeständigen Film polymerisieren. Die gefundenen Resultate werden diskutiert.

8. K. ALTGELT und G. V. SCHULZ Universität Mainz

Ergebnisse von Streulichtmessungen an Lösungen von Naturkautschuk

Mit Hilfe einer Hochvakuumapparatur wurden Lösungen von Naturkautschuk (Crepe) in Cyclohexan unter strengem Sauerstoffausschluß hergestellt. Streulichtmessungen an diesen Lösungen wurden in Form eines Zimm-Diagramms aufgetragen. Hierbei ergaben sich sowohl für die Konzentrationsabhängigkeit als auch für die Winkelabhängigkeit charakteristisch gekrümmte Kurven. Die Kurve für die Konzentrationsabhängigkeit zeigt, daß man für Streulichtmessungen an Naturkautschuk, in ähnlicher Weise wohl auch an anderen hochmolekularen Naturstoffen, nur Konzentrationen unter 1 g/l verwenden sollte, da sonst die Extrapolation auf $c = 0$ zu völlig falschen Ergebnissen führen kann. Die Krümmung der Kurve für die Winkelabhängigkeit wird auf die Anwesenheit von Mikrogel in den Lösungen zurückgeführt. Aus der Kurvenform wird der Durchmesser der als kugelförmig angenommenen Mikrogele nach MIE auf etwas mehr als 4000 Å abgeschätzt. Das mittlere Molekulargewicht des Solanteils beträgt nach dem Zimm-Diagramm $1{,}03 \cdot 10^6$. Dieser Wert konnte durch Messungen der Sedimentation und Diffusion bestätigt werden ($M_{UZ} = 1{,}08 \cdot 10^6$).

9. H. WENNING
Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, Marl

Zur Kolloidchemie der Perlpolymerisation in zweiphasiger Emulsion mit Molekülkolloiden

Die Perlpolymerisation kann zweiphasig mit Molekülkolloiden oder dreiphasig mit Phasenkolloiden durchgeführt werden. Hier soll von dem kolloidchemischen Mechanismus des Polymerisationsprozesses in zweiphasiger Emulsion mit Molekülkolloiden die Rede sein. – Die dem Polymerisationsprozeß unterworfene Monomer-in-Wasser-Emulsion besitzt eine Grenze der Konzentration des Emulgators, der Stereometrie der Phasen und der Viskosität der organischen Phase, die das Existenzgebiet der zweiphasigen Emulsion mit Molekülkolloiden einschränkt. – Die Emulgatorgrenzkonzentration ist die Mindestmenge an Emulgator, die einen Polymerisationsprozeß gerade noch ohne Verklumpung durchstehen läßt. Dabei zeigt die Grenzkonzentration eine charakteristische Abhängigkeit von

[2] B. H. ZIMM, *J. Chem. Physics 24* (1956) 269.
[3] R. CERF, *J. Physique Rad. 19* (1958) 122.

der Stereometrie der Phasen. Sie steigt mit Annäherung an die stereometrische Grenze steil an, um für die stereometrische Grenze selbst, die bei dem Phasenverhältnis 74 : 26, d. i. 285 : 100, organische Phase : Wasser, liegt, dem Wert Unendlich zuzustreben, m. a. W. der Polymerisationsprozeß ist nur bis zur stereometrischen Grenze der Emulganden durchführbar. Für jede Emulgatorkonzentration existiert ferner eine kritische Viskosität der organischen Phase, oberhalb welcher eine Emulgierung nicht mehr möglich ist. – Die dispersen Tröpfchen einer Emulsion stehen in einem dynamischen Gleichgewicht von Vereinigen und Zerteilen; im Polymerisationsprozeß kommt dieses dynamische Gleichgewicht unter dem Einfluß der ansteigenden Viskosität der dispersen Phase zum Erliegen. Dieses Einfrieren des dynamischen Gleichgewichtes vollzieht sich aber nicht, wie angenommen wurde, bei einem bestimmten, für jedes Monomere charakteristischen Umsatz, sondern hängt von verschiedenen kolloidchemischen Faktoren ab.

10. Eleonore Lutz
ETH Zürich

Beitrag zur Kenntnis der Perlpolymerisation von Methacrylaten

Es wurden die Zusammenhänge zwischen der Form, Größe und Ausbeute der Perlpolymerisate von Methacrylsäuremethylester in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen untersucht. In einer Anzahl von Versuchsreihen mit Stabilisatoren verschiedener Konzentrationen, verschiedenen Phasenverhältnissen, verschiedenen Tourenzahlen und verschiedenen Netzmittelzusätzen wurde jeweils eine Variable verändert. Es konnte gezeigt werden, daß im Gegensatz zu den Literaturangaben sowohl die Konzentration des als Stabilisator verwendeten Polyvinylalkoholes als auch sein Molekulargewicht auf die Perlpolymerisation von untergeordnetem Einfluß sind. Dagegen hat der Verseifungsgrad ausschlaggebende Bedeutung. Die Größe der Perlen ist in erster Linie abhängig von der Rührgeschwindigkeit und den Dimensionen der Apparatur. Sie ist unabhängig vom Phasenverhältnis und von der Viskosität der Stabilisatorlösung, sobald diese einen bestimmten Betrag überschreitet. Zusatz von Netzmitteln bewirkt nur eine geringe Verkleinerung der Perlen, führt aber bei Konzentrationen gegen 1% zur Ausbildung stark deformierter Körper. Diese Resultate konnten zu einem einheitlichen Bild vom Mechanismus der Perlbildung vereinigt werden. – Die Verluste bei der Perlpolymerisation kommen durch die gleichzeitige Bildung einer sehr feinen Emulsion von etwa 2000 Å Partikeldurchmesser zustande. Die Bildung dieser Emulsion kann durch Erhöhung des Phasenverhältnisses zurückgedrängt werden, wird aber von wasserlöslichen Inhibitoren nicht beeinflußt.

11. H. Lüssi
ETH Zürich

Über Vernetzungsvorgänge bei der Polymerisation aromatischer Vinylester

Vinylester aromatischer Carbonsäuren geben vernetzte Polymerisate. In Mischpolymerisaten mit anderen Monomeren genügen schon bescheidene Zusätze solcher Vinylester, um Vernetzung hervorzurufen. Dadurch unterscheiden sich die Vinylester der aromatischen Carbonsäuren von denen der aliphatischen Carbonsäuren, die nur verzweigte Makromoleküle geben. – Die Vernetzerwirkung der aromatischen Vinylester läßt sich dadurch erklären, daß Doppelbindungen des aromatischen Kerns an der Polymerisation teilnehmen. Dies steht im Einklang mit dem bekannten Mechanismus der Arylierung von Aromaten mit Radikalen. – Die Quellbarkeit vernetzter Mischpolymerisate von aromatischen Vinylestern mit Methylmethacrylat kann in erster Näherung als Maß für die Zahl der Vernetzungsstellen verwendet werden. Durch Vergleich der Quellbarkeiten von Mischpolymerisaten von Divinylestern mit denjenigen von Mischpolymerisaten aromatischer Monovinylester kann daher die relative Polymerisationsfähigkeit der aromatischen Kerne zu derjenigen der Vinylestergruppierung bestimmt werden. – Die so erhaltenen Resultate stimmen mit Messungen der Zahl der Verknüpfungsstellen nach der Verseifungsmethode überein. Eine weitere Bestätigung der Methode sowie des vorgeschlagenen Mechanismus wird durch den Vergleich mit der bekannten Mischpolymerisation von Benzol mit Vinylacetat geliefert. – Verschiedene aromatische Systeme im Vinylestermolekül geben starke Unterschiede in der Vernetzerwirkung. So vernetzt Vinylnaphtoat zehnmal stärker als Vinylbenzoat, während Anthracencarbonsäurevinylester einen noch stärkeren Effekt zeigt, bei höheren Konzentrationen aber inhibiert. Diese Reaktionsfähigkeitsreihenfolge wurde schon früher bei anderen Radikalreaktionen auf Aromaten gefunden. Der vorgeschlagene Mechanismus vermag diese Unterschiede zu erklären.

12. W. Kuhn
Universität Basel

Quantitatives über die Verwandlung von chemischer in mechanische Energie durch hochpolymere kontraktile Systeme

Im Falle eines vor einiger Zeit verwirklichten quergestreiften *p*H-empfindlichen Systems kann die durch das System hervorgebrachte Verwandlung von chemischer in mechanische Energie in den physikalischen und chemischen Einzelheiten verfolgt werden. Das System besteht aus einer Vielzahl von in der Dehnungsrichtung der Lamellen abwechselnden kontraktilen und nicht kontraktilen Schichten. Die *kontraktilen* Schichten bestehen aus einem schwach gegenseitig vernetzten Gemisch von Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure, die *nichtkontraktilen*, verhältnismäßig starren Schichten aus reinem, durch langes Erhitzen stark in sich selbst vernetztem Polyvinylalkohol. Bei Zusatz von Lauge zur Flüssigkeit, in welche die Lamelle eingebettet ist, erfolgt eine Quellung der polyacrylsäurehaltigen Schichten. Die Quellung kann sich beim quergestreiften System nur in einer Richtung entwickeln, weil die Grund- und Deckflächen der kontraktilen Schichten je durch die Verkittung mit einer unveränderlichen «starren» Polyvinylalkoholschicht in ihrer Querausdehnung festgehalten sind. – Die Zustandsänderung des Systems bei einer chemisch bewirkten Dehnung einerseits, bei einer mechanischen Dehnung des Systems andererseits ist je dieselbe, z. B. eine Erhöhung der Dicke der kontraktilen Schicht um einen Faktor 2 bei konstant bleibendem Querschnitt. Die für die mechanische Dehnung des Gels benötigte Arbeitsleistung ist mit dem Elastizitätsmodul in einfacher Weise verknüpft. Um dieselbe Zustandsänderung auf chemischem Wege zu erreichen, kann man die mechanisch unbelastete Gelschicht durch Zusatz von Alkali beispielsweise auf das Doppelte dehnen, dann den Dehnungsgrad konstant halten und durch Zusatz von Säure oder durch Entzug von Alkali den Ionisationsgrad auf den Ionisationszustand des Ausgangszustandes zurückbringen. – Die Untersuchung des Donnan-Gleichgewichtes zwischen Gel und umgebender Einbettungsflüssigkeit zeigt, daß die Wasserstoffionen- und unter Umständden auch die Na-Ionenkonzentration der Einbettungsflüssigkeit bei gegebenem Ionisationsgrade der im Gelinnern enthaltenen Polyacrylsäure *vom Dehnungsgrade des Gelstücks abhängig ist.* Eine Dehnung des Gels bei konstantem Ionisationsgrad bewirkt eine Erniedrigung des *p*H der Einbettungsflüssigkeit, eine Aussage, welche durch direkte Versuche bestätigt wurde. Die Konzentrationen von NaOH, welche zur Erzeugung einer Dehnung des unbelasteten Gels benötigt werden, sind daher verschieden von den Konzentrationen, welche bei der Rückfüh-

rung des Ionisationsgrades des gedehnten Gels in Erscheinung treten. Es zeigt sich, daß die osmotische Energie, welche notwendig ist, um die Konzentration der bei der Rückführung des Ionisationsgrades anfallenden NaOH auf die Konzentration zu bringen, welche für die Erhöhung des Ionisationsgrades am unbelasteten Gelstück notwendig war, gleich ist der für die mechanische Dehnung des Gelstücks notwendigen mechanischen Energie. – Da die Gewinnung oder der Einsatz von OH-Ionen einer Konzentration [OH] mit der Gewinnung oder dem Einsatz von H^+-Ionen der Konzentration $K_W/[OH]$ äquivalent ist (K_W = Ionenprodukt des Wassers), so ist auch gezeigt, daß die freie Energie der Neutralisation, also die freie Energie einer chemischen Reaktion, durch das hochpolymere System in reversibler Weise und quantitativ in mechanische Energie umgesetzt wird.

Chemie und Technologie der Kunststoffe

1. F. A. Henglein
Technische Hochschule Karlsruhe

Über polymere Terephtalsäureanhydride

Durch die Synthese einiger polymerer Terephtalsäureanhydride konnte gezeigt werden, daß Terephtalsäure entgegen der bisherigen Auffassung Anhydride zu bilden vermag. Die Terephtalsäureanhydride lassen sich auf verschiedene Weise herstellen: a) durch Einwirkung von Essigsäure- oder Propionsäureanhydrid auf Terephtalsäure bei 140 bzw. 170 °C; b) durch Kondensation von Terephtalsäure mit Terephtalylchlorid bei 200 bis 350 °C; c) durch Umsetzung von Terephtalsäure bzw. Terephtalylchlorid mit Phtalylchlorid bzw. Phtalsäure bei 200 bis 245 bzw. 120 bis 265 °C. Je nach der Darstellungsart besitzen sie Polykondensationsgrade zwischen 3 und 25. Die Anhydride sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich und bis mindestens 400 °C beständig. Die experimentell ermittelten Verbrennungswärmen nehmen mit steigendem Polykondensationsgrad zu.

2. H. W. Kohlschütter
Technische Hochschule Darmstadt

Hochmolekulare Silico-Phosphor-Verbindungen und deren Beziehungen zu Oberflächenverbindungen an Silicagel

Bei der Umsetzung des harten, porösen und immer noch etwas wasserhaltigen Silicagels mit Trimethylsiliciummonochlorid entsteht eine silico-organische Oberflächenverbindung; durch Reaktion von SiOH-Gruppen nach $\equiv SiOH + ClSiR_3 \rightarrow \equiv SiOSiR_3 + HCl$ bilden sich an der Oberfläche neue (SiOSi)-Bindungen. Analoge Reaktionen sind im System Silicagel/Phosphoroxychlorid möglich; hier bilden sich an der Oberfläche (SiOP)-Bindungen aus. – Die Herstellung einer analysenreinen Silico-Phosphor-Verbindung als Oberflächenverbindung an Silicagel setzt eingehende Untersuchungen über Bildung, Analyse und Hydrolyse niedermolekularer und hochmolekularer Silico-Phosphor-Verbindungen voraus. Unter den letzteren wurde das Reaktionsprodukt der polyfunktionellen Komponenten $Si(OC_2H_5)_4$ und $POCl_3$ bearbeitet. Es ist ein dreidimensionaler Atomverband mit der Bruttoformel

$$[SiP_2O_{5,5}Cl(OC_2H_5)_2]_x$$

Er bildet sich stufenweise durch a) Ausbildung von (SiOP)-Bindungen unter Abspaltung von Äthylchlorid, b) Umesterung zwischen $Si(OC_2H_5)_4$ und $POCl_3$, c) Ausbildung von (POP)-Bindungen zwischen dem nach b) gebildeten Phosphorsäureester und Phosphoroxychlorid. Die experimentell verfolgbare stufenweise Entstehung des dreidimensionalen Atomverbandes ermöglicht eine Diskussion der Silico-Phosphor-Verbindungen, die sich im System Silicagel/Phosphoroxychlorid bilden. – Ausbildung von (SiOP)-Bindungen an der Oberfläche von Silicagel findet nur im nichtwäßrigen System statt. In wäßrigen Systemen werden Phosphorverbindungen an Silicagel adsorbiert. Die geringen Adsorptionseffekte lassen sich mit radiochemischen Methoden nachweisen. Sowohl die chemischen Reaktionen als auch die Adsorption von Phosphorverbindungen haben praktische Bedeutung für die Anwendung des oberflächenreichen Silicagels.

3. W. Kern und H. Wirth Universität Mainz

Synthese und Eigenschaften substituierter *p*-Oligophenylene

p-Oligophenylene sind definierte Glieder der homologen *p*-Polyphenylenreihe. Das besondere Wesensmerkmal dieser Substanzklasse ist die strukturell bedingte, stäbchenförmige Molekülform. Unsubstituierte *p*-Oligophenylene sind sehr schwer löslich und daher für Untersuchungen ungeeignet. Ihre Löslichkeit läßt sich aber durch seitenständige Substituenten (Methyl- oder Methoxylgruppen) bedeutend verbessern. – Die Synthese substituierter *p*-Oligophenylene gelingt nach verschiedenen Verfahren: So lassen sich aromatische Jodverbindungen mittels Kupferpulver nach Ullmann unter Eliminierung des Halogens duplizieren. Unter Einhaltung besonderer Reaktionsbedingungen konnten geradzahlige Homologen bis zum Kondensationsgrad 8 dargestellt werden. – Ein Syntheseverfahren größerer Verallgemeinerungsfähigkeit basiert auf der Metallorgano-Carbonyl-Reaktion. Arylmetallverbindungen – aus den entsprechenden Jodderivaten zugänglich – ergeben mit zyklischen oder bizyklischen Diketonen die normale Metallorgano-Carbonyl-Reaktion. Die in erster Reaktionsstufe gebildeten Carbinole lassen sich sehr leicht mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid dehydratisieren. Die nachfolgende Aromatisierung der teilhydrierten Ringe gelingt mit Chloranil. Nach diesem Syntheseprinzip wurden ungradzahlige und gradzahlige Glieder der homologen Reihe bis zum Kondensationsgrad 8 erhalten. – Die als Ausgangsprodukte für die voraus genannten Syntheseverfahren erforderlichen Jodverbindungen sind auf dem Wege der direkten Jodierung zugänglich. Diese Reaktion führt bevorzugt zu den erwünschten *p*-Substitutionsprodukten. – Bei der Desaminierung tetrazotierter Tolidinbasen mittels unterphosphoriger Säure werden *p*-Polyphenylene als Nebenprodukte gebildet. Durch Einhaltung bestimmter Bedingungen läßt sich diese Nebenreaktion für die Synthese von *p*-Quaterphenylderivaten heranziehen. Die Isolierung höherer Homologen aus dem Reaktionsgemisch scheiterte bisher an geeigneten Trennverfahren. – Substituierte *p*-Oligophenylene besitzen im Vergleich zu den unsubstituierten Verbindungen ausgeprägte Löslichkeitseigenschaften. Eine Abstufung der Löslichkeit solcher Produkte, die sich vom gleichen Grundgerüst ableiten, kann sowohl durch die Zahl als auch durch die Stellung der Substituenten bedingt sein. – Im UV-Spektrum kommt es mit wachsendem Kondensationsgrad zu einer charakteristischen Verschiebung der Absorptionsmaxima nach größeren Wellenlängen. Diese Verschiebung erfolgt aber nur dann gesetzmäßig, wenn die Verbindungen homolog substituiert sind. Weitgehend unabhängig von speziellen Strukturmerkmalen nimmt die molare Extinktion pro kondensierten Phenylring um etwa den gleichen Betrag zu. – Aus den viskosimetrischen Untersuchungen an diesen Verbindungen ergibt sich mit guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht. In der homolog substituierten Reihe ist diese lineare Proportionalität streng gültig. Im schlechten Lösungsmittel werden niedrigere, im guten Lösungsmittel höhere Viskositätszahlen gefunden.

4. K. Hamann und W. Funke
Technische Hochschule Stuttgart

Über den Aufbau gehärteter Polyesterharze

Der Aufbau dreidimensional vernetzter Makromoleküle wurde bisher meistens nur auf Grund der Reaktionsweise der Ausgangsstoffe und nicht durch chemische Untersuchungen an den vernetzten Raummolekülen selbst angegeben. An gehärteten Polyesterharzen kann die Frage nach der Konstitution dreidimensional vernetzter Makromoleküle durch chemische Untersuchungen angepackt werden, da sich die gehärteten Polyesterharze abbauen lassen. – Die gehärteten Polyesterharze werden durch Amine, Hydrazin oder alkoholische Lauge verseift. Hierbei werden die Polyesterketten gespalten, und es wird ein polymeres Abbauprodukt erhalten. Dieses polymere Abbauprodukt kann Polystyrol oder das Mischpolymerisat aus Styrol und der in den Polyesterketten vorhandenen Maleinsäure enthalten. Polystyrol läßt sich durch Extraktion und Craig-Verteilung nicht nachweisen. Das polymere Abbauprodukt enthält also nur das Copolymerisat. Aus dem Sauerstoffgehalt und der Säurezahl wird in diesem Copolymerisat das Verhältnis des einpolymerisierten Styrols zu dem der Maleinsäure bestimmt. – Durch diese Versuche wurde gefunden, daß zwischen den Polyesterharzen und dem Copolymerisat sowohl in bezug auf Zusammensetzung als auch Ausbeute einfache Beziehungen bestehen. Diese Versuche zeigen ferner, daß die Vernetzungsdichte der gehärteten Polyesterharze abhängig ist von der Zusammensetzung an monomeren Einheiten und bei einer bestimmten Zusammensetzung ein Maximum zeigt. – Um weitere Aussagen über Maschenweite und Vernetzungsdichte der vernetzten Polyester machen zu können, wurde die Verteilung der Maleinsäure in ungesättigten Polyestern untersucht und Arbeiten begonnen, die Konstitution der Copolymerisate näher zu charakterisieren.

5. H. Batzer
Ciba Aktiengesellschaft, Basel

Diels-Alder-Reaktion an ungesättigten Polyestern

Die technisch wichtigste Reaktion an ungesättigten Polyestern ist ihre Copolymerisation mit monomeren Vinylverbindungen; dadurch entstehen vernetzte unlösliche Produkte, deren Konstitution nur schwer identifizierbar ist. Umsetzungsreaktionen an Makromolekülen haben neben dem technischen insbesondere auch wissenschaftliches Interesse: es können dadurch makromolekulare Verbindungen erhalten werden, die durch Synthese aus entsprechenden Monomeren nicht zugänglich sind, worauf insbesondere W. Kern hingewiesen hat. Weiterhin ergibt sich dadurch eine einfache Möglichkeit, die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Konstitution zu untersuchen. – Es wurde die Diels-Alder-Reaktion an ungesättigten Polyestern mit definierter Struktur untersucht. Es ergab sich eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den dienophilen und Dien-Komponenten. Bei der Dien-Addition bleibt die sterische Konfiguration der Hauptkette erhalten, es entstehen jedoch hydroaromatisch substituierte Verbindungen. Diese substituierten Polyester unterscheiden sich von den Ausgangsprodukten durch ihre Löslichkeit, Konsistenz, physikalisch-mechanischen Eigenschaften und durch ihr Viskositätsverhalten; letzteres wurde näher untersucht. In der Viskositätsbeziehung $Z_\eta = K \cdot n^x$ haben die substituierten Verbindungen einen niedrigeren Exponenten x als die Ausgangsprodukte, wobei die Verbindungen aus Maleinsäure tiefere Werte besitzen als die Isomeren aus Fumarsäure. – Durch die Diels-Alder-Reaktion an ungesättigten Polyestern werden Substanzen erhalten, die als solche und als Ausgangsprodukte für weitere Umsetzungen technisches Interesse bieten.

6. M. Lidarik
Forschungsinstitut für synthetische Harze und Lacke, Pardubice (Tschechoslowakei)

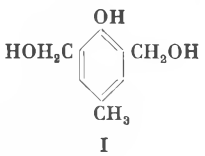
Beitrag zum Problem der Herstellung von hochmolekularen Epoxydharzen. Über den Mechanismus der Reaktion von 2,2-bis-*p*-Hydroxyphenylpropan-bis-Glycidyläther mit 2,2-bis-*p*-Hydroxyphenylpropan

Es wurde der Mechanismus der Reaktion von 2,2- bis-*p*-Hydroxyphenylpropan-bis-Glyzidyläther mit 2,2-bis-*p*-Hydroxyphenylpropan bei Temperaturen von 170, 190 und 210 °C studiert. Es wurde festgestellt, daß in hohem Umfange die Polymerisation der Epoxydgruppe, in geringerem Ausmaße die Addition der Epoxydgruppe am phenolischen Hydroxyl verläuft. Die verlaufenden Reaktionen entsprechen den Reaktionen zweiter Ordnung. Bei 170 °C ist die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation $k = 2{,}57 \cdot 10^{-3}$, die der Addition $k = 1{,}52 \cdot 10^{-3}$; bei 190° ist die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation $k = 5{,}44 \cdot 10^{-3}$, die der Addition $k = 3{,}01 \cdot 10^{-3}$; bei 210 °C ist die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation $k = 1{,}38 \cdot 10^{-2}$, die der Addition $k = 6{,}58 \cdot 10^{-2}$. Ein unterschiedlicher Verlauf wird erhalten, wenn die Reaktion durch basisch reagierende Substanzen katalysiert wird, z. B. mit Piperidin. Die Addition geht dann schneller vor sich hin als die Polymerisation, die Geschwindigkeitskonstanten sind um eine Ordnung größer als die der Polymerisation. – Die Ergebnisse wurden an die Herstellung hochmolekularer Epoxydharze durch das Schmelzen von 2,2-bis-*p*-Hydroxyphenylpropan mit niedermolekularen Epoxydharzen angewandt. Es wurden Verteilungskurven verglichen von Harzen, die durch eine direkte Kondensation (Harz Nr. 1), durch das Schmelzen mit 2,2-bis-*p*-Hydroxyphenylpropan ohne Katalysatorzusatz (Harz Nr. 2) und durch das Schmelzen mit 2,2-bis-*p*-Hydroxyphenylpropan mit Zusatz von Piperidin (Harz Nr. 3) hergestellt wurden. Die Verteilungskurven (beurteilt wurde die Viskosität, Epoxydgruppengehalt, ebuliometrisch ermitteltes Molekulargewicht bzw. der Gehalt an organisch gebundenem Chlor der einzelnen Fraktionen) für das Harz Nr. 1 und Nr. 2 weichen praktischerweise nicht voneinander ab, ein größerer Unterschied wurde jedoch beim Harz Nr. 3 gefunden, insbesondere bei den Fraktionen mit höherem Molekulargewicht.

7. H. Kämmerer und M. Dahm
Universität Mainz

Über einen zyklischen Tetrahydroxy-tetradibenzyläther aus 2,6-Dihydroxymethyl-4-methylphenol

Macht man an Schmelzpolykondensaten aus 2,6-Dihydroxymethyl-4-methylphenol (I, *p*-Kresoldialkohol) in Dioxan und in Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure Hydrolyseversuche, so

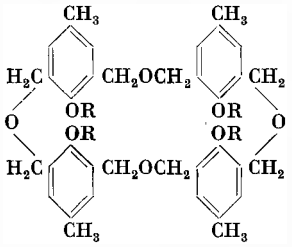


I

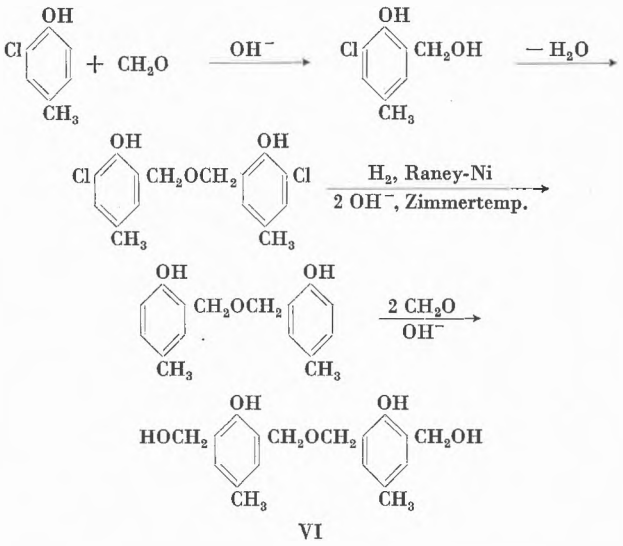
fällt eine kristallisierte Verbindung an. Diese Verbindung zeigt unter dem Mikroskop durchweg lange Kristallnadeln, die sich aus siedendem Tetrahydrofuran umkristallisieren lassen und einen Tauch-Zersetzungspunkt bei 264 bis 266 °C besitzen. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmungen geben eine Bruttoformel $(C_9H_{10}O_2)_4$, was dem Austritt von 4 Wasser aus 4 *p*-Kresoldialkoholmolekeln entspricht. Die kristallisierte Verbindung läßt sich acetylieren (III), wobei Elementaranalyse

und Molekulargewichtsbestimmungen vier Acetylreste je Molekel kristallisiertes Produkt anzeigen. Mit Diazomethan erhält man einen Methyläther (IV) mit vier CH_3O-Gruppen und mit Phenylisocyanat ein Urethan (V) mit vier C_6H_5NHCO-Gruppen. Das Hydrolyseprodukt, in Benzol mit gasförmigem HBr erhalten, gab mit 2,6-Dibrommethyl-4-methylphenol keine Schmelzpunktdepression. Eine eingehende Analyse der IR-Spektren der Verbindung und ihrer Derivate führen zusammen mit den chemischen Befunden zum Ergebnis, daß ein zyklischer Tetrahydroxy-tetra-dibenzyläther (II) vorliegt. –

II R = H
III R = CH_3CO
IV R = CH_3
V R = C_6H_5NHCO



Eine Synthese des zyklischen Äthers wurde von der Verbindung VI ausgehend durchgeführt. Die Synthese von VI gelang folgendermaßen:



VI

Schließlich werden die Entstehung des zyklischen Äthers bei der Kondensation von I erörtert und weitere Eigenschaften angegeben.

8. G. Widmer
Ciba Aktiengesellschaft, Basel

Über die Sauerstoffaufnahme lufttrocknender Lackfilme

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war der Vergleich des Trocknungsvorganges bei dünnen Filmen von Leinöl und Allyl-Melamin-Äther, also von einem natürlichen und einem synthetischen, lufttrocknenden Bindemittel. – Die volumetrischen Bestimmungen der Gesamtsauerstoffaufnahme zeigen, daß beide Bindemittel beim Trocknungsvorgang weit mehr Sauerstoff aufnehmen, als durch die Gewichtszunahme der getrockneten Filme feststellbar ist. Auch wenn in der Trocknungsluft das gebildete Reaktionswasser und die Kohlensäure als flüchtige Oxydationsprodukte bestimmt werden, ergibt sich noch keine volle Sauerstoffbilanz. – Andererseits ergibt jedoch die Untersuchung der getrockneten Filme, daß bei Allyl-Melamin-Äther die gesamte Gewichtszunahme bei der Trocknung in Form von neugebildeten Carbonsäuren, Alkoholen und Estern nachgewiesen werden kann. Bei Leinöl kann nur ein Teil, ungefähr die Hälfte der Gewichtszunahme, im getrockneten Film in dieser Form nachgewiesen werden; der Rest der Gewichtszunahme muß Sauerstoff in anderer Bindung darstellen, z. B. in Form von Peroxyd-, Äther-, Keton- oder Aldehyd-Sauerstoff, der mit den verwendeten Methoden nicht erfaßt werden kann. – Während also die Ähnlichkeit in der Sauerstoffaufnahme der beiden Bindemittel einen ähnlichen Trocknungsmechanismus vermuten ließe, verhalten sich die Mengen der nachgewiesenen Oxydationsprodukte in den getrockneten Filmen verschieden, was auf einen teilweise verschiedenen Trocknungsmechanismus deutet.

9. E. Dumont
Battelle Memorial Institute, Frankfurt am Main

Semi-anorganische Polymere

Polymere Phosphornitrilchloride der allgemeinen Formel

$$-(PNCl_2)_n-$$

hydrolysieren ziemlich leicht und sind daher in der Technik als Kunststoffe nicht anwendbar. Versuche, durch Austausch des Chlors gegen organische Reste eine bessere Stabilität zu erzielen, waren bisher nicht erfolgreich. Bei diesen Versuchen wurde meist von der trimeren Verbindung

$$(PNCl_2)_3$$

ausgegangen. Bei vollständigem Ersatz dieses Chlors, was nur unter Schwierigkeiten möglich ist, werden jedoch bei Wärmebehandlung keine plastischen hochpolymeren Stoffe, sondern salzartige Verbindungen erhalten. Es wurde daher ein anderer Weg beschritten, indem das trimere Phosphornitrilchlorid durch partielle Hydrolyse mit verdünnter Essigsäure, zunächst unter Erhaltung des 6-Ringes, in die substituierte Dihydroxoverbindung übergeführt wurde:

$$R_3P_3N_3Cl(OH_2)$$

Diese Dihydroxoverbindungen können mit bifunktionellen Organo-Silanen, z. B. mit Dimethyldichlorsilan, zu hochmolekularen Verbindungen zugesetzt werden, wobei beispielsweise die Chloratome des Dimethyldichlorsilans mit Wasserstoff der Hydroxylgruppe des Dihydroxophosphornitrils reagieren, so daß Verbindungen der allgemeinen Formel

$$[-Si-O-(P_3N_3R_3X)-O-]_n$$

resultieren, worin R aliphatische oder aromatische Reste darstellt und X Halogen bedeutet. Diese Verbindungen erweisen sich als stabil und nicht hydrolysierbar.

10. R. C. Schulz Universität Mainz

Neue Reaktionen der Polyacroleine

Einleitend wird ein kurzer Überblick über die bisherigen Untersuchungen an Polyacroleinen gegeben. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen, gelang es, weitere Umsetzungen an den maskierten, aber sehr reaktionsfähigen Aldehydgruppen der Polyacroleine auszuführen. Diese Reaktionen bestätigen die angenommene Struktur und machen neue Polymere mit interessanten Eigenschaften zugänglich. – Die *Reduktion* der Aldehydgruppen mit Kaliumborhydrid führt zu Polymeren mit primären Alkoholgruppen. Diese Hydropolyacroleine lassen sich mit Dichloressigsäure verestern oder mit Phenylisocyanat in

polymere Phenylurethane überführen. – Unter bestimmten, sehr milden Bedingungen tritt mit Natronlauge eine intramolekulare *Cannizzaro-Reaktion* ein, wobei die Polyacroleine in Polyhydroxy-Polycarbonsäuren übergeführt werden. Auf Grund der besonderen Struktur der Aldehydgruppen ist die Disproportionierung vor der Aldolkondensation bevorzugt. – Durch *Oxydation* mit Peressigsäure entstehen polymere Säuren, die in vielen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit Polyacrylsäuren übereinstimmen. – Eine *Autoxydation* der Polyacroleine ist nicht möglich. Bei den wasserlöslichen Polyacrolein-Schwefligsäure-Additionsverbindungen wird durch molekularen Sauerstoff nur das Schwefeldioxyd oxydiert. Die Polyacroleine bleiben in hydratisierter Form in dem wäßrigen Reaktionsmedium gelöst. Einige Reaktionen dieser SO_2-freien Polyaldehyd-Lösungen mit niedermolekularen Verbindungen werden beschrieben. – Ferner sind auch *Reaktionen der Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösungen* mit solchen natürlichen oder synthetischen Polymeren möglich, die OH-, NH-, NH_2-, NH–NH_2- oder SH-Gruppen enthalten (z. B. Cellulose, Gelatine, Albumin, Casein, Kollagen, Polyvinylalkohol, Polyäthylenimin, Polyacrylsäurehydrazid usw.). – Anhand von Farblichtbildern werden einige Demonstrationsversuche vorgeführt, welche die Eigenschaften und Umsetzungen der Polyacroleine veranschaulichen sollen.

11. W. Fisch und W. Hofmann Ciba Aktiengesellschaft, Basel

Chemischer Aufbau von gehärteten Epoxyharzen

In früheren Arbeiten wurde auf Grund von nicht härtenden Modellsystemen und z. T. auch schon anhand von härtenden technischen Reaktionsgemischen bestimmte Vorstellungen über den Aufbau von mit Phtalsäureanhydrid gehärteten Polyglycidyläthern (technische Epoxyharze) gewonnen. – In Weiterführung dieser Untersuchungen wurden neue Analysenmethoden entwickelt, welche die Bestimmung und Berechnung sämtlicher für den Aufbau der technischen Harze maßgebenden Größen, wie Gehalt an Epoxy-, Hydroxyl-, freien Carbonsäure-, Diester- und Äthergruppen sowie an freiem Phtalsäureanhydrid, erlauben. Die vollständige Analyse wird unter verschiedenen Bedingungen über den gesamten Verlauf der Härtung, z. T. unter gleichzeitiger Verfolgung der Dielektrizitätskonstante und der Dichte, durchgeführt. Die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den Anhydrid-, Hydroxyl- und Monoestergruppen des ausreagierten Systems und dessen Temperaturabhängigkeit wurde, ausgehend vom Monoester, bestätigt. An Modellverbindungen wurde ferner gezeigt, daß – bei der Reaktion von Carbonsäuren mit Glycidyläthern – das Verhältnis der gebildeten Ester- und Äthergruppen weitgehend von der Konstitution der Carbonsäure abhängig ist.

12. Th. Conrad ETH Zürich

Über Vinyllactame

Durch Anlagerung von Acetylen an Lactame nach bekannten Verfahren wurden N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-2-piperidon, N-Vinyl-ε-caprolactam, N-Vinyl-önantholactam und N-Vinyl-capryllactam hergestellt. Die beschriebenen N-Vinyllactame wurden polymerisiert und die wässerigen und alkoholischen Lösungen der Polymeren untersucht. Poly-N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon hat sehr ähnliche Eigenschaften wie das bekannte Polyvinylpyrrolidon. Die Ultrarotspektren erlauben eine rasche qualitative Beurteilung der Polyvinyllactame in bezug auf deren Monomerengehalt. N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-caprolactam und N-Vinyl-önantholactam liefern mit sehr geringen Mengen Chlorwasserstoff die entsprechenden dimeren Verbindungen. Die N-Allyl-Verbindungen von 2-Pyrrolidon, 5-Methyl-2-pyrrolidon, ε-Caprolactam und Önantholactam konnten nicht polymerisiert werden.

13. G. F. D'Alelio und C. C. Brüschweiler
University of Notre Dame, Indiana

Die Polymerisation von Divinylbenzol mit heterogenen Katalysatoren

Unter Verwendung heterogener Katalysatorsysteme konnten lösliche und schmelzbare Kopolymere von Divinylbenzol mit Äthylstyrol und Styrol hergestellt werden. Bestimmung der Ungesättigtheit erwies, daß nur eine Doppelbindung des Divinylbenzols in die Reaktion einging, wogegen die zweite frei blieb. Heterogene Katalysatoren, bestehend aus $TiCl_4$ und Aluminiumalkylen, in denen das molare Verhältnis der Komponenten nahe bei 1 lag, lieferten lösliche und schmelzbare Polymere. Wenn $TiCl_4$ im Überschuß vorhanden war, wurden unlösliche, nichtschmelzbare vernetzte Produkte erhalten; mit überschüssigem Aluminiumalkyl trat keine Polymerisation ein. Ein kationischer Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen.

14. K. Mienes
Bad Godesberg

Über die Perfektion von Stoff und Technik im hochpolymeren Bereich

Das Bemühen der Kunststoffindustrie ist zunehmend auf förderliches Abstimmen hochpolymerer Eigenschaften mit verarbeitungstechnischen Maßnahmen und den Forderungen aus praktischer Anwendung gerichtet. Was in jüngerer Zeit erzielt wurde, offenbart starke Impulse, die von verschiedenen Richtungen ausgingen und deren Nutzbarmachung vermehrte Produktion bewirkte. – Dieser Bericht bringt Beispiele aus neuerer Entwicklung, und es wird eine Reihe verfahrenstechnischer Maßnahmen erwähnt, die sich den Eigenarten verbesserter Erzeugnisse anpassen.

15. H. Hoberg und K. Ziegler
Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim/Ruhr

Über lineares Polymethylen und Polyäthylen

Zur Entdeckungsgeschichte eines Stofftyps

Die Autoren haben die Frage überprüft, seit wann und durch wen der Stofftyp bekanntgeworden ist, der als «lineares Polyäthylen hoher Dichte» *(high density polyethylene)* neuerdings durch die Entdeckung der Niederdruck-Polyäthylenverfahren technisch große Bedeutung erlangt hat. Es ergab sich, daß bestimmte Arten der aus Diazomethan durch Zersetzung entstehenden Polymethylene dem Stofftyp nach mit den linearen Polyäthylenen vollständig identisch sind. Die ältesten beschriebenen Polymethylene haben nur ein Molekulargewicht von einigen tausend und sind uninteressant. Die mit bestimmten Borverbindungen als Katalysatoren zu erhaltenden Polymethylene dagegen haben Molekulargewichte von einigen hunderttausend bis zu einigen Millionen und sind mit den linearen Polyäthylenen entsprechender Molekulargröße in allen untersuchten Eigenschaften (u.a. Dichte, Reißfestigkeit, kristalliner Anteil, Infrarotspektrum) identisch. Das erste derartige Polymethylen ist von Meerwein und Burneleit 1928 publiziert worden, eine weitere ausführliche Publikation stammt von W. Werle 1938. Larchar und Pease, die 1947 kleine Mengen lineares Polyäthylen aus Äthylen bei 7000 Atm. hergestellt haben, liegen mit ihren Versuchen hiernach rund 20 bzw. 10 Jahre später.

Makromolekulare Naturstoffe

1. Ch. Sadron et J. Pouyet
Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg

Recherches sur les caractères des particules d'acide desoxyribonucléique en solution étendue

Les nombreux résultats de mesure des masses et dimensions du DNA en solution étendue, obtenus au cours des années passées, présentent une très grande dispersion dont il est raisonnable de rechercher l'origine dans les méthodes de préparation et dans les techniques d'investigation. – Les auteurs montrent que les premières fournissent, selon les cas, des particules stables de masse M_0, ou des agglomérats de masse fréquemment égale à 2 M_0 se détruisant facilement sous l'action de la chaleur ou de la chymotrypsine. – Ils critiquent en outre la manière dont sont interprétés les résultats de mesure d'intensité de la lumière diffusée, et montrent qu'il est possible que les valeurs admises pour les masses moléculaires soient largement erronées et qu'en tout cas celles des rayons de giration sont sans signification réelle.

2. H. Rath
Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie, Reutlingen-Stuttgart

Die chemische Modifizierung von Protein- und Cellulosefasern

Einleitend werden Vergleiche über das chemische und physikalische Verhalten von synthetischen Fasern gegenüber den klassischen Protein- und Cellulosefasern angestellt. Aus einer gewissen Überlegenheit der ersteren ergibt sich die Notwendigkeit einer Verbesserung der Protein- und Cellulosefasern. – Eine Modifizierung der Fasern kann durch Alkylierung, Acylierung oder mittels Additionsreaktionen erreicht werden. Es wird über die Alkylierung und Acylierung von Protein- und Cellulosefasern berichtet, wobei im Hinblick auf die Anwendungstechnik wasserlösliche Produkte zugrunde gelegt werden. Als solche kommen in erster Linie alkylierend wirkende Oniumverbindungen in Betracht. In diesem Rahmen werden Prinzip und Mechanismus der Alkylierung von Protein- und Cellulosefasern einerseits sowie Aufbau und Eigenschaften der alkylierend wirkenden Oniumverbindungen andererseits besprochen. Die bei der Alkylierung von Protein- und Cellulosefasern eintretenden Effekte werden motiviert und diskutiert. Als wasserlösliche Acylierungsmittel werden Acylhydroxamsäuren sowie Hydrazidsalze mono- und bifunktioneller Art angewandt und die hiermit bei Cellulosefasern erzielten Effekte beleuchtet.

3. E. F. Lüscher
Universität Bern

Beziehungen zwischen Struktur und biologischer Wirkung bei Gerinnungsfaktoren

Einzelne Faktoren des Blutgerinnungssystems finden sich sowohl im Plasma wie als Bestandteile der Blutplättchen. Währenddem die Stellung und Funktion dieser Faktoren im Gerinnungssystem dieselbe ist, bestehen in quantitativer Hinsicht zum Teil beträchtliche Differenzen hinsichtlich ihrer Wirksamkeit. In neuerer Zeit sind in zunehmendem Maße Angaben über die physikalisch-chemischen Eigenschaften und den chemischen Aufbau dieser meist sehr komplex gebauten Moleküle verfügbar geworden, die erste Hinweise über Beziehungen zwischen Struktur und Wirkung ergeben können. Es zeigt sich in allen Fällen, daß bei diesen hochmolekularen Wirkstoffen zusätzlich zur chemischen Grundstruktur einer Wirkgruppe übergeordnete Elemente, wie sterische Faktoren und Teilchengröße, entscheidend für die biologische Wirkung zu sein scheinen.

4. H. Isliker
Universität Bern

Dissoziationsgleichgewichte bei Makroglobulinen

Gewisse hochmolekulare Eiweiße können unter Einwirkung milder physikalischer und chemischer Eingriffe in Untereinheiten niederen Molekulargewichts übergeführt werden. Die Spaltprodukte weisen im allgemeinen noch Eiweißnatur auf und können unter geeigneten Bedingungen wieder zu Produkten assoziieren, die von den Ausgangsstoffen nicht oder nur schwer zu unterscheiden sind. An diesen Vorgängen können Van der Waalssche, elektrostatische Kräfte oder kovalente Bindungen beteiligt sein. – Es werden Gleichgewichte innerhalb der Serumeiweiße beschrieben, die zur Bildung normaler und pathologischer Makroglobuline führen. Die monomeren Einheiten sind durch Disulfidbrücken miteinander verbunden, die reduktiv unter Bildung freier Sulfhydrylgruppen gespalten werden können. Biologisch aktive Eiweiße, wie Properdin, verlieren bei der reduktiven Spaltung ihre Aktivität. Durch Oxydation werden die Spaltprodukte wieder in biologisch aktive Makroglobuline übergeführt.

5. W. Ritschard
European Research Associates S.A., Bruxelles

Papierchromatographische Studien bei der Polymerisation von γ-Benzyl-L-glutaminsäure-N-carboxyanhydrid

Am Beispiel eines Leuchs-Anhydrids wird gezeigt, daß sich die Kinetik einer Polymerisation mit Hilfe der Papierchromatographie verfolgen läßt. Je nach dem Molverhältnis des Anhydrids zum Initiator (A/I) werden Polymere von verschiedenem Molekulargewicht gebildet. Je größer dieses Verhältnis A/I ist, desto höher wird der Polymerisationsgrad des entsprechenden Polymers. – Wir haben den Verlauf der Polymerisation bei verschiedenen Verhältnissen von A/I verfolgt, indem wir während der Reaktion Proben aus dem Polymerisationsgemisch entnahmen, welche papierchromatographisch untersucht wurden. Es kann gezeigt werden, daß die Polymerisation bei genügend großem Verhältnis A/I drei Stadien durchläuft, und wir finden bei unseren Versuchsbedingungen:

1. Eine rasche Initiierungsphase, welche nach 5 bis 10 Minuten zu Ende ist.
2. Eine zweite, langsame Phase, in der Peptide von verschiedenem, aber niedrigem Molekulargewicht entstehen.
3. Ein drittes Stadium, welches nach ungefähr 120 Minuten beginnt. Am Startpunkt des Chromatogramms erscheint ein neuer Flecken, welcher einem Produkt mit deutlich verschiedenen Eigenschaften und höherem Molekulargewicht entspricht.

Wir schließen aus diesen Versuchen, in Übereinstimmung mit Resultaten, welche aus anderen, physikalisch-chemischen Messungen gewonnen wurden, daß nach der Initiierungsreaktion vorerst offene, kurze Peptidketten gebildet werden, welche während der zweiten Phase wachsen. Wenn diese Peptide eine bestimmte, kritische Kettenlänge erreichen, gehen sie in eine neue Modifikation über, welche der α-Helix entspricht. Diese spiralförmigen Peptide wachsen in der dritten Phase weiter, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit größer ist als in der zweiten Phase.

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

70. Jahresversammlung in Schaffhausen
am 5./6. September 1958

L. Gisiger (Liebefeld-Bern), *Unser Boden – unsere Nahrung*

Trotzdem nur ein Teil der Feldfrüchte unmittelbar der menschlichen Ernährung dient, ergeben sich doch Beziehungen zum Boden. Den klimatischen Bedingungen und dem Muttergestein entsprechend, bildeten sich in der Schweiz sechs Bodentypen aus; der landwirtschaftlich genutzte Boden gehört vorwiegend der Braunerdeserie an. Diese zeigt, je nach dem Auswaschungsgrad des Kalks, eine Anreicherung der meisten Pflanzennährstoffe, insbesondere auch der Spurenelemente. Ein Teil der Nährstoffe ist locker an Ton und auch Humus gebunden. Dank günstiger natürlicher Voraussetzungen und der vielseitigen Landwirtschaft zeigen die meisten Böden vorteilhaften Humusgehalt, wobei zu betonen ist, daß mineralische Böden mit 3 bis 6 (bis 10) % Humus zu den fruchtbarsten und damit ertragreichsten gehören. Während die Grundfehler, Nässe durch Drainage und hoher Säuregrad durch Kalkung, kurzfristig behoben werden können, bieten die kalkreichen, wenig verwitterten Böden größere Schwierigkeiten.

Wegen günstiger Mineralstoffversorgung der Pflanzen sind regional verbreitete Mangelkrankheiten in der Schweiz die Ausnahme, dagegen muß immer wieder zu zweckmäßiger Anwendung der Gülle gemahnt werden, damit nicht zu kalireiches Futter erhalten wird. In den Hof- und auch Handelsdüngern gelangen alljährlich nebst Stickstoff, Phosphorsäure und Kali, enorme Mengen Kalk, Magnesium, Mangan und andere Spurenelemente in den Boden. Gesamtschweizerisch betrachtet, ist weiter die Zufuhr von Schwefel, Chlor und Natrium aus der Luft beachtlich.

Weil die Pflanzen die Nährstoffe praktisch nur in mineralischer, und zwar in Ionenform aufnehmen, ist es belanglos, ob die Nährstoffe aus mineralischen oder organischen Düngern stammen, wobei *die Düngung* nur *dank der besondern Eigenschaften des Bodens*, die diesen zum idealen Treuhänder des Nährstoffhaushaltes werden lassen, *zur einfachen Kulturmaßnahme* wird.

Dauergemüseland ist vielfach mit Phosphorsäure und auch Kali überdüngt, wesentlich gesündere Verhältnisse, namentlich auch hinsichtlich des Kalkgehaltes, zeigen die Böden des Feldgemüsebaus. Wenn auch die Produktion von Aufbau- und organischen Wirkstoffen in erster Linie sorten-, also erblich, bedingt ist, sei doch darauf hingewiesen, daß die Stickstoff- und auch die Kalidüngung günstig auf die Vitaminbildung der Pflanze sich auswirkt, während hohe Phosphorsäureversorgung eher gegenteilige Wirkung zur Folge hat. Günstige Bedingungen hinsichtlich Wachstum, Gesundheit, Ertragsicherheit der Pflanzen sowie für den innern Wert der Feldfrüchte ergeben sich bei maßvoller Ergänzung der Stalldünger durch Handelsdünger. *Autoreferat*

S. Hoffmann (St. Gallen), *Die Düngung als pflanzenphysiologisches und hygienisches Problem*[1]

Aus einer großen Zahl agrikulturchemischer Arbeiten geht hervor, daß unser hauptsächlichster Dünger, die Jauche, und auch die Kunstdünger infolge unsachgemäßer Anwendung die Pflanzen zu unerhörtem Luxuskonsum von Kali und Stickstoff veranlassen. Das hat nicht nur eine pflanzensoziologisch nachteilige Veränderung der Wiesen, sondern auch eine erheblich fehlerhafte mineralstoffliche Zusammensetzung der Futterpflanzen zur Folge. Dadurch wird die Gesundheit der Milchtiere vielseitig und schwerwiegend beeinträchtigt, die Milch wird qualitativ nachteilig beeinflußt und die Krankheitsanfälligkeit der Pflanzen selbst erhöht, was Intensivierung der Schädlingsbekämpfung und damit Verunreinigung des Futters, der Milch, des Gemüses und Obstes mit schädlichen Fungiziden und Insektiziden nach sich zieht. Auch die bäuerlichen Obst- und Gemüsepflanzer wie auch die unzähligen Kleingärtner düngen meistens ohne Sachkenntnis. Die Eidgenössische Versuchsanstalt Wädenswil hat ausdrücklich darauf hingewiesen, daß durch «übermäßige» oder «unharmonische» Anwendung der Kunstdünger «keine normale, qualitativ vollwertige Ware produziert» werden könne! Da zudem einseitige Kunstdüngeranwendung ertragsvermindernd wirkt, ist eine Düngungsreform unerläßlich. Als natürlichen, langsam wirkenden, die Bodenfruchtbarkeit sichernden, die Pflanzen ausgiebig und physiologisch richtig ernährenden Dünger anerkennt auch die Agrikulturchemie den fachmännisch zubereiteten Kompost. Der Verfasser hat verschiedene landwirtschaftliche und gärtnerische Betriebe, die ausschließlich mit Kompost düngen und vollständig auf die chemische Schädlingsbekämpfung verzichten, einem gründlichen Augenschein unterzogen. Diese Betriebe umfassen 5 bis 84 Jucharten und werden seit über zwanzig Jahren, einer sogar seit zwei Generationen, so bewirtschaftet. Es sind ausnahmslos gut gedeihende Güter, die die enorme Nachfrage nach ihren Produkten nicht befriedigen können. Vom hygienischen Standpunkt aus betrachtet, ist es unerläßlich, daß sowohl in der Landwirtschaft wie im Gartenbau auch punkto Düngung das Qualitäts- und nicht das Quantitätsprinzip wegleitend ist. *Autoreferat*

[1] Ausführliche Publikation vgl. *Z. Präventivmed. 3* (1958).

H. L. Schnetzer und A. Hasler (Liebefeld-Bern), *«Harmonische» Düngung und Carotingehalt in grünen Pflanzen*

Der ernährungsphysiologische Wert grüner Pflanzen, die die Ernährungsgrundlage der landwirtschaftlichen Nutztiere bilden, wird neben dem Gehalt an Energieträgern heute auch nach dem Carotingehalt beurteilt. Vorbedingung für eine optimale Pflanzenentwicklung und damit auch für die Biosynthese essentieller Wirkstoffe ist eine ausreichende Zufuhr aller erforderlichen Mikro- und Makronährstoffe, insbesondere der Hauptpflanzennährstoffe Stickstoff, Phosphorsäure und Kali. Aus der Literatur sind Arbeiten bekannt, die das Problem der Nährstoffzufuhr auf das Carotinbildungsvermögen der Pflanzen zum Gegenstand haben. Die Versuchsmethodik bei derartigen Untersuchungen verursacht wegen der einseitigen Steigerung eines der zu prüfenden Nährstoff-Faktoren (N oder P oder K) jedoch ein starkes Mißverhältnis in der Nährstoffzufuhr. Um den Einfluß des Nährstoffverhältnisses auf den Carotingehalt der Pflanzen zu prüfen, wurde ein Vegetationsversuch mit Italienischem Raygras und Rotklee (Berner Mattenklee) angelegt. Dabei wurden vier verschiedene Nährstoffverhältnisse (N : P : K = 1 : 1 : 1; 1 : 1 : 2; 1 : 2 : 1 und 1 : 2 : 3) mit je drei verschieden abgestuften Düngermengen (klein, mittel, hoch) gewählt. Anhand einer Tabelle und zwei Graphiken werden die Versuchsergebnisse diskutiert und mit bisherigen Erfahrungen verglichen. Auf die Problematik des sehr komplexen Begriffes «harmonische Düngung» wird hingewiesen. *Autoreferat*

H. Mohler (Zürich), *Die Bedeutung der Enzyme in der Lebensmittelindustrie*

Die komplizierten Auf- und Abbaureaktionen im lebenden Organismus, die man als auffallende chemische Leistungen zu betrachten hat im Vergleich zu den Möglichkeiten der heutigen Laboratoriumstechnik, werden durch die Enzyme ermöglicht.

Man nimmt heute an, daß alle Enzyme Eiweißcharakter haben und daß sie im Organismus die Rolle von Katalysatoren spielen. Der Vortragende erläutert nach einführenden Betrachtungen über das Wesen der Katalyse einige der Modellvorstellungen über die Spezifität der Enzyme. Bei den Wirkungen der Enzyme in Lebensmitteln wird zwischen erwünschten und unerwünschten Reaktionen unterschieden.

Eingehend werden einige Beispiele für enzymatische Synthesen besprochen. Diese erweisen sich den chemischen Syn-

thesen durch ihre stereochemische Spezifität als überlegen, wie für L-Lysin und L-Glutaminsäure gezeigt wird. – Die enzymatische Analyse ist ein anderes Beispiel für erwünschte Enzymwirkungen. Man kann dadurch die Bestimmung einzelner Komponenten der fast immer kompliziert zusammengesetzten Lebensmittel sehr erleichtern. Am Beispiel der Bestimmung von L-Glutaminsäure durch Decarboxylase läßt sich dies erläutern. – Eine neuartige erwünschte Enzymwirkung geht auf Arbeiten von Forschungsinstituten der Armee der USA zurück. Man hat erkannt, daß einerseits die für den Geruch verantwortlichen Aromastoffe sehr flüchtig sind und bei vielen Verarbeitungsprozessen verlorengehen und daß andererseits diese Aromastoffe aus anderen Substanzen, die weniger flüchtig sind, enzymatisch gebildet werden. Den amerikanischen Forschern ist es gelungen, diese Enzyme zu isolieren und mit ihrer Hilfe getrockneten Lebensmitteln wieder das volle Aroma des frischen Lebensmittels zu verleihen. In einigen Fällen konnten die sich dabei abspielenden chemischen Reaktionen genau ermittelt werden, wie am Beispiel der Bildung von Allylsenföl aus Sinigrin durch das «aromatisierende» Enzym Myosin gezeigt wird. Das dabei in Freiheit gesetzte Senföl ist nicht nur für das Aroma von Bedeutung, sondern ist außerdem nach VIRTANEN stark antibiotisch wirksam. *F. W. Conti*

W. SCHOCH und M. ROULET (Liebefeld-Bern), *Die Dauer der Inversion von Saccharoselösungen im siedenden Wasserbad und ihr Einfluß auf die Zuckerbestimmung*

Die Ergebnisse vergleichender Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß die Inversion von Saccharose in Lösungen, die auf ein *p*H von 1 bis 2 eingestellt und anschließend im siedenden Wasserbad erwärmt werden, bereits nach zehn Minuten beendet ist. Die nachfolgende Zuckerbestimmung auf Grund des Reduktionsvermögens der invertierten Saccharose ergibt Resultate von 99,604 ± 0,390% des wirklichen Gehaltes.

Werden Lactose- oder Maltoselösungen ebenso behandelt, so tritt keine nennenswerte Änderung des Reduktionsvermögens dieser Zucker auf; ihre Bestimmung ergibt dann Resultate von 100,377 ± 0,399% der Lactose bzw. 100,631 ± 0,302% der Maltose, die vor der Hydrolyse in den Lösungen gefunden werden.

Auf Grund der Bestimmung des Zuckergehaltes von Lösungen, die außer Saccharose auch Lactose und Maltose in bekannten Mengen enthalten (Anteil der Saccharose = 40 bis 70% des Gesamtzuckers), wird bestätigt, daß die in der angedeuteten Weise vorgenommene Saccharoseinversion einwandfrei und ohne wesentliche störende Umsetzungen erfolgt. Die Analysenresultate machen im Mittel 99,804 ± 0,420% des wirklichen Gehaltes dieser Lösungen an Gesamtzucker (als Invertzucker berechnet) aus.

Eine statistische Auswertung der Analysenergebnisse gibt Anhaltspunkte für die gute Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Resultate, die nach der von M. POTTERAT und H. ESCHMANN ausgearbeiteten komplexometrischen Titrationsmethode zur Bestimmung des Zuckergehaltes von Lösungen ermittelt werden. *Autoreferat*

O. HÖGL (Bern), *Über einige nichtflüchtige Extraktstoffe des Kaffees*

Die nichtflüchtigen Extraktstoffe des Kaffeeaufgusses können in drei große Gruppen aufgeteilt werden: a) die mineralischen Anteile, b) die Bräunungsstoffe und c) die schwach gefärbten oder farblosen organischen Anteile des Auszuges.

W. MOSIMANN und der Sprechende beschäftigten sich unter anderem mit einer speziellen Fraktion des unter c) genannten Anteils, nämlich mit dem Di-Isopropyläther-Perforat. Es konnten darin, neben bereits bekannten Verbindungen, wie dem Hydroxymethylfurfurol und dem Maltol, drei bisher in der Literatur nicht erwähnte Polyphenole, nämlich Brenzkatechin, Hydrochinon und Pyrogallol, eindeutig nachgewiesen werden. Die Aufteilung der Phenolfraktion erfolgte papierchromatographisch. Auf Grund von Modellversuchen darf angenommen werden, daß die Verbindungen als Zerfallsprodukte der Chlorogensäure des Rohkaffees anzusehen sind, die erst beim Rösten entstehen. Dem bereits bekannten Zerfall der Chlorogensäure in Kaffeesäure und Chinasäure folgt ein weiterer Abbau unter Bildung von Brenzkatechin aus Kaffeesäure (20–50 mg% des trockenen Extraktes) und von Hydrochinon und Pyrogallol in einer Menge von nur 1 bis 5 mg% des Extraktes aus der wesentlich beständigeren Chinasäure. Ein Teil der Abbauprodukte der Chlorogensäure dürfte, in Anbetracht der großen Reaktionsfähigkeit derselben, in Bräunungsstoffe übergehen.

Autoreferat

P. URECH (Neuhausen am Rheinfall), *Beitrag zum Problem der Spurenanalyse*

Einer der wesentlichen Entwicklungszüge der modernen analytischen Chemie ist die Suche nach Verfahren zur raschen quantitativen Bestimmung kleinster Gehalte.

Zur Bestimmung dieser geringen Gehalte bieten sich insbesondere die optischen Analysenverfahren an.

Keines dieser Analysenverfahren ist eine Universalmethode. Dem Material und den Umständen entsprechend, muß die geeignete Methode ausgewählt werden. Es kommen hauptsächlich in Betracht: spektrochemische Emissionsanalyse, Spektrophotometrie (Kolorimetrie), Flammenphotometrie und Polarographie. Die Nachweisgrenze dieser Methoden erreicht im besten Fall 0,5 p.p.m. (1 p.p.m. = 0,0001%).

Bei der Suche nach Methoden mit höherer Empfindlichkeit wurde die *Aktivierungsanalyse* in Betracht gezogen. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt in den meisten Fällen unter 0,05 p.p.m. Vergleiche von Cu-Bestimmungen in verschiedenen Al-Proben nach der üblichen kolorimetrischen Methode (Diäthyldithiocarbamat) und der Aktivierungsanalyse (Aktivierung im Swimming-Pool-Reaktor Würenlingen) (Prof. Dr. W. BUSER, Bern) ergaben gute Übereinstimmung der Resultate.

Eine weitere Methode ist die *Massenspektrographie*. Die Nachweisgrenze beträgt für die meisten Elemente in Aluminium 0,003 p.p.m. Sie liegt noch wesentlich tiefer als die Aktivierungsanalyse. Vergleichsanalysen zwischen kolorimetrischen und massenspektrographischen Bestimmungen ergaben für Si, Fe und Cu nur zum Teil gute Übereinstimmung. Überraschend ist, daß die Massenspektrographie in Reinstaluminiumproben noch weitere 18 Elemente bestimmen konnte, über deren Anwesenheit man bisher nichts wußte. Man wird an die Theorie von NODDAK über die Allgegenwart der Elemente erinnert. Der positive oder negative Ausfall der Anzeige eines Elementes ist weitgehend eine Frage der Nachweisempfindlichkeit der angewandten Methode. *Autoreferat*

H. U. WEISS (Zürich), *Über gegenwärtig in der Seifenindustrie aktuelle analytische Probleme*

Ausgehend von einer kurzen Orientierung über den gegenwärtigen Stand der technischen Entwicklung in der Seifenindustrie wurde eine Übersicht über die grundsätzlich verschiedenen Anwendungsgebiete für analytische Methoden in der technischen Abteilung des Seifenindustriebetriebes gegeben.

Zunächst wurden die analytischen Probleme kurz angeführt, wie sie sich aus der Überwachung der Produktion ergeben.

Eingehend behandelt wurden aktuelle Probleme aus dem Untersuchungsprogramm für Fettrohstoffe, welche heute eine besonders gründliche Untersuchung erfordern, und für Fertigprodukte. Besonders hingewiesen wurde hier auf Probleme, welche sich aus der Untersuchung von kondensierten Phosphaten und waschaktiven Substanzen ergeben.

Am Beispiel der Bestimmung des Waschvermögens wurden die Probleme näher erörtert, welche sich durch die Gebrauchsprüfung des Waschmittels ergeben, und besonders auf die

Schwierigkeit hingewiesen, die Bedingungen der Praxis durch praxisnahe Laboratoriumsmethoden zu erfassen.

Autoreferat

M. Mottier (Berne), *Chromatographie des acides aminés sur «plaque» d'alumine*

On a étendu aux acides aminés la technique de la chromatographie sur «plaque» d'alumine, c'est-à-dire sur une couche mince de cet adsorbant étalée sur une plaque de verre à vitre (format 9×24), mise au point dans notre laboratoire pour la séparation et l'identification des colorants pour denrées alimentaires[1]. Cette technique de la «plaque» présente les avantages d'être assez rapide (6 à 8 heures pour les acides aminés) et de permettre de travailler avec de très petites quantités de substance (0,5 à 1,5 γ); de plus, l'alumine possède un pouvoir séparateur élevé.

En utilisant l'alumine pour chromatographie Merck (l'examen d'autres marques est en cours), activée par chauffage d'une demi-heure à 300 à 500 °C, des mélanges-dissolvants contenant du butanol normal, de l'éthanol et de l'eau (70 : 30 : 30 et 60 : 40 : 40 en volume), et en travaillant à l'évaporation, à la température ambiante, avec une alimentation en mélange-dissolvant de composition constante, on amène les 23 acides aminés examinés à se déplacer quantitativement et sans traînée, pour autant qu'on ait alcalinisé au préalable l'alumine, au point de départ, avec un peu de soude caustique 1 N et qu'on l'ait séchée avant de porter la solution l'acide aminé $^1/_{1000}$ M sur la tache d'alcali[2].

Les trajets parcourus diffèrent suffisamment, pour beaucoup d'acides aminés, pour permettre certaines séparations. L'examen d'hydrolysats de protéines est en cours (le sel et les matières humiques ne semblent pas gêner le développement).

Les plaques obtenues, après révélation avec la ninhydrine (milieu acétique), peuvent être fixées avec de la paraffine[1,3].

Autoréféré

[1] M. Mottier et M. Potterat, *Anal. Chim. Acta 13* (1955) 46–56.
[2] M. Mottier, *Trav. Chim. Aliment. Hyg. 47* (1956) 372–86.
[3] M. Mottier et M. Potterat, *Trav. Chim. Aliment. Hyg. 43* (1952) 123–5.

H. Vögeli (Coppet), *Die Charakterisierung des Hefeproteins mit Hilfe der Papierchromatographie*

Eine auf Holzzuckerschlempe gezüchtete Futterhefe wurde einer papierchromatographischen Aminosäureanalyse unterzogen.

Die Aufbereitung der Hefe erfolgte in der Weise, daß sie mit kochendem Methanol und mit Äther entfettet und hierauf mit 75prozentigem Alkohol behandelt wurde, wobei die freien Aminosäuren in Lösung gingen. Die extrahierte Hefe wurde alsdann mit 6-*n* Salzsäure bzw. mit 5-*n* Natronlauge hydrolysiert, worauf die Hydrolysate einer Reinigung mit Hilfe einer Zerolit-225-Säule unterzogen wurden.

Die papierchromatographische Trennung der Aminosäuren erfolgte zweidimensional. Mit dem Lösungsmittelpaar Butanol-Eisessig-Wasser (1. Lauf) und Phenol-Wasser (2. Lauf) konnten absteigend alle in der Hefe vorkommenden Aminosäuren getrennt werden mit Ausnahme von Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Methionin und Valin, die aufsteigend mit dem Lösungsmittelpaar tertiäres Butanol-Methyläthylketon-Wasser (1. Lauf) und tertiäres Butanol-Methanol-Wasser (2. Lauf) isoliert wurden.

Zur quantitativen Bestimmung der Aminosäuren benützten wir die kolorimetrische Ninhydrinmethode, indem wir das durch Boissonnas abgeänderte Reagens von Moore und Stein benutzten. Die Aminosäureflecken wurden nach vorheriger Markierung ausgeschnitten, alsdann im Reagenzglas der Ninhydrinreaktion unterzogen und anschließend photometriert.

Im Alkoholextrakt konnten mit wenigen Ausnahmen sämtliche im eigentlichen Hefeprotein enthaltenen Aminosäuren auch als frei vorkommend nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden noch 10 weitere ninhydrinpositive Verbindungen aufgedeckt.

In der alkoholunlöslichen Fraktion, die weitgehend polypeptidischer Natur ist, sind 18 Aminosäuren nachgewiesen und quantitativ bestimmt worden.

Es wird der Aussagewert der Bausteinanalyse hinsichtlich der biologischen Wertigkeit des Hefeeiweißes diskutiert. Der auf Grund unserer Analyse nach Oser berechnete «EAA-Index» *(essential-amino-acid index)* führte je nach Wahl des Bezugsproteins (Vollei, Kuhmilch, Sauenmilch) zu verschiedenen hohen Werten. Als den «EAA-Index» begrenzende Aminosäuren, d.h. als Aminosäuren mit dem kleinsten Ei- bzw. Milchproteinverhältnis (EPV bzw. MPV), erwiesen sich in der von uns untersuchten Hefe, je nach Art des Bezugsproteins mehr oder weniger ausgeprägt, Methionin und Cystin, ferner Arginin, Leucin und Isoleucin. *Autoreferat*

F. Ruf (Ludwigshafen am Rhein), *Bemerkungen zur Chemie und Pharmakologie der Metaphosphate*

Die Gruppe der kondensierten Phosphate umfaßt neben den Polyphosphaten mit Kettenstruktur auch die echten Metaphosphate mit ringförmigem Anion der allgemeinen Zusammensetzung $(Me^{I}PO_3)_n$ mit einem Molverhältnis von $Na_2O : P_2O_5 = 1 : 1$. Durch Kondensation der Hydrogenmonophosphate erhält man diese ringförmigen «echten» Metaphosphate. Ebenso bilden sich im Schmelzfluß, der bis heute einzig möglichen Arbeitsweise zur Herstellung der Polyphosphate, diese *Metaphosphate* in einer *Nebenreaktion*, wenn – wie dies beim Grahamsalz der Fall ist – ein $Na_2O : P_2O_5$-Verhältnis von 1 : 1 vorliegt. Jedoch entstehen die reinen Natriummetaphosphate nur bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Grahamsalz.

Für die Bildung der Entwässerungsprodukte ist neben anderen Faktoren auch der Kationenradius maßgebend, denn unter gleichen Bedingungen entstehen bei Verwendung mittelgroßer Kationen (Na^{+}, Zn^{++}, Mg^{++}) vorwiegend Metaphosphate, während sehr kleine (Li^{+}, H^{+}) und sehr große Kationen (K^{+}) die Bildung hochmolekularer Polyphosphate mit Kettenanionen bewirken. Da bei den nieder- und mittelmolekularen Polyphosphaten das $Na_2O : P_2O_5$-Verhältnis aber größer als 1 : 1 ist, enthalten die niedermolekularen Natriumpolyphosphate keinen, die hochmolekularen dagegen stets einen auf der Einstellung eines *Schmelzengleichgewichtes* beruhenden, fabrikationstechnisch unvermeidbaren Anteil von höchstens 8 % Metaphosphaten.

Von den möglichen Metaphosphaten sind bisher nur die Salze und Ester der tri- und tetrameren Säure bekannt. Diesen Ringverbindungen fehlen praktisch alle jene Eigenschaften, welche die Polyphosphate auszeichnen, weshalb Metaphosphate weder technische Bedeutung erlangt haben noch großtechnisch hergestellt werden.

Da sich diese Metaphosphate somit nur als Verunreinigungen in den produktionstechnisch notwendigen und durch keine anderen auch nur annähernd gleichwertigen Polyphosphate ersetzbaren Verbindungen vom Typ des Grahamsalzes finden und die Hydrolyse aller hochmolekularen Polyphosphate «vom Ende der Kette her» über die Zwischenstufe der Trimetaphosphatbildung verläuft, wurde eine Prüfung der pharmakologisch-toxikologischen Eigenschaften der Metaphosphate für notwendig erachtet.

In einem Kurzzeitfütterungsversuch an Ratten und Hunden untersuchten Hodge und Mitarbeiter (USA) das stoffwechselphysiologische Verhalten von Natriumtrimetaphosphat, Natriumtetrametaphosphat, Natriumtripolyphosphat und Grahamsalz (= «Natriumhexametaphosphat») in Mengen von 0,2, 2 und 10 %, bezogen auf die Standarddiät *(Fox Chow Ration)*, im Vergleich zu 5 % Dinatriumorthophosphat und 10 % Kochsalz. Alle Rattengruppen, die mit bis zu 2 % kondensierten Phosphaten bzw. 5 % Orthophosphat gefüttert wurden, zeigten ein völlig normales Wachstum. Dagegen wiesen jene Ratten,

welche 10 % Kochsalz oder 10 % eines der kondensierten Phosphate erhielten, eine Wachstumsretardation auf. Mit Ausnahme der Nieren zeigten die Tiere keine Organ- oder Gewebeveränderungen, wobei die Wirkung der 10prozentigen Zusätze von Meta- und Polyphosphaten zum Futter auf das Wachstum und die Nierengewichte der des Kochsalzes gleichzustellen ist. Die 2prozentigen und darunterliegenden Zusatzmengen aller geprüften Substanzen bewirkten keine spezifischen Veränderungen. Bei den mit den gleichen kondensierten Phosphaten an Hunden durchgeführten Fütterungsversuchen traten in Wachstum, Gewichtszunahme, Organgewichten bei den niedrigen Dosen keine Unterschiede gegenüber dem Normalbild auf; nur die hohen Phosphatgaben führten zu ähnlichen Nierenschädigungen wie bei den Ratten.

Außerdem hydrolysieren Metaphosphate in saurer und alkalischer Lösung – vor allem bei erhöhter Temperatur – sehr schnell in die entsprechenden kettenförmigen Polyphosphate, so daß sie physiologisch nur wirken können wie Polyphosphate und damit wie Orthophosphate.

Zusammenfassend konnte in Übereinstimmung mit den Untersuchungen über die Wirkung hochmolekularer Polyphosphate im Säugerorganismus, die bereits die gesundheitliche Unbedenklichkeit dieser Polyphosphate mit dem technisch nicht vermeidbaren Anteil an Metaphosphaten bewiesen haben, erneut die gesundheitliche Unbedenklichkeit der Metaphosphate festgestellt werden. Die pharmakologisch-toxikologische Wirkung dieser zyklischen Phosphate muß daher ebenfalls der der Orthophosphate gleichgestellt werden.

Autoreferat

Sitzungen des technischen Rates und der Kommissionen 3, 4 und 5 des Internationalen Kälte-Institutes in Moskau

Dieses in Paris domizilierte Institut veranstaltete in der Zeit vom 1. bis 9. September 1958 verschiedene Sitzungen des technischen Rates und der Kommissionen 3, 4 und 5. Es fanden sich 212 Teilnehmer aus 18 verschiedenen Staaten, u. a. auch aus den USA, ein.

In einer Plenarsitzung der Kommissionen 3, 4 und 5 wurden die Methoden und Einrichtungen für das Schnellgefrieren von Lebensmitteln behandelt, unter spezieller Berücksichtigung des Einfrierens von Fleisch, Fischen, Geflügel und Fruchtpulpe. Die Kommissionen 3 und 5 befaßten sich gemeinsam mit der Automation von industriellen Kühlanlagen. In der 4. Kommission kamen Berichte über die Verwendung von Antibiotika in Verbindung mit der Kühllagerung zur Behandlung. In der Sitzung der 5. Kommission bot ein Bericht über einen neuen Kreisprozeß bei der Erzeugung tieferer Temperaturen besonderes Interesse. Unter Verwendung eines Injektors ist es möglich, vorübergehend und an einzelnen Stellen z. B. eines Kühlhausbetriebes tiefere Temperaturen zu bewerkstelligen, ohne daß zusätzliche Kompressoren bzw. Booster erforderlich sind. Die 5. Kommission hat außerdem einen Leitfaden für Kühlhausbetriebe diskutiert.

Die Teilnehmer der Tagung erhielten zu Beginn alle 78 Berichte in den offiziellen Sprachen des Internationalen Kälte-Institutes (französisch und englisch). Die Teilnehmer aus Rußland erhielten die Berichte auf russisch. *E. Baumgartner*

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

A Guide to the Literature of Chemistry. 2. Auflage. Von E. J. CRANE, A. M. PATTERSON und E. B. MARR. XV + 397 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1957. Gebunden $ 9.50. – Eine objektive «Standpunktsbestimmung» auf irgendwelchem Wissensgebiet oder ein tieferes Eindringen in ein neues Arbeitsfeld setzt die Kenntnis der einschlägigen Fachliteratur voraus. Die in zweiter Auflage vorliegende, von kundiger Feder verfaßte Ausgabe des *Guide to the Literature of Chemistry* soll Wegleitung zu einem rationellen Studium des in Büchern, Zeitschriften und Patenten niedergelegten Schrifttums sein. Sie erreicht das von den Autoren gesteckte Ziel voll und ganz. Der Studierende wird aus dem Buch reichen Gewinn ziehen, wenn er daraus die Technik des Nachschlagens in der chemischen Literatur und die Grundlage einer systematischen Dokumentation erlernen will. *H. Ammann*

Progress in Stereochemistry, Vol. 2. Herausgegeben von W. KLYNE und P. B. D. DE LA MARE. VII + 323 Seiten. Butterworths Scientific Publications, Ltd., London 1958. Gebunden 50 s. – Nachdem der erste, 1954 erschienene Band dieser Serie von Fortschrittsberichten über stereochemische Probleme so wohl gelungen war, sah man der Fortsetzung mit großen Erwartungen entgegen; diese werden keineswegs enttäuscht. Wiederum referieren Spezialisten in einer Reihe von Einzelkapiteln, die aus der physikalischen, anorganischen, organischen und biologischen Chemie herausgegriffen wurden, über Fortschritte auf ihren Gebieten. Folgende Kapitel werden behandelt: Crystallography and Stereochemistry (SPEAKMAN); Stereochemistry of Homolytic Processes (WILLIAMS); Stereochemistry of Displacements at Unsaturated Centres (DE LA MARE); Steric Effect on Mesomerism (WEPSTER); Study of Optically Labile Compounds (HARRIS); Stereochemistry of the Group V Elements (MANN); Steric Factors in Immunochemistry (MARRACK und ORLANS); Stereochemistry of Inorganic Molecules and Complex Ions (GILLESPIE und NYHOLM). Die Themenwahl der Kapitel ist in der organischen Chemie etwas spezieller als im ersten Band, was wohl mit dem Erscheinen des NEWMANschen Sammelwerkes zusammenhängt. Dadurch wurde es andererseits möglich, besonders aktuelle Fragen herauszugreifen, auch solche, die noch keineswegs völlig geklärt sind, wie z. B. die Stereochemie der homolytischen Prozesse. Die Literatur wurde soweit möglich bis Ende 1956 berücksichtigt. Druck und Ausstattung sind ansprechend. *H. Dahn*

Chemie-Lexikon, I. Band (A–K), II. Band (L–Z). Neubearbeitete und erweiterte 4. Auflage. Von H. RÖMPP. V Seiten + 5104 halbseitiger Spaltentext. Franckh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1958. Gebunden Band I und Band II zusammen DM 198.–. – Jedes Lexikon ruft gemischte Gefühle hervor. Erstens einmal kann diese Art der Wissensvermittlung bei der vorhandenen Stoff-Fülle und der dadurch gebotenen Beschränkung notwendigerweise dem einzelnen Stichwort nicht in einer Art und Weise gerecht werden, wie an sich wünschenswert wäre, so daß die Gefahr besteht, daß sie einer Halbbildung Vorschub leistet, und zweitens muß sie sich, um den Aufwand zu lohnen, an eine so große Mannigfaltigkeit von Benutzern wenden, daß sie unmöglich jedem die ihm angepaßte Darstellung bringen kann (Z. B. Stichwort «Entropie»). – Innerhalb des durch diese Vorbehalte gegebenen Rahmens erreicht das Lexikon von RÖMPP einen bemerkenswert hohen Grad der Vollkommenheit. In den zwei Bänden zu blättern und so vom Hundertsten zum Tausendsten, ja Zehntausendsten zu gelangen ist in der Tat faszinierend. Kaum ein Stichwort fehlt, das billigerweise erwartet werden darf. Besonders erwähnt sei die riesige Anzahl von Trivialnamen und Warenzeichen, die ja auch dem Fachmann immer wieder Rätsel aufgeben und hier ihre Erläuterung finden. Darlegungen über wissenschaftliche Begriffe und Sachverhalte halten im Hinblick auf den verfügbaren Raum und den angesprochenen Leserkreis auch kritischer Betrachtung Stand. Seltene Ausnahmen bestätigen nur die Regel. (Ungenau z. B.: «Nernstsches Verteilungsgesetz»: nicht «das Verhältnis der auf die beiden Phasen verteilten Stoff*mengen*», sondern dasjenige der entsprechenden *Konzentrationen* ist konstant. Unvollständig z. B.: «Spannungsreihe»: Es müßte erwähnt sein, daß sich die Spannungsreihe auf Wasser als Lösungsmittel bezieht. In andern Lösungsmitteln oder in Salzschmelzen lautet die Reihe bekanntlich anders.) Wo die Erläuterungen zu knapp bemessen bleiben müssen, schließen sich Literaturzitate an, die den Weg zu weiterer Auskunft weisen. Wir haben diese Literaturverzeichnisse in Sachgebieten, die uns vertraut sind, geprüft und gefunden, daß sie der neuesten Zeit Rechnung tragen und vor allem keine wesentlichen neuern Buchpublikationen auslassen. Der Mann aus der Praxis wird dankbar sein für die unzähligen Bezugsquellenhinweise und die sie oft begleitenden Preisangaben. Nicht restlos befriedigen die Kurzbiographien. Daß nur eine beschränkte Anzahl von Forschern auf dem Gebiete der Chemie und

verwandter Disziplinen Aufnahme fand, ist sicher richtig. Doch haben wir uns vergebens um die allerdings heikle Frage bemüht, welches nun wohl die Auswahlregeln für die 700 Aufgenommenen seien. Auch erscheinen die Biographien nicht durchwegs ausgewogen. Z. B. fehlt bei «Kolthoff» ein Hinweis auf seine Verdienste um die Polarographie, bei «Bonhoeffer» ein Hinweis auf seine Forschungen in Elektrochemie, die doch die ganze zweite Periode seines Schaffens erfüllten. – Besitzer früherer Auflagen werden, da die Halbwertszeit eines solchen Werkes bei der heutigen stürmischen Entwicklung nicht allzu hoch sein kann, ohnehin die neue Auflage erwerben, weil ihnen der «Römpp» längst zum unentbehrlichen Hilfsmittel geworden ist. Allen andern, die mit Chemie in irgendeiner Form zu tun haben, sei die Anschaffung des Werkes sehr empfohlen. Wenn es erst einmal am Arbeitsplatz steht, wird kaum ein Tag vergehen, an dem es nicht seinen Nutzen bringt. *K. Huber*

Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol. II. Herausgegeben von D. SELIGSON. XII + 217 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1958. Gebunden $ 5.50. – Durch den Wechsel des Herausgebers konnte der zweite Band dieser 1953 begonnenen Reihe nur verspätet erscheinen. Über die Auswahl der Methoden, Autoren und Referenten hatte ein Fünferkomitee, welches der American Association of Clinical Chemists nahesteht, zu entscheiden. Von den Methoden wurde in erster Linie eine zuverlässige Genauigkeit der Resultate verlangt und darauf geachtet, daß der technische Schwierigkeitsgrad eine zeitgerechte Ausführung mit den Mitteln des klinischen Laboratoriums erlaubt. Mehrere der 1953 empfohlenen Methoden wurden durch neuzeitliche Verbesserungen ersetzt. Die in Vorschlag gebrachten Bestimmungen wurden durch unabhängige Laboratoriumsvorstände, welche namentlich angeführt sind, überprüft. Dazu wurden neueste analytische Methoden herangezogen und nicht nur die Angaben früherer Bearbeiter übernommen. So etwa beim Liebermann-Burchard-Reagens, wo auf Grund der Gegenstromverteilung nachgewiesen wurde, daß über 99 % der im Blutserum damit bestimmten Stoffe Cholesterin sind. Der Abschnitt über die Bestimmung des *p*H im arteriellen Blut zeigt, wie heute die Methode routinemäßig angewendet werden kann. Schwierig bleibt weiterhin eine hinreichend standardisierte Bewertung der Ergebnisse mit Trübungsreaktionen; die gleichmäßige und oft erneuerte Herstellung der kolloiden Flokkungsreagenzien führt hier zu einem zuverlässigen «Hauswert». Die jweilige physiologische Schwankungsbreite wie die klinische Interpretation der Resultate findet eine knappe und gut gewählte Darstellung. So kann das Buch auf Grund seines Inhaltes wie seiner Ausstattung den klinisch tätigen Chemikern bestens empfohlen werden. *Ch. Wunderly*

Quantum Chemistry. An Introduction. Von WALTER KAUZMANN. XII + 744 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1957. Gebunden $ 12.–. – Das vorliegende Werk wird zu den besten Einführungen in die Quantenchemie zählen. Alle grundlegenden Gebiete dieser Wissenschaft, welche die Anwendung der Quantentheorie auf chemische Probleme zum Ziele hat, werden dort genau und mit genügender Vollständigkeit erläutert, und die theoretischen Erklärungen werden durch treffend gewählte Beispiele glücklich ergänzt. Die chemischen Probleme werden zunächst im Rahmen der klassischen Chemie dargelegt und dann streng quantentheoretisch behandelt. Die Angaben des Verfassers werden durch eine weitläufige und aktuelle Bibliographie ergänzt. Das Buch ist in fünf Teile eingeteilt. Im ersten Teil werden die mathematischen Hilfsmittel der Quantenmechanik in sehr befriedigender Weise erläutert; vorausgesetzt werden einzig die Grundlagen der Differential- und Integralrechnung. Die grundlegenden Begriffe der Wellenmechanik werden durch Analogien mit schwingenden Seiten und Membranen der Intuition zugänglich gemacht. Der zweite Teil behandelt einfache Anwendungen der Wellenmechanik, wie Rotation und Schwingung einfacher Moleküle. Im dritten Teil findet man das Studium der Atome, ihrer äußersten Elektronenschale in Zusammenhang mit ihrer Valenz und ihren optischen Eigenschaften. Die Moleküle, vom Wasserstoffmolekül bis zu den aromatischen Ringsystemen bilden den Gegenstand des vierten Teils, und abschließend werden im fünften Teil die Wechselwirkungen zwischen Materie und Licht (Emission und Absorption) auseinandergesetzt. Im ganzen ein klares Buch, das allen Chemikern empfohlen werden kann, die sich mit dieser Materie vertraut machen wollen. *E. Giovannini*

Kunststoff-Lexikon. 2., erweiterte Auflage. Herausgegeben von K. STOECKHERT und Mitarbeitern. VI + 345 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1958. Gebunden DM 18.–. – Angesichts der einzigartigen Entwicklung des Kunststoffgebiets entspricht die Herausgabe eines speziellen Kunststofflexikons zweifellos einem praktischen Bedürfnis, besonders wenn es, wie das vorliegende, von anerkannten Fachleuten herausgegeben und bearbeitet wurde. Die stürmische Entwicklung der synthetischen Werkstoffe findet in der starken Vermehrung der Stichworte von 1500 auf 2700 ihren Niederschlag. Daß die Abgrenzung des Stoffes den Verfassern Sorgen gemacht hat, kann man verstehen, doch darf die getroffene Auswahl als glücklich bezeichnet werden. Von besonderem Wert erscheinen die bei allen wichtigen Produkten eingestreuten Literaturhinweise und die Übersetzung der fremdsprachlichen Fachausdrücke. Das Lexikon ist für jeden, der sich mit Kunststoffen beschäftigt, ein wertvoller Ratgeber und für den Praktiker fast unentbehrlich, da es ihm mehrere Spezialwerke ersetzen kann. Es darf daher einer warmen Aufnahme bei allen Kunststoff-Fachleuten sicher sein. *H. Hopff*

Static Electrification. Von L. B. LOEB. XII + 240 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 48.–. – Ähnlich wie der Ferromagnetismus oder der elektrische Lichtbogen gehört die statische Elektrizität zu den seit langem bekannten physikalischen Phänomenen. Die elektrische Aufladung durch statische Mittel ist im Gegensatz zu elektrodynamischen Vorgängen erst spät zum Gegenstand eingehender Forschung geworden. Die langsamen Fortschritte auf diesem Gebiet mögen dadurch erklärt werden, daß es verschiedene Typen der statischen Elektrisierung gibt, die nur schwierig auseinandergehalten werden konnten. Im vorliegenden Werk versucht nun der Verfasser, auf Grund der hauptsächlich seit 1945 erzielten Fortschritte Ordnung in das Gebiet zu bringen. Unter dem Begriff der statischen Elektrisierung faßt er alle Vorgänge zusammen, bei denen durch mechanische Wirkung positive oder negative elektrische Ladungen erzeugt werden, sei es an Oberflächen fester Körper oder an den Berührungsflächen von festen Körpern und Flüssigkeiten mit Gasen. In fünf Kapiteln werden folgende Arten der statischen Elektrisierung behandelt: Elektrisierung durch elektrolytische Vorgänge, durch Kontaktpotentialdifferenz (Volta-Potential), durch Sprühwirkung im System Gas–Flüssigkeit, durch Kontakt fester Körper und durch Vorgänge, welche die Ionisierung von Gasen bewirken. – Die praktischen Auswirkungen der statischen Elektrisierung in der Industrie können sehr bedeutend sein. Sie sind verantwortlich für die Staubexplosionen beim Mahlen von Zucker, Schwefel oder Kohle sowie für Explosionen bei der Handhabung flüchtiger, entflammbarer Flüssigkeiten. In neuerer Zeit stellen sich besondere Probleme bei der Verwendung hochisolierender Kunststoffe als Konstruktionsmaterialien. Die erwähnten und noch weitere Umstände können den Ingenieur und den technischen Chemiker in vielen Fällen veranlassen, sich mit dem Phänomen der statischen Elektrisierung zu beschäftigen. *A. B.*

The Harvey Lectures, Series 52. Delivered under the Auspices of the Harvey Society of New York. XVI + 312 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1958. Gebunden $ 7.50. – Es ist das Ziel der 1905 in New York gegründeten «Harvey Society», der Verbreitung wissenschaftlicher Kenntnisse auf dem Gebiet der medizinischen Grundlagenforschung durch Abhaltung ausgewählter Vorträge zu dienen. Unter den zehn Rednern, denen im Jahre 1956/57 das große Privileg zufiel, im Auditorium der New York Academy of Medecine vor der Harvey Society zu sprechen, befanden sich mehrere Biochemiker. Ohne damit eine Bewertung aussprechen zu wollen, sei hier vor allem auf die folgenden drei Referate hingewiesen, in denen von kompetenter Seite ein vorzüglicher Überblick über besonders aktuelle Gebiete der biochemischen Forschung gegeben wird: Es sind dies die «Harvey Lectures» von E. CHARGAFF über «Nucleic Acids and Nucleoproteins», von S. MOORE und W. H. STEIN über «Determination of the Structure of Proteins: Studies on Ribonuclease» und von D. E. GREEN über «Studies in Organized Enzyme Systems». Da sie – vor allem die beiden letzteren – reich illustriert und wohl dokumentiert sind, eigenen sie sich ganz besonders dazu, dem Außenstehenden eine Vorstellung vom heutigen Stand der Erkenntnisse zu geben. Der Eingeweihte wird sich dagegen speziell für die Befunde interessieren, die anläßlich der Harvey Lectures bekanntgegeben werden. – Mehr von klinischem Interesse, aber keineswegs weniger aufschlußreich sind die Referate von T. F. GALLAGHER über «Steroid Hormone Metabolism and the Control of Adrenal Secretion» und dasjenige von F. D. MOORE über «Metabolism in Trauma: The Meaning of Definitive Surgery—the Wound, the Endocrine Glands, and Metabolism». Nichts könnte die Dynamik des endokrinen Geschehens im Organismus besser zum Ausdruck bringen als die vom ersteren Referenten gemachte Feststellung, daß die biologische Halblebenszeit von ^{14}C-Testosteron und Hydrocortison auf etwa drei Stunden zu veranschlagen ist. Auch die übrigen Referate, vorwiegend bakteriologischen und immunologischen Inhalts, dürfen als echte «Harvey Lectures», bezeichnet werden, ein Name, der Bewertung und Empfehlung in sich schließt. *H. Aebi*

Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rheinwassers, Nr. 2, Juni 1954–1956. Herausgegeben von der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung. 32 Seiten + Tabellen und Figuren. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1957. Geheftet Fr. 10.90. – Die in deutscher und französischer Sprache herausgegebene Veröffentlichung stellt die Fortsetzung des ebenfalls im Birkhäuser-Verlag im Jahre 1956 erschienenen ersten Berichts dar. Wie bei der ersten Untersuchung wurden wiederum in regelmäßigen Zeitabständen an neun Stellen Wasserproben erhoben, nämlich in *Stein am Rhein*, *Kembs* (unterhalb Basel), *Seltz* (oberhalb der deutsch-französischen Grenze), *Braubach* (oberhalb der Lahn- und Moselmündung), *Emmerich*, *Lobith* (beide an der deutsch-holländischen Grenze), *Gorinchem* am Waal, *Vreeswijk* am Lek und *Kampen* an der Ijssel. Die analytischen Arbeiten wurden nach einheitlichen Methoden in je einem Laboratorium der Schweiz, von Frankreich, von Deutschland und der Niederlande ausgeführt. Das Untersuchungsprogramm ist gegenüber demjenigen der ersten Analysenperiode etwas vereinfacht worden. Die Kommission bestimmte die Gehalte des Rheinwassers an *Sauerstoff*, an *Chlorid* und an *Phenol*. Von Stein am Rhein bis zur holländischen Grenze läßt der *Sauerstoffhaushalt* wiederum eine stetige Zunahme der organischen Stoffe im Rheinwasser erkennen. Die Wiederbelüftung, die das Rheinwasser erfährt, genügt also nicht, um insbesondere im Mittel- und Niederrhein die durch die dauernde Zufuhr an Schmutzstoffen verursachte Sauerstoffzehrung auszugleichen. – Wie in der ersten Untersuchungsperiode erfuhr die *Chloridführung* des Stromes eine starke Zunahme. Die *Phenolgehalte* betrugen im Niederrhein bis zu 0,2 mg/l. Diese Konzentration muß im Hinblick auf die Trinkwassergewinnung und die Fischerei als störend bezeichnet werden. Bemerkenswert ist, daß die hohen Phenolgehalte vor allem bei niederen Temperaturen vorliegen. Dem Bericht sind noch zwei ergänzende Mitteilungen über besondere Untersuchungen beigefügt. In einem ersten Anhang finden sich nähere Angaben über die Beziehung zwischen dem Chloridgehalt und der Wasserführung des Rheins. Anhang zwei enthält eine Zusammenstellung der von den deutschen und holländischen Experten über das offizielle Unterschungsprogramm der Kommission hinaus ausgeführten Analysen des Rheinwassers beim Übertritt auf das holländische Gebiet. *O. Gübeli*

Organic Reactions, Vol. IX. Von R. Adams. VIII + 468 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 12.00. – Der neueste Band dieser bekannten Reihe schließt sich in der Qualität des Inhalts und der Ausstattung den früher erschienenen an. Das erste der insgesamt sieben Kapitel behandelt die Spaltung von nicht enolisierbaren Ketonen mit Natriumamid zu Säureamiden und Kohlenwasserstoffen (K. E. Hamlin und A. W. Weston). Die Methode hat präparatives Interesse für die Bereitung tert. Carbonsäureamide und ihrer Folgeprodukte. W. E. Truce referiert über die Gattermannsche Aldehydsynthese und C. H. Hassall über die Baeyer-Villiger-Oxydation von Ketonen zu Estern bzw., im Falle zyklischer Ketone, zu Lactonen mit Hilfe von Persäuren und Wasserstoffsuperoxyd. Auch die Umsetzungen von Polycarbonylverbindungen und von Aldehyden – darunter die Dakin-Reaktion – werden behandelt. Für den Synthetiker am wichtigsten und auch seitenzahlenmäßig (225) am gewichtigsten ist der Abschnitt von A. C. Cope, H. L. Holmes und H. O. House über die Alkylierung von Estern, Nitrilen, Malonestern, Malondinitrilen und Cyanessigestern mit Mono- und Polyalkylhalogeniden, Vinyl- und Arylhalogeniden, Epoxyden, Dialkylcarbonaten und Sulfaten. β-Ketoester und β-Diketone sind nicht eingeschlossen. Trotz der über tausend Literaturzitate ist das Kapitel übersichtlich und recht interessant abgefaßt; sein allgemeiner und namentlich auch praktischer Wert ist unbestritten. Im Kapitel über die Reaktionen von Halogenen mit Silbersalzen von Carbonsäuren bespricht C. V. Wilson außer dem Hunsdiecker-Abbau auch die Prévost-Reaktion. Die schwierigen Synthesen von β-Lactamen besprechen J. C. Sheehan und E. J. Corey, während D. F. DeTar sein Kapitel der Pschorrschen Phenanthrensynthese aus diazotierter *trans*-2-Amino-α-phenyl-Zimtsäure und den Ringschlüssen ähnlicher Verbindungen, in denen das –CH=C(–)–COOH-Element durch O-, S-, >CO-, >N–CH_3- u. a. Gruppen ersetzt ist, widmet. *H. Schmid*

Free Radicals in Solution. Von Ch. Walling. XII + 631 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 14.50. – Die Chemie der Radikalreaktion spielt heute für viele Prozesse eine entscheidende Rolle. Es sei nur an die Technologie der Polymerisationsprodukte erinnert. Trotzdem sind die chemischen Grundlagen der homolytischen Reaktionen im Vergleich zu den heterolytischen Vorgängen verhältnismäßig wenig bearbeitet worden. Dies hängt wohl einerseits mit prinzipiellen experimentellen Schwierigkeiten zusammen, dürfte jedoch auch darauf zurückzuführen sein, daß das Gebiet der Radikalreaktionen in den Lehrbüchern nur am Rande behandelt wird und nur wenige Monographien darüber existieren. Es darf deshalb als Verdienst von Walling, einem Schüler von M. S. Kharasch, bezeichnet werden, durch seine zusammenfassende Darstellung zur Klärung des Gesamtbildes der Radikalchemie beizutragen. Es ist Walling gelungen, dank seinen Kenntnissen der technischen und wissenschaftlichen Seite (er war in der Kunststoffindustrie tätig und ist heute Professor an der Columbia-Universität), das Gebiet in einer Klarheit darzustellen, die als neuartig bezeichnet werden darf. Auf physikalisch-organischer Grundlage werden zunächst die Prinzipien, denen Radikalreaktionen unterliegen, entwickelt. Die scheinbar unübersehbare Vielfalt derartiger Reaktionen läßt sich dabei auf einige wenige Typen zurückführen. Trotz dieser Betonung der theoretischen Seite kommt die präparative und technische Anwendung nicht zu kurz. So werden etwa die drei Kapitel, welche sich mit der Polymerisation befassen, jedem Kunststofftechnologen manche Anregung über die Grundlagen seines Arbeitsgebietes geben können. *H. Zollinger*

Biochemical Preparations, Band 5. Herausgegeben von David Shemin. X + 115 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1958. Gebunden $ 4.75. – Der vorliegende fünfte Band der *Biochemical Preparations* enthält wie seine Vorgänger eine bunte Auswahl von Arbeitsvorschriften. Bei den 28 Substanzen, deren Synthese bzw. Reindarstellung beschrieben wird, handelt es sich vorwiegend um die folgenden: 1. Enzyme und Substrate des intermediären Kohlehydratstoffwechsel (z. B. Aldolase, Condensing Enzyme, Succinyl-CoA, red. Cytochrom C, Phosphokreatin, 2-Phospho-D-Glycerat), 2. Nukleotide und deren Bausteine (z. B. Nicotinamid-Mononucleotid, ^{14}C-8-Adenin, 2-Desoxy-D-Ribose) und 3. Metaboliten des Schwefel- bzw. Ein-Kohlenstoff-Fragment-Stoffwechsels (z. B. S-Adenosylmethionin, Homocyst[e]in). Wie in den vorangehenden Bänden sind auch hier bei der Aufnahme einer Methode strenge Anforderungen gestellt worden, indem die vom Autor unterbreitete Fassung jeweilen einem andern Untersucher zur Kontrolle bzw. Ergänzung der Vorschrift unterbreitet wurde. Die Beschreibungen dürften (zusammen mit den Literaturhinweisen) hinreichend detailliert gegeben sein, um eine Reproduzierung auf Anhieb zu ermöglichen; sie sind übersichtlich gegliedert und umfassen Angaben über Prinzip, Ausgangsmaterialien, praktische Ausführung sowie Eigenschaften und Reinheit des Produktes. Es werden auch Vergleiche mit Präparaten gezogen, welche mit andern Methoden dargestellt worden sind. Das Herausgeberkollegium der *Biochemical Preparations* war zweifellos gut beraten, die Bearbeitung dieses Bandes D. Shemin anzuvertrauen, einem Forscher aus Schönheimers Arbeitskreis, der vor allem auf dem Gebiet der Biosynthese des Blutfarbstoffes bahnbrechende Arbeit geleistet hat. *H. Aebi*

Thermodynamics of One-Component Systems. Von W. N. Lacey und B. H. Sage. XII + 376 Seiten. Academic Press Inc., New York 1957. Gebunden $ 8.00. – Das Buch ist als Einführung in die Thermodynamik für Studierende der Ingenieurwissenschaften bestimmt. Neben den theoretischen Grundlagen werden Probleme behandelt, wie sie in der Praxis durch Kombination von Thermodynamik und Mechanik entstehen. Die Beschränkung auf Einkomponentensysteme vereinfacht sowohl die Theorie wie auch die behandelten praktischen Beispiele. Nach einer kurzen Einführung in die mathematischen Hilfsmittel folgt eine ausführliche Behandlung der thermodynamischen Grundlagen, wobei entsprechend dem Zweck des Buches Reibungseffekte mitberücksichtigt werden. In den folgenden Kapiteln wird das Verhalten von homogenen und heterogenen sowie Systemen mit irreversiblen Prozessen vorerst im geschlossenen, alsdann im offenen Bereich behandelt. Der zweite Teil führt über die thermodynamische Behandlung stationärer Strömungsprozesse, Strömungsvorgänge, bei denen die kinetische Energie eine wichtige Rolle spielt (Strömungsmesser usw.), zu den verschiedensten Anwendungen (Turbine, Gaskompression, Gefrierung, Gasverflüssigung bei niedern Temperaturen usw.). Einfache, durchgerechnete Beispiele sowie eine kurze Bibliographie ergänzen jedes Kapitel. Die verwendeten Einheiten entsprechen amerikanischen Gepflogenheiten. Klare Definitionen, übersichtliche Einteilung und Beschränkung auf das Wesentlichste dieser an und für sich komplexen Materie erleichtern die Lektüre des Werkes sehr. *F. Hügli*

Leybold-Vakuum-Taschenbuch für Laboratorium und Betrieb. Von K. Diels und R. Jaeckel. VIII + 270 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 39.–. – Ein Buch für die Vakuumpraxis, besonders an den Leybold-Kunden gerichtet. Viele Diagramme, Tabellen und die dazugehörende Diskussion (S. 17 bis 50 und weitere) sind zur Beratung des Pumpenkäufers aufgenommen und ohne einen Firmenkatalog wenig wert. – Besitzer anderer

Vakuumausrüstungen finden trotzdem eine Menge nützlicher Angaben in diesem Buch: Gaskinetische Formeln und Tabellen; kurzer Abriß der Strömungslehre für das Viscose-, Knudsen- und Molekularströmungsgebiet; Grundlagen von Vakuumverfahren in der Metallurgie, bei der Imprägnierung, Molekulardestillation und Gefriertrocknung; viele sehr brauchbare Tabellen und Diagramme über Werkstoffe (Metalle, Gläser, keramische Stoffe, Kunststoffe, Pumpenöle, Gettermaterialien). Ein 50seitiges Literaturverzeichnis ordnet einschlägige Originalarbeiten aus den letzten zehn Jahren in übersichtlicher Weise nach Sachgebieten. Die drucktechnische Ausführung entspricht dem für den Verlag bekannten, hohen Standard, ebenso der Preis. Einen solchen Betrag ist ein Nicht-Leybold-Pumpenbesitzer jedoch kaum willig auszulegen, währenddem ein potentieller Kunde die großzügige Propagandaschrift gerne in Empfang nehmen würde. *E. Schumacher*

Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation. Herausgegeben von J. Kistemaker, J. Bigeleisen und A. O. C. Nier. XX + 704 Seiten. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1958. Gebunden hfl. 55.–. – Im April 1957 fand in Amsterdam das erste internationale Symposium über Isotopentrennung statt. An diesem sind 63 Arbeiten vorgetragen worden, die im vorliegenden Buch, fast alle ausführlich und mit Diskussionsbemerkungen, wiedergegeben sind. Man erhält einen ausgezeichneten Überblick des gegenwärtigen Standes und der Entwicklungstendenzen auf diesem Gebiet, was im folgenden kurz angedeutet sei. Die Anreicherung und Trennung stabiler oder langlebiger Isotope von 55 Elementen wird behandelt. Darunter werden heute die folgenden in Mengen von 100 kg bis 100 Tonnen je Jahr erzeugt: D, ^{6,7}Li, ^{10}B, ^{15}N und ^{235}U, so daß ihren Gewinnungsmethoden relativ viel Platz eingeräumt ist (Geheimhaltungsvorschriften einzelner Länder beschränken allerdings die mitteilbaren Informationen). Von den übrigen Isotopen sind mg- bis kg-Mengen angereichert bzw. getrennt worden, zum Teil im Zusammenhang mit grundsätzlichen Untersuchungen der Trennmethodik, zum Teil für wichtige bekannte Anwendungen in vielen Forschungsgebieten. Unter den theoretischen Arbeiten sind bedeutsame neue Entwicklungen mitgeteilt worden, u. a. von: K. Cohen, G. A. Garrett und J. Shacter über die phänomenologische Theorie der Isotopentrennverfahrenstechnik; P. Baertschi, W. Kuhn, T. F. Johns, A. S. Friedman und J. Bigeleisen über die Theorie der Isotopeneffekte bei Phasenänderungen und chemischen Reaktionen; verschiedenen Autoren über die Theorie der Diffusionskaskaden. Die folgenden Trennverfahren sind für einzelne Elemente herangezogen und zum Teil verbessert worden: Chemischer Austausch für D, ^{10}B, ^{15}N (E. Glueckauf, T. I. Tayler und W. Spindel u. a.) (darunter sind auch sogenannte Trennungen mit Ionentauschersäulen, wobei aber außer bei Li der Isotopeneffekt in einem in der Elutionslösung liegenden Austauschprozeß besteht); Gegenstromelektrolyse für ^{7}Li, ^{35}Cl u. a. (A. Klemm, A. Lunden und M. Chemla); Destillation für D, ^{10}B, ^{13}C, ^{18}O (H. London, I. Dostrovsky, W. H. Denton u. a.); Thermodiffusion für T, ^{14}C, ^{18}O, ^{79}Br, ^{81}Br, ^{235}U (K. Clusius, W. Watson, Ph. Abelson u. a.); Elektromagnetische Methoden für fast alle aus festen Verbindungen ionisierbaren Elemente in g- bis kg-Mengen (Harwell-, Oak-Ridge-, Saclay- und andere Gruppen). – Für die Entwicklung der Isotopenproduktion in technischem Maßstab scheinen die Destillations- und Gegenstromelektrolysemethoden noch besonders ergiebig zu sein, wie auch kürzliche Entwicklungen am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich eindrücklich zeigen. Für die Trennung von Forschungsmengen in gasförmigen oder tiefsiedenden Verbindungen existierender Elemente ist die Thermodiffusionskolonne an Einfachheit und Billigkeit unübertroffen. Bei den für die Reaktortechnik wichtigsten Isotopen D und ^{235}U sind Prozeßfolgen bekannt, die schon nahe am Optimum liegen dürften. Für D: Elektrolyse bis einige $^{1}/_{10}$% D, darauf Tieftemperaturrektifikation von H_2/HD oder chemischer Austausch $H_2S/H_2O/H_2$ *(dual temperature process,* eventuell auch $NH_3/H_2O/H_2$) bis über 50%, zuletzt Wasserdestillation bis über 99% D. Für ^{235}U: Gegenstromdiffusion von gasförmigem UF_6 in riesigen Kaskaden, eventuell nach Voranreicherung durch Thermodiffusion in flüssigem UF_6. *E. Schumacher*

Prüfsiebung und Darstellung der Siebanalyse. 3., verbesserte und erweiterte Auflage. 56 Seiten. Herausgegeben von der Siebtechnik GmbH, Mühlheim (Ruhr) 1958. Geheftet DM 4.–. – Selbst ein anscheinend so einfacher Vorgang wie das Sieben verlangt für die reproduzierbare und normgerechte Durchführung sowie für die sinnvolle Auswertung und Wiedergabe der Resultate spezielle Kenntnisse und spezielle Geräte. Die vorliegende Schrift bringt die hierfür nötigen wissenschaftlichen Grundlagen (mit Beiträgen von W. Batel und S. Kiesskalt), die geltenden Normen sowie eine Beschreibung von geeigneten Sieben und Siebmaschinen. *K. Huber*

Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung. Nr. 65 der Monographien zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik». Von E. Eberius. 178 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1958. Geheftet DM 19.60. – Wenn die maßanalytische Wasserbestimmung zu einem besonderen Zweig der analytischen Chemie, der Aquametrie, geworden ist, so hat sie dies vor allem der von dem kürzlich verstorbenen Karl Fischer entwickelten Methode zu verdanken. Diese unterscheidet sich von den übrigen Methoden durch ihre universelle Anwendbarkeit, von welcher auch die umfangreiche Literatur zeugt. Die vorliegende Monographie behandelt neben den Grundlagen der Fischer-Lösung und Fischer-Titration hauptsächlich die Anwendungen bei der Wasserbestimmung in der anorganischen, organischen und industriellen Chemie und gibt dem Analytiker hierüber eine umfassende Orientierung. *A. Bieler*

Gesammelte Berichte aus Betrieb und Forschung der Ruhrgas-Aktiengesellschaft. Nr. 7. Gesamtbearbeitung von F. Herning. 56 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1958. Geheftet DM 12.–. – Das neue Heft der Ruhrgas-Berichte enthält sechs aus der Praxis des Gas-Ingenieurs hervorgegangene Artikel, so über unterirdische Gasspeicherung, Fernmeßanlagen, Gasmessung mit Zählern und Blenden und über die Festigkeit geschweißter Rohrverbindungen. *A. Bieler*

Ceramic Fabrication Processes. Herausgegeben von W. D. Kingery. XI + 235 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1958. Gebunden $ 9.50. – Das Werk enthält die anläßlich eines Kurses von 1956 am Massachusetts Institute of Technology gehaltenen Vorträge. 22 Fachleute behandeln die Grundlagen und die Technik der Keramik, an deren Erzeugnisse neuerdings für elektronische und Hochtemperaturzwecke besonders hohe Anforderungen gestellt werden. Besondere Berücksichtigung erfahren dabei die in den letzten zehn bis fünfzehn Jahren in der keramischen Forschung erzielten raschen Fortschritte. Die einzelnen Kapitel handeln vom Gießen, Pressen und der plastischen Formgebung des Materials, ferner vom Trocknen und Brennen und vom Einfluß der Mikrostruktur auf die Eigenschaften der Tonwaren. Der übersichtlich gruppierte Stoff wird durch zahlreiche Bilder vorteilhaft ergänzt. *A. Bieler*

Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis. Herausgegeben von H. Mayer-Kaupp. Band I: *Chemische Spektralanalyse.* Von W. Rollwagen. 5., neubearbeitete Auflage. VIII + 162 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Geheftet DM 26.–. – Es handelt sich um die fünfte, neubearbeitete Auflage der wohlbekannten in vier früheren Auflagen unter den Namen Seith und Ruthard erschienenen Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Emissionsspektralanalysen. Die Wiedergabe der theoretischen Gesetzmäßigkeiten ist zugunsten einer ausführlicheren Darstellung der praktischen Arbeitsweise abgebaut worden. Das Buch kann auch in dieser neuen Fassung warm empfohlen werden. Im Anhang enthält es ein Verzeichnis von spektralanalytischen Fachausdrücken in Deutsch, Französisch und Englisch. *F. Rohner*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen. Herausgegeben von H. Mohler. 299 Seiten. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau / Frankfurt am Main 1958. Gebunden Fr. 31.90.

Nouveau traité de chimie minérale, Band IV: *Glucinium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium.* Von P. Pascal. XXXIX + 974 Seiten. Verlag Masson & Cie, Paris 1958. Gebunden fFr. 8500.

Atombau und chemische Bindung. 2., umgearbeitete und erweiterte Auflage. Von F. Seel. VII + 71 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1958. Kartoniert DM 8.–.

Advances in Clinical Chemistry, Band I. Von H. Sobotka und C. P. Stewart. XII + 398 Seiten. Academic Press, New York 1958. Gebunden $ 12.00.

Gas Chromatography. A Symposium Held Under the Auspices of the Analysis Instrumentation Division of the Instrument Society of America, August 1957. Von V. J. Coates, H. J. Noebels und I. S. Fagerson. XII + 323 Seiten. Academic Press, New York 1958. Gebunden $ 10.00.

Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher. Von E. Blasius. «Die chemische Analyse», Band 46. Herausgegeben von G. Jander. XX + 369 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1958. Gebunden DM 99.–.

Automatic Process Control. Von D. P. Eckmann. VIII + 368 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden $ 9.00.

Fremdstoffe in Lebensmitteln mit besonderer Berücksichtigung der Konservierung in tabellenförmiger Anordnung. Von S. W. Souci und E. Mergenthaler. IV + 307 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 48.–.

Epoxydverbindungen und Epoxydharze. Von A. M. Paquin. «Chemische Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen.» XX + 833 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 88.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im August 1958, verglichen mit August 1957, sowie kumulativ für Januar bis August 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppe	August 1958	August 1957	Januar bis August (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	47 358	48 890	396 248	384 638
b) Chemikalien*	15 149	15 053	127 238	126 231
c) Farbwaren	23 086	29 369	176 498	218 273
d) Fette, Öle usw.**	2 813	3 919	21 697	24 644
Total	88 406	97 231	721 681	753 786

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat August 1958, verglichen mit August 1957, sowie kumulativ für Januar bis August 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Kategorien	August 1958	August 1957	Januar bis August (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Maschinen	121 074	116 301	1 018 080	971 465
Fahrzeuge	5 473	4 421	57 864	45 813
b) Uhren	66 850	77 034	680 674	789 865
Instrumente und Apparate	39 507	39 550	341 625	319 784
c) Chemische Erzeugnisse	88 406	97 231	721 681	753 786
d) Textilien	67 088	76 975	604 132	652 309
e) Erzeugnisse diverser Industrien	102 435	94 434	814 836	811 244
Total	490 833	505 946	4 238 892	4 344 266

Import

Warengruppe	August 1958	August 1957	Januar bis August (kumulativ) 1958	1957
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	10 056	8 335	84 257	83 335
b) Chemikalien*	30 242	33 464	236 433	250 043
c) Farbwaren	4 021	5 646	33 148	44 719
d) Fette, Öle usw.**	7 291	6 392	51 158	70 403
Total	51 610	53 837	404 996	448 500

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Die vorstehende Tabelle zeigt die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse im Monat August 1958, verglichen mit August 1957, sowie kumulativ für Januar bis August 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses
Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

The Standard Oil Company, Cleveland:

327290 (53). Fabrication de particules creuses dont la paroi est exempte de trous. Une solution, dans un solvant volatil, de la substance formatrice des particules (matière plastique) et d'un gaz ou d'une matière apte à engendrer un gaz, est divisée en gouttelettes; le solvant est éliminé et le gaz libéré ou la matière génératrice de gaz amenée à produire un gaz, et cela dans des conditions telles qu'il se forme des pellicules superficielles renfermant une partie au moins du gaz formé. Production de corps solides poreux.

Columbia-Southern, Pittsburgh:

327291 (P 52). Préparation d'un pigment finement divisé, à l'oxyde de silicium. De l'oxyde de silicium de formule $H_2O \cdot (SiO_2)_x$, où x est compris entre 3 et 85 et présentant une surface spécifique de 50 à 200 m^2/g ainsi qu'une grosseur moyenne de particules de moins de 0,1 micron, est traité avec un silanol non saturé ou une substance hydrolysable en silanol non saturé. Charge pour le caoutchouc.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

327292 (53). Préparation de polymères mixtes sous forme de dispersions aqueuses stables. Un ester ou une amide N-substituée d'un acide copolymérisable, qui présente dans son reste alcool ou phénol, respectivement dans son groupe amide substitué, au moins un groupement ammonium quaternaire à l'azote quaternaire duquel est lié au moins un atome de carbone qui, par aucune de ses autres valences n'est relié directement à un hétéroatome mais qui, par une au moins de ces autres valences, est relié indirectement à un autre hétéroatome, est copolymérisé avec un composé d'un autre type. Auxiliaires pour les industries textile, du cuir et du papier.

330491 (54). Préparation stable pour la teinture d'objets en chlorure de polyvinyle ou en copolymères, dans des bains contenant en dispersion des colorants ou constituants de colorants insolubles ou peu solubles dans l'eau; cette préparation contient une cétone cyclique, un hydrocarbure halogéné et un agent de dispersion.

330831 (54). Préparation d'une émulsion stable à trois phases, du type «eau dans huile» et contenant un aminoplaste d'un genre déterminé, durcissable, insoluble dans l'eau, en partant d'une solution de cet aminoplaste dans un alcool dont la miscibilité à l'eau est limitée. On emploie, pour la formation des deux phases internes, un liquide insoluble dans l'eau, constitué principalement d'hydrocarbures aliphatiques, dont la miscibilité avec l'aminoplaste est nulle ou limitée et qui est miscible avec l'alcool de la solution d'aminoplaste; en outre, l'eau de dispersion contient un émulsifiant non ionogène.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

327293 (P 52). Préparation d'un matériel fibreux stable à la chaleur imprégné d'un polycondensat phénol-aldéhyde, par trempage d'un matériel fibreux cohérent dans un liquide contenant un précondensat durcissable et durcissement subséquent de celui-ci. On

emploie comme liquide d'imprégnation une émulsion instable du précondensat dans de l'eau.

Chemische Werke Hüls, Marl:

327294 (P 53). Préparation de polyesters non saturés par condensation de polyalcools avec des diacides non saturés. On emploie des polyalcools polycycliques dont les groupes hydroxyle se trouvent sur différents anneaux du système cyclique. Corps généralement solides, non collants, facilement désagréables.

The Firestone Tire & Rubber Company, Akron:

327736 (53). Préparation d'un latex ne coagulant pas à la liquéfaction après gel. On polymérise un mélange aqueux contenant un styrène et une dioléfine conjuguée (27–39 parties pour 100 parties des monomères) en présence d'un sel soluble de l'acide persulfurique (0,65 à 2 parties), un émulsifiant anionactif étant ajouté au mélange au début de la polymérisation (0,02 à 2,5 parties). Peintures dispersions.

Spumalit-Anstalt, Vaduz:

327737 (53). Préparation de mousses de matières plastiques à fine structure. On opère en trois phases: dans la première on transforme un liquide, par voie pneumatique, en mousse grossière; dans la seconde on transforme cette mousse grossière, par des moyens mécaniques, en mousse fine; dans la troisième on introduit dans la mousse fine un précondensat résineux. Le liquide contient un catalyseur apte à provoquer, dans la troisième phase, une polycondensation et un durcissement rapide du précondensat.

329734 (53). Préparation de corps à fine structure en mousse de matière plastique durcie. L'écume est soumise à une réduction de volume sous l'action d'une pression, dans des conditions telles que le nombre des pores reste pratiquement inchangé, et subit ensuite le durcissement final.

Albright & Wilson Limited, Birmingham:

327738 (P 52). Préparation d'une matière polymère par polycondensation entre un composé de phosphore pentavalent contenant au moins trois groupes hydroxyméthyle liés directement au phosphore et un composé polyfonctionnel contenant plusieurs groupes NH_2 ou NH. Fabrication d'articles moulés, d'adhésifs, etc.

Elastomer Chemical Corporation, Newark:

327739 (P 54). Procédé pour disperser un gaz dans une résine d'ester vinylique plastifiée, en vue d'obtenir une mousse susceptible d'être durcie pour former des produits à structure cellulaire. On introduit un gaz inerte sous pression dans une masse de résine plastifiée en mouvement, de sorte que des bulles relativement grandes de gaz soient entraînées et on soumet la masse en mouvement et le gaz entraîné à une action de battage qui brise lesdites bulles et disperse le gaz dans la matière sous forme de bulles minuscules.

Dr. Reinhard Ernst Vogel, Leutkirch:

328085 (P 51). Fabrication d'un aminoplaste à couler. On chauffe pendant 1 à 9 heures un mélange aqueux contenant du formaldéhyde et de l'urée en proportions déterminées, en veillant que le *p*H soit au début entre 6,9 et 8,0 et ne descende ensuite pas au-dessous de 6,1; on chasse la plus grande partie de l'eau, acidifie à *p*H 5,1 à 4,3 et soumet le condensat, tout en poursuivant la condensation, à une éthérification avec un alcool à au moins trois atomes de carbone.

Farbwerke Hoechst, Frankfurt am Main:

328086 (P 52). Préparation de copolymères de l'acrylonitrile renfermant des groupes éther. On copolymérise de l'acrylonitrile avec un monomère constitué au moins en partie par un éther vinylique d'un alcool halogéné saturé, non cyclique, renfermant 2 à 4 atomes de carbone. L'acrylonitrile forme au moins 60% des monomères. Films, fibres se teignant mieux que les produits connus.

328088 (P 53). Préparation de mélanges contenant des polyesters de l'acide téréphtalique. On mélange à température élevée les polyesters avec des composés qui possèdent au moins un noyau aromatique (qui peut être partiellement hydrogéné) et au moins un groupe céto et/ou aldéhyde. Feuilles.

328089 (P 53). Même objet que le brevet précédent. On mélange à température élevée les polyesters avec des amines primaires ou secondaires qui possèdent au moins un noyau aromatique (qui peut être partiellement hydrogéné).

330492 (P 53). Polymérisation ou copolymérisation de composés fluorés en phase aqueuse. On opère en présence d'un acide carboxylique fluoré à haut poids moléculaire ou de ses sels. Rapidité de polymérisation.

Imperial Chemical Industries, Londres:

328087 (P 52). Conservation du caoutchouc naturel ou synthétique. On emploie comme antioxydant un 1,2-bis(2-hydroxy-5-méthylphényl)-éthane substitué en position 3 des restes phényle par des groupes alcoyle, cycloalcoyle ou alcoylcycloalcoyle à au plus 8 atomes de carbone.

330832 (P 53, 54). Masse résineuse pour l'obtention de revêtements. Elle contient un copolymère acétate de vinyle-chlorure de vinyle, une résine alkyde et un polyisocyanate ou une substance apte à libérer un polyisocyanate.

330833 (P 53, 54). Nouvelles polyamides. Par polycondensation de diamines et d'acides dicarboxyliques (ou de dérivés formant des amides). On chauffe un mélange contenant en outre une petite quantité d'acide trimésique ou d'un dérivé de cet acide formant des amides ainsi qu'une quantité correspondante de diamine. Spécialement fabrication de fibres.

330834 (P 53, 54). Même objet que le brevet précédent. On chauffe un mélange contenant, outre la ou les diamines et le ou les acides dicarboxyliques, une petite quantité de bis-hexaméthylènetriamine ou d'un dérivé de cette amine formant des amides, ainsi qu'une quantité correspondante d'un acide dicarboxylique. Mêmes applications.

331222 (P 52). Préparation de téréphtalate de polyéthylène. On polycondense par chauffage, avec élimination de RH, une substance de formule $HO(CH_2)_2OOC\text{–}C_6H_4\text{–}COR$, où COR est une fonction dérivée d'un groupe carboxyle.

Dr. Alfred Stein, Le Caire:

328090 (P 53). Procédé pour rendre les feuilles de cellulose résistantes à l'eau. Les feuilles sont traitées de façon continue par une substance les rendant résistantes à l'eau sur la machine même où s'effectue leur coulage, leur coagulation, leur post-traitement et leur séchage.

The B. F. Goodrich Company, New York:

328091 (P 53). Préparation de polyesters-uréthanes thermoplastiques et rigides. On prépare d'abord un polyester d'un glycol (4 à 10 atomes de carbone) et d'un acide organique dibasique (4 à 10 atomes de carbone), après quoi on fait réagir ledit polyester, ayant un poids moléculaire de 250 à 1500, avec un di-isocyanate organique. Adhésifs.

Rubber-Stichting, Delft:

328092 (P 53). Fabrication de fils ou bandes de chlorhydrate de caoutchouc. Du chlorhydrate de caoutchouc est dispersé dans un liquide organique ayant un point d'ébullition inférieur à 185°C, le mélange est extrudé, le produit est gélifié par chauffage et le solvant évaporé, ce produit étant soumis à un étirage total d'au moins 100%.

Udo Müller, Friedenau:

328436 (P 52). Fabrication d'objets plats perméables à l'air et à la vapeur d'eau. On mélange une pâte contenant un polymère ou copolymère de chlorure de vinyle avec des composés polyvinyliques constitués au moins en partie d'unités d'alcool vinylique et dissous dans un liquide volatil, on met le mélange en couches et traite celles-ci thermiquement de façon à évaporer ledit liquide et à gélifier la masse.

Metal & Thermit Corporation, Rahway:

328072 (P 53). Préparation d'un sel mixte organo-stannique de l'acide maléique et d'un acide aliphatique monocarboxylique. On fait agir un organo-oxyde d'étain sur un mélange desdits acides. Stabilisateur pour masses plastiques contenant un polymère du chlorure de vinyle.

Anselm Talalay, New Haven:

329053 (P 53). Article en mousse de caoutchouc à cellules ouvertes. Sur les parois de ses cellules se trouve un dépôt d'une substance à action consolidante.

Specialities Development Corporation, Belleville:

329733 (52). Fabrication de produits caoutchouteux renforcés par des fibres polymidiques, dans laquelle le matériel fibreux, avant d'être réuni au caoutchouc, est traité avec une masse contenant un condensat durcissable résorcine-formaldéhyde puis séché. Ce traitement est précédé d'un traitement avec une dispersion aqueuse de faible concentration d'amides d'acides gras d'huile végétale.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

329735 (P 53). Préparation de matières mousse à partir de polyisocyanates, de composés organiques à groupes hydroxyle et d'eau. On ajoute comme accélérateur des amines tertiaires renfermant au moins un groupe ester.

330139 (P 53). Préparation de matières mousse à base de polyuréthanes. On effectue le moussage en présence de composés renfermant une chaîne carbonée à au moins 10 atomes de carbone et au moins un groupe sulfonate.

VEB Thüringisches Kunstfaserwerk, Rudolstadt:

329736 (54). Procédé pour éliminer les constituants à bas poids moléculaire de l'epsilon-amino-caprolactame polymérisé. On fait passer dans le polymérisat fondu un gaz inerte sec sous forme finement divisée.

329737 (P 53). Préparation de polyesters par polycondensation d'esters diglycoliques de l'acide téréphtalique. Ces esters sont portés à la température de polycondensation après dispersion dans des hydrocarbures paraffiniques de point d'ébullition supérieur à 300 °C ; en outre on fait passer à travers la dispersion des vapeurs d'hydrocarbures cycliques présentant au plus, comme non saturation, des doubles liaisons d'anneaux aromatiques.

«MOS-WIN» Chemical Laboratory, Tel Hanan:

329738 (57). Emballage de denrées alimentaires ou autres produits périssables. On dépose directement sur le produit ou sur une couche intermédiaire un film obtenu à l'aide d'une dispersion contenant une résine synthétique et une substance hydrophile de nature cireuse.

330494 (57). Formation d'une enveloppe sous forme de film, à action antimycotique, notamment pour denrées alimentaires. On traite la denrée avec un produit filmogène renfermant de l'acide sorbique pulvérulent, ce dernier ayant été incorporé au produit directement avant l'emploi.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen:

330138 (P 53). Mélange pour la formation de corps présentant une résistance élevée au choc. Il contient du polystyrène ou un copolymère à au moins 50% de styrène, ainsi qu'un copolymère de fumarate dibutylique et de butadiène (1 mole d'ester pour 1 à 10 moles de butadiène), la proportion du premier polymère étant plus grande que celle du second.

Rohm & Haas Company, Philadelphia:

329375 (P 54). Préparation de carbonatoamides N,N-bisubstituées. On fait agir du phosgène sur une amide N,N-bisubstituée d'un type déterminé. Plastification des résines à base d'halogénures de polyvinyle.

Union Carbide Corporation, New York:

329388 (P 53). Préparation de produits de condensation de faible poids moléculaire ayant 3,5 ou 7 groupes phényloliques, par mise en réaction d'un aldéhyde non saturé (3 à 7 atomes de carbone) avec un monophénol. On utilise au moins 3 moles de phénol pour une mole d'aldéhyde et on évite une réaction fortement exothermique. Préparation de résines époxy.

The Chemstrand Corporation, Decatur:

330137 (P 53). Préparation de téréphtalate de polyéthylène. Les deux étapes du processus (transesthérification et polycondensation) s'effectuent en présence, comme catalyseur, d'un sel d'un métal dont le numéro atomique est compris entre 25 et 48 et d'un mono- ou diacide aliphatique ayant 2 à 10 atomes de carbone.

Universal Oil Products Company, Des Plaines:

330140 (P 53). Stabilisation du caoutchouc contre le craquèlement. On lui incorpore une N,N'-dialcoyl-*p*-phénylènediamine dont chaque groupe alcoyle renferme au moins 8 atomes de carbone.

Chemon Corporation, Dover:

330141 (P 55). Préparation de nouveaux copolymères. Par copolymérisation d'une 1-vinyl-2-pyrrolidone, dans laquelle un au plus des atomes de carbone en position 3 à 5 du noyau n'est pas lié directement à un atome d'hydrogène, avec un ester oléfiniquement non saturé. Spécialement additif pour huiles lubrifiantes.

Gebr. Hoffmann, Thoune:

330493 (54). Procédé pour améliorer l'aptitude des polymères oléfiniquement non saturés à fixer une couleur. On traite la surface du produit avec un mélange liquide d'un agent oxydant et d'agent de déshydratation, lave et sèche.

Toyo Koatsu Industries, Tokyo:

330835 (P 51). Fabrication de hauts polymères linéaires. On polycondense ou copolycondense avec une diamine d'hydrocarbure soit de l'urée, soit de la thiourée, soit un mélange des deux. Fibres, filaments.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

331219 (P 52). Obtention d'objets de forme et de revêtements au polyéthylène. On fait gonfler le polyéthylène à l'aide d'un solvant organique apte à dissoudre le polyéthylène à chaud seulement, élimine le solvant en excès, fond et met la masse en forme, la température de la masse fondue étant inférieure à la température de ramollissement du polyéthylène de départ.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal:

331220 (P 53). Polycondensation du téréphtalate diglycolique en masse fondue. Le glycol se séparant pendant la condensation est entraîné à l'aide d'un courant de vapeurs chauffées à 170 à 250 °C d'hydrocarbures ne présentant comme doubles liaisons, s'ils en possèdent, que des doubles liaisons de caractère aromatique.

Albert Weilenmann, Winterthur:

331221 (52). Préparation de résines synthétiques. Par chauffage de phtalate diallylique avec des acides polycarboxyliques, des alcools polyvalents et des résines naturelles à groupes carboxyle libres.

Chimie inorganique

Vereinigte Aluminium-Werke, Bonn:

327266 (P 53). Préparation de cryolithe à partir de lessives de lavage ou résiduaires renfermant du fluorure de sodium, par précipitation de ce fluorure avec du fluorure d'aluminium. On utilise une solution de fluorure d'aluminium fraîchement préparée à partir d'acide fluorhydrique et d'alumine hydratée.

Solvay & Cie, Bruxelles:

327267 (P 54). Fabrication continue de solutions très concentrées d'hydroxydes alcalins, de pureté très élevée, par décomposition des amalgames au moyen de cathodes en graphite dans un appareil de type horizontal. Les cathodes sont déplacées graduellement vers l'une des extrémités de l'appareil, celle qui se présente à cette extrémité est retirée et une cathode fraîche est introduite à l'autre extrémité.

W. C. Heraeus Gesellschaft, Hanau:

327712 (P 53, 54). Purification du silicium. Sur une matière première contenant du silicium élémentaire on fait réagir un tétrahalogénure de silicium, pour produire des halogénures inférieurs gazeux de silicium et on amène ceux-ci à une température inférieure pour provoquer la précipitation de silicium pur et la reformation de tétrahalogénures.

American Cyanamid Company, New York:

327713 (P 53). Préparation de cyanamide et/ou de mélamine. On chauffe à au moins 350 °C un mélange à l'état de vapeur de HCN et d'oxygène, en présence d'une matière adsorbante inerte à grande surface intérieure et/ou à grand volume intérieur.

Gebr. Bochers AG, Goslar:

328068 (54). Préparation de solutions de polysulfures de bases azotée. On fait agir du soufre, sous pression, à température élevée et en présence d'hydrogène sulfuré, sur les bases azotées dissoutes.

Lonza Elektrizitätswerke, Bâle:

328069 (54). Séparation du nickel et du cobalt à l'état de mélange d'hydroxydes bivalents ou d'hydroxydes bi- et trivalents. On soumet le mélange d'hydroxydes à un traitement oxydant, puis on soumet le produit oxydé à une extraction avec un solvant aqueux contenant du chlore libre.

Maschinenfabrik Oerlikon, Zurich:

328414 (54). Obtention d'oxyde de deutérium par électrolyse de l'eau dans un électrolyseur bipolaire, avec circulation de l'électrolyte dans un séparateur pour l'hydrogène et dans un séparateur pour l'oxygène et avec condensation des vapeurs d'oxyde de deutérium. La plus grande partie de l'électrolyte circule dans l'un des séparateurs et est refroidie tandis que l'autre partie circule dans l'autre séparateur et n'est pas refroidie.

Imperial Chemical Industries, Londres:

328415 (P 53, 54). Nitrate de sodium présentant une faible tendance à s'agglomérer au stockage. Ses particules sont recouvertes d'un enduit comprenant un sel d'une combinaison telle qu'obtenue par condensation d'une mole de formaldéhyde avec 2 moles d'un acide naphtaline-monosulfonique.

329358 (P 53, 54). Comme le brevet précédent mais se rapporte au nitrate d'ammonium.

Gyógyszeripari Kutató Intézet, Budapest:

328741 (P 53). Préparation de produits d'addition de borohydrures alcalino-terreux. On mélange un borohydrure alcalino-terreux avec un éther cyclique et élimine du produit formé l'éther en excès.

330815 (P 53, 54). Préparation de borohydrures alcalino-terreux complexes. On fait réagir un borohydrure alcalino-terreux avec un sel de métal alcalino-terreux au sein d'un solvant organique. Haute stabilité dans l'alcool anhydre. Réductions.

The New Jersey Zinc Company, New York:

329032 (P 54). Chloruration d'une matière titanifère par contact à haute température entre du gaz chlore et des agglomérés d'un mélange de cette matière et d'une matière carbonée solide. La matière carbonée comprend 50 à 100% de houille cokéfiable; elle est en excès et les agglomérés sont des briquettes qui conservent leur structure cohérente au cours du processus de chloruration.

Courtaulds Limited, Londres:

329033 (P 54). Récupération du sulfate de zinc d'une solution contenant du sulfate de zinc et du sulfate de magnésium (filature de la viscose). On introduit dans la solution du carbonate de calcium pulvérulent pour précipiter le zinc sous forme de carbonate basique et dissout le précipité dans de l'acide sulfurique.

Stevensons (Dyers) Limited, Ambergate:

329710 (P 53). Préparation de solutions d'acide permonosulfurique SO_5H_2. On mélange de l'acide sulfurique concentré et du peroxyde d'hydrogène dans des conditions telles qu'il se forme un mélange renfermant plus de 15% d'acide permonosulfurique, refroidit le mélange et le dilue pour obtenir une solution à au plus 15% dudit acide.

Knapsack-Griesheim Aktiengesellschaft, Knapsack:

329711 (P 53, 54). Fabrication de noir d'acétylène par décomposition d'acétylène sous pression. Le vidage de l'appareil s'effectue en évitant un soufflage supplémentaire dû à la pression de l'hydrogène engendré se trouvant au-dessus du noir.

Stamicarbon N.V., Heerlen:

329712 (P 53). Préparation de carbure de calcium dans un four où la chaleur nécessaire est produite par combustion d'un combustible carboné solide et dans la chambre de feu duquel on introduit aussi un excès de chaux. La fonte de carbure produite, souillée de chaux, est amenée à réagir à haute température avec le combustible en contact pour transformer une partie au moins de la chaux qui la souille en carbure.

Columbia-Southern Chemical Corporation, Pittsburgh:

330472 (P 54). Préparation d'une silice. On introduit un gaz acide dans la partie inférieure d'une masse de solution aqueuse de silicate de métal alcalin, à une vitesse qui dépasse celle de l'absorption de ce gaz.

Traitement des cuirs et peaux; matières tannantes

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen:

328435 (P 53). Préparation de cuir. On traite des peaux avec des acides de la série benzénique ou naphtalénique, sans action tannante, avec au moins un groupe acide dans le noyau, traite ensuite les peaux au thiosulfate et tanne enfin avec des sels de chrome basiques.

Prof. Donald Burton, Leeds:

328758 (P 53). Traitement des peaux et fourrures avec des solutions aqueuses contenant au moins une carbohydrase.

Böhme Fettchemie, Düsseldorf:

328759 (P 53). Graissage du cuir. On emploie à cet effet des combinaisons présentant une longue chaîne carbonée avec des groupes époxyde.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

329052 (P 52). Préparation de cuir. On mélange avec des matières tannantes des émulsions de polymérisats contenant au moins 2% d'un émulgateur anionique portant des groupes sulfo, et fait agir sur le matériel animal soumis au processus de tannage.

330488 (P 53). Préparation de cuir. On emploie pour le post-tannage des produits de condensation particuliers de monophénols avec des amines primaires ou secondaires et des composés carbonyle, qui ont une action précipitante sur la gélatine mais n'ont pas une action tannante suffisante pour être utilisés comme seuls agents tannants.

Cassella Farbwerke, Frankfurt am Main:

329387 (P 53, 54). Tannage. On emploie des produits tannants résultant de la condensation d'une mole de dicyandiamine ou de dicyandiamidine avec 1 à 3,5 moles de formaldéhyde, en milieu acide, la condensation ne dépassant pas le stade où les produits sont encore solubles dans l'eau.

Dr. Th. Böhme KG, Gartenberg:

330489 (P 53). Tannage aux tannants minéraux. On opère en présence d'esters formiques de polyglycols dont le constituant polyglycol a un poids moléculaire de plus de 300.

M. Marmier

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

(R) *Sapamin R*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein anionaktiver Textilweichmacher zur Kombination mit permanenten Kunstharzappreturen. Sapamin R erzeugt in Appreturflotten keine Trübungen und erleichtert dadurch die Kontrolle der Bäder.

Stabilisator VP Ciba, Originalprodukt der CIBA, ist ein Textilapplikationsprodukt für das Färben nach dem Pigmentierverfahren mit feindispersen Küpenfarbstoffen, insbesondere (R) Cibanon-Pulvermikrodispers- bzw. Teig-mikrodispers-Farbstoffen. Es bewirkt beim Färben von Wickelkörpern, wie Kreuzspulen oder Kettbäumen, von losem Material, von Garnen und Wirkwaren aus Baumwolle, Zellwolle bzw. Kunstseide ein praktisch vollständiges Ausziehen der Küpenpigmente und ergibt einwandfreie Durchfärbung und Egalität. In der Stückfärberei verhindert ein Zusatz von Stabilisator VP CIBA zur Klotzflotte ein Wandern der Küpenpigmente und gewährleistet egale Pigmentierung, einwandfreie Durchfärbung und gleichmäßigen Farbausfall.

(R) *Cibalanbrillantscharlach RL*, Originalprodukt der CIBA, ein neutralziehender Reaktivfarbstoff für Wolle wie die übrigen Cibalanbrillant-Marken, färbt Wolle, Naturseide und Polyamidfaserstoffe in lebhaften, gelbstichigen Rottönen vom Echtheitsstandard der Cibalan-Farbstoffe. Von den färberischen Eigenschaften, die denen der Cibalanfarbstoffe weitgehend entsprechen, seien hervorgehoben: die vorzügliche Löslichkeit, das besonders gute Egalisiervermögen und die bemerkenswert gute Ton-in-Ton-Färbung von Wolle-Polyamidfaserstoff-Mischungen. Der Farbstoff ist auch für den Vigoureuxdruck geeignet.

Katalysator PR Ciba, Originalprodukt der CIBA. Ein hochwirksamer Härter für thermofixierbare Kunstharze, insbesondere für (R) Lyofix PR und Lyofix CH. Die mit Katalysator PR CIBA und den genannten Lyofix-Marken erzielbaren Effekte zeichnen sich durch gute Wasch- und Chlorbeständigkeit aus.

(R) *Cibacronbrillantrot B*, Originalprodukt der CIBA, ein Reaktivfarbstoff für Cellulosefaserstoffe und Wolle. Auf natürlichen und regenerierten Faserstoffen liefert der Farbstoff in Färbung und Druck sehr brillante Rottöne und in Kombination mit Cibacron-Gelbmarken lebhafte Scharlachnuancen. Färbungen und Drucke von Cibacronbrillantrot B weisen sehr gute Gesamtechtheiten auf, können mit Kunstharzen ausgerüstet werden und sind beständig gegen Gummierungen und PVC-Beschichtungen. Die Anwendung erfolgt in der Färberei nach dem Foulardier- oder Ausziehverfahren und im Druck nach den für Cibacron-Farbstoffen üblichen Rezepturen mit kurzem, neutralem Dämpfen oder durch Thermofixierung.

(R) Registrierte Marke

Frühjahrs- und Sommermode 1959: Brillante Farbtöne, licht- und waschecht

Hs. In den Modenuancenkarten für Frühjahr und Sommer 1959 sind in vermehrtem Maße leuchtend klare Farbtöne zu finden. Ein Blick in die Kollektionen der Société des Nouveautés Textiles 1959 (Paris), des British Colour Council "Spring and Summer 1959" (London), der Color Association of the United States "Spring and Summer 1959" (New York) und des Deutschen Textileinzelhandels (Düsseldorf) verspricht für die Damenmode des kommenden Jahres ein farbenfrohes, leuchtendes Bild. Allgemein gesehen, ist eine Abkehr von den italienischen, gelbstichigen und ein Übergang zu klaren, blaustichigen Rosa- und Rottönen festzustellen. Nach wie vor erfreuen sich Türkisblau- und Giftgrünnuancen großer Beliebtheit. Die Farbpalette wird ergänzt durch farbkräftige Gold- und Zitronengelb-, durch eine Vielzahl von brillanten, neutralen oder rotstichigen Blau- und durch einige klare Orangetöne.

Brillante Farbtöne auf Baumwolle, Zellwolle, Kupferseide und Leinen zu erzielen, war bis vor noch nicht so langer Zeit ein großes Problem, denn auf der Faser licht- und waschecht fixierbare Farbstoffe standen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nur in gedeckteren Farbtönen zur Verfügung. Eine völlige Umwälzung auf dem Gebiet der Kolorierung von Textilien brachten die sogenannten Reaktivfarbstoffe, die u. a. unter dem Markennamen «Cibacron-Farbstoffe» von der CIBA Aktiengesellschaft entwickelt und vor rund einem Jahr in den Handel gebracht wurden. Cibacron-Farbstoffe zeigen ein völlig neuartiges, färberisches Konzept: sie verbinden sich chemisch mit Cellulose- und Proteinfaserstoffen, werden also kochwasch-, meerwasser-, schweiß- und trockenreinigungsecht auf der Faser fixiert, sind sehr gut lichtecht und weisen eine unerreichte Leuchtkraft und Brillanz auf. Mit den Reaktivfarbstoffen ist es also den intensiven Bemühungen und Forschungsarbeiten der Farbstoffchemiker gelungen, erstmals Brillanz der Farbtöne und hohe Gesamtechtheiten zu vereinigen. Das Sortiment der Cibacron-Farbstoffe umfaßt bereits eine ansehnliche Gamme von Farbtönen, vom Zitronengelb über Goldgelb, Orange, Scharlach, Rot, Blau bis zu einem klaren Türkisblau. Kombinationen dieser Farbstoffe ermöglichen es, auch Zwischentöne und Nuancen aus der Giftgrünreihe in beliebiger Zahl und Art herzustellen. Ein kürzlich von der CIBA entwickeltes Schwarz, Cibacronschwarz BG, gestattet die Erzielung von blumigen Schwarz- und neutralen Grautönen sowie, in Mischung mit den übrigen Cibacron-Farbstoffen, das Färben und Drucken von gedeckteren Nuancen.

Es ist ein besonderer Vorteil, daß sich die neue Farbstoffklasse nicht nur für Färbungen aller Art, sondern in besonderem Maße auch für den Textildruck eignet. Imprimé-Stoffe, Echarpen, «Tüechli» können mit Cibacron-Farbstoffen in bunten Dessins oder in attraktiven Kontrasteffekten koloriert werden.

Brillante, echte Farbtöne, gefärbt mit Cibacron-Farbstoffen, werden das Bild der kommenden Frühjahrs- und Sommermode beleben: duftige Baumwollstoffe für Sommerkleider, leuchtende Farbtöne für Tailleurs, Badekostüme, Regenmäntel, Staub-, Strand- und Abendcapes, Bademäntel, Strand-Ensembles, Hüte, Stoffschuhe und Trikotagen für Kostüme, Handschuhe und Unterwäsche können mit Cibacron-Farbstoffen in hohen Gesamtechtheiten eingefärbt oder bedruckt werden.

Doch beschränkt sich der Einsatz der Cibacron-Farbstoffe nicht nur auf den modischen Sektor. Auch auf dem Gebiet der Haushalt-Frotté-Artikel, auf Dekorations- und Polsterstoffen, Bettwäsche, für Nähfaden, Garne und Trikotagen aus Baumwolle, Viscosekunstseide bzw. -zellwolle, Kupferkunstseide und Leinen ermöglichen Cibacron-Farbstoffe neue, wirkungsvolle Farbgebungen.

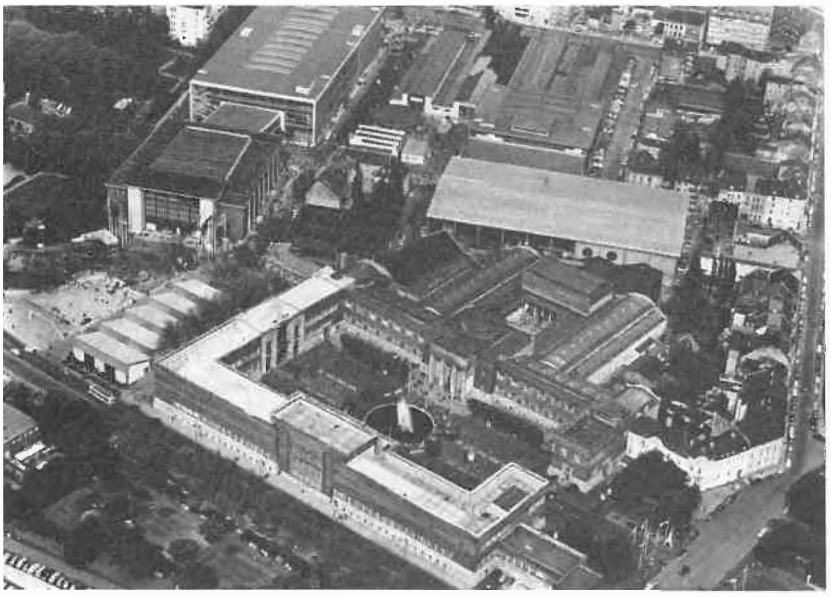
Auch auf Wolle eröffnen die Cibacron-Farbstoffe neue Möglichkeiten. Von besonderem Interesse dürften die brillanten, licht- und waschechten Rottöne sein, die sich mit dieser neuen Farbstoffklasse auf losem Wollmaterial, auf Garnen, Wirk- und Webwaren erzielen lassen. Im Vigoureuxdruck ermöglicht das neue Cibacronschwarz BG neue Effekte: der lokal schwarzbedruckte Kammzug kann vor dem Verspinnen oder als Garn oder im Stück in klaren oder gedeckteren Farbtönen zu modischen Kontrasteffekten überfärbt werden. Nicht vergessen bleibe auch die Möglichkeit, Wollstücke und Gewebe aus reiner Seide mit Cibacron-Farbstoffen in klaren, leuchtenden Dessins zu bedrucken.

Man ist versucht, zu fragen, ob die neue modische Farbgebung auf die Reaktivfarbstoffe zugeschnitten oder ob die Cibacron-Farbstoffe im Hinblick auf die moderne Farbgebung geschaffen wurden. Tatsache bleibt es, daß dem Modecréateur, dem Dessinateur, dem Färber und dem Drucker heute in den Cibacron-Farbstoffen eine Farbstoffklasse zur Verfügung steht, die es ihm ermöglicht, auf Cellulosefaserstoffen und auf Wolle leuchtende, klare Farbtöne mit sehr guten Gesamtechtheiten zu verwirklichen. (Cibacron ist eine der CIBA Aktiengesellschaft geschützte Marke.)

Kunststoffe 1959

Unter diesem Titel findet nächstes Jahr in der Zeit vom 17. Oktober bis zum 25. Oktober 1959 in Düsseldorf eine Fachmesse über Kunststoffe statt. Es ist dies die dritte Messe ihrer Art. Die beiden früheren Veranstaltungen, 1952 und 1955, blieben im wesentlichen im nationalen Rahmen, hatten den Charakter einer Leistungsschau und sollten die wachsende Bedeutung der Kunststoffe einem breiteren Publikum näherbringen. Dies ist heute nicht mehr notwendig. Dafür erfordert die ernorme Entwicklung der Kunststoffindustrie eine Gelegenheit, die große Vielfalt der von ihr angebotenen Produkte auf internationaler Ebene zu vergleichen. Dies ist der Sinn der Fachmesse «Kunststoffe 1959».

Auf einem Raum von 53500 m² werden nicht nur Kunstharze aus allen Ländern, in allen Lieferformen und für alle Verwendungszwecke gezeigt werden, sondern auch Hilfsmittel, wie Füllstoffe, Farbstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren und Formtrennmittel. Daneben umfaßt die Schau Halbfabrikate und Fertigprodukte. Ein Drittel der Ausstellungsfläche wird von der Maschinenindustrie belegt werden, die Kunststoffverarbeitungsmaschinen zeigen wird.



Luftbild des Düsseldorfer Ausstellungsgehäudes

Die Messe wird durch die Chemie-Wirtschaftsförderungs-Gesellschaft unter Mitwirkung der Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie (AKI) und von Verbänden der Maschinenindustrie veranstaltet. Ihre Durchführung obliegt der Nordwestdeutschen Ausstellungs-Gesellschaft (NOWEA), Düsseldorf, die in der Schweiz durch die Handelskammer Deutschland-Schweiz vertreten wird.

Eine Reihe von Veranstaltungen vor und während der Messe werden ihr noch besonderes Gewicht verleihen. So wird in der Zeit vom 12. bis 16. Oktober 1959 in Wiesbaden die Kommission für Makromoleküle der internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) ein internationales Symposium über Makromoleküle abhalten, an dem die neuesten Forschungsergebnisse vorgetragen und diskutiert werden. Während der Messe veranstaltet die IUPAC innerhalb des Ausstellungsgeländes ein Symposium über die Alterung von Kunststoffen, und gleichzeitig findet unter Leitung der AKI auch die deutsche Kunststofftagung 1959 statt, die eine Reihe von praxisnahen Vorträgen bringen wird. Daneben sind Filmvorführungen und eine Sonderschau unter dem Motto «Technischer Fortschritt durch Kunststoffe» vorgesehen.

CHIMIA

Volumen 12 Fasc. 11 1958 Pag. 315–342

Der Beitrag Deutschlands zum heutigen Stand der chemischen Technik[1]

Von Karl Schoenemann[2]

Sich auf ein Handwerk zu beschränken ist das beste. Für den geringsten Kopf wird es immer ein Handwerk, für den besseren eine Kunst, und der beste, wenn er eins tut, tut er alles, oder, um weniger paradox zu sein, in dem Einen, was er recht tut, sieht er das Gleichnis von allem, was recht getan wird.

Goethe, *Wilhelm Meisters Wanderjahre*, I. Buch, 4. Kapitel, Absatz 4 (Cottasche Ausgabe, Band 18 [1848], S. 38)

Um den Beitrag Deutschlands zum heutigen Stand der chemischen Technik in der Welt in einem kurzen Aufsatz zu schildern, muß man von vornherein den Kompromiß in Kauf nehmen, die Entwicklungslinien stark zu vereinfachen und die zur Veranschaulichung notwendigen Beispiele auf ganz wenige zu beschränken.

Obgleich die Entwicklung im allgemeinen so verlaufen ist, daß jedes Verfahren irgendwie aus einem früheren hervorging, erscheint sie infolge der den Erfindungen innewohnenden Zufälligkeit oft sehr wechselhaft und sogar widerspruchsvoll. Wie könnte man – um nur eines von vielen Beispielen zu nennen – die folgende historische Entwicklung der Wirbelschichtverfahren auf einfache Weise in einem System darstellen, nämlich daß Fritz Winkler (BASF) bei der Aktivierung von Adsorptionskohle für die Entschwefelung von Ammoniaksynthesegas das Grundprinzip entdeckte, es dann auf die Vergasung von Braunkohle anwandte, die damals für die Kohlehydrierung gerade notwendig geworden war, dann mit diesem Verfahren unter Verwendung des durch Linde-Fränkl verbilligten Sauerstoffs die Wassergasherstellung kontinuierlich gestaltete und bis zu den größten Kapazitäten ausbaute; zehn Jahre später wurde das Prinzip der Wirbelschicht von der amerikanischen Petroleumindustrie für die Krackung übernommen und abermals zehn Jahre später in Deutschland auf die Pyritröstung und, nach deren Erfolg, auf vielfältige weitere Verfahren übertragen. Jeder dieser Schritte löste seinerseits bedeutsame Sonderentwicklungen aus, wie die kontinuierliche Vergasung von Kokereikoks im Schlackenabstichgenerator und die vielen anderen sauerstoffthermischen Verfahren. Der Eindruck des Zufälligen wird noch verstärkt, wenn man bedenkt, daß die entscheidenden ersten Schritte dieser Entwicklung unter dem Antrieb der Motorisierung und der Ölpolitik erfolgten, teils gestört, teils begünstigt durch menschliche Irrtümer.

[1] Für das vom American Institute of Chemical Engineers zum fünfzigsten Jubiläum herausgegebene Werk *Chemical Engineering in Our Times*, Band *Chemical Engineering Around the World*.

[2] Professor, Direktor des Instituts für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Darmstadt.

Bei der Beurteilung der deutschen Leistungen darf man zudem nicht außer acht lassen, daß der früher recht erhebliche Unterschied im technischen Können der verschiedenen Länder durch den internationalen Erfahrungsaustausch heute weitgehend ausgeglichen und dadurch der Sinn für die Originalität der deutschen Verfahren weitgehend verlorengegangen ist.

Unter diesen Umständen ist es gar nicht so einfach, die deutsche chemische Industrie aus ihren Gegebenheiten und ihrer Tradition, also sozusagen aus ihrem innersten Wesen heraus, darzustellen. Trotzdem ist eine – wenn auch vereinfachte – Darstellung dieses Wesens anhand weniger, aber etwas eingehender geschilderter Beispiele die einzige Möglichkeit, dem ausländischen Leser ein Verständnis für die Eigenart der deutschen Entwicklung zu vermitteln. Nur so wird es zum Beispiel verständlich, weshalb bei der Aufnahme neuer Arbeitsgebiete oder bei der Anwendung einer bestimmten Methodik die Entscheidung gerade so und nicht anders gefällt wurde. Eine solche Selbstdarstellung ist gelegentlich auch im eigenen Interesse notwendig, um die tragenden Kräfte in ihrer Bedeutung für die Zukunftsentwicklung, insbesondere auch für die Ausbildung des Nachwuchses, richtig abschätzen und einsetzen zu können. Es ist dies eine in den letzten Jahren in Europa sehr ernsthaft diskutierte Frage, die, wie später ausgeführt wird, für Deutschland ein besonderes Gewicht hat.

I. Die Triebkräfte der deutschen Entwicklung

Wissenschaft überwindet Mangel

Die hervorragende Stellung, die Deutschland während langer Jahrzehnte auf dem Gebiete der chemischen Technik innegehabt hat, beruht auf der einzigartigen Wechselwirkung zwischen einerseits der Rohstoffknappheit, die im vorigen Jahrhundert in dem dichtbevölkerten und an Bodenschätzen wie Kolonien armen Lande durch die Industrialisierung entstand, und andererseits der chemischen Wissenschaft, die in Aussicht stellte, die fehlenden Stoffe auf der eigenen Rohstoffbasis zu ersetzen. Die heute in der Welt allgemein entstehende Verknap-

pung an Chemierohstoffen trat in Deutschland über ein halbes Jahrhundert früher ein und wurde dementsprechend früher überwunden.

Es ist das bis heute nachwirkende Verdienst von JUSTUS VON LIEBIG, in der Chemie anstelle des bis dahin empirischen Vorgehens eine streng formale theoretische Betrachtungsweise eingeführt und bewußt zur Grundlage der Chemikerausbildung gemacht zu haben.

Das darauf gegründete wissenschaftlich-spekulative Denken führte unter LIEBIGS Schülern auf dem industriell zuerst erschlossenen Gebiet der Farbstoffe zu sehr kühnen Zielsetzungen, wie z. B. der Synthese des Indigos, des Königs der Farbstoffe, die nicht nur als große Geschäfte, sondern wohl auch als große entwicklungsgeschichtliche Aufgaben lockten. A. W. VON HOFMANN drückte dies sehr klar aus:

«Diese Lehre ... verpflichtet uns, die reine Wahrheit zu suchen, unbekümmert um den geschäftlichen Vorteil für uns selbst, und überzeugt, daß aus unseren Anstrengungen im Laufe der Zeit ein praktischer Nutzen zum Wohle der ganzen Menschheit erwachsen wird.»

Diese idealistische Begeisterung des Wissenschafters für große Ziele ist bei den Führern der deutschen chemischen Industrie, die ja alle Chemiker waren, im Gegensatz zu dem betonten Gewinnstreben anderer Industrien, zweifellos von maßgebendem Einfluß geblieben und hat, nicht unwichtig für die Weiterentwicklung, auch in dem weiten Kreise der Zuliefererindustrien stets Bereitschaft zur Mitarbeit an neuartigen Aufgaben gefunden. Mit dieser Einstellung hängt auch zusammen, daß man in Deutschland im allgemeinen eine für die betreffenden Anforderungen grundsätzlich richtige, wenn auch schwieriger realisierbare Lösung stets der leichteren, z. B. mit vorhandenen Standardapparaten erreichbaren, vorgezogen hat. Zweifellos beruht ein großer Teil des Erfolges auch auf dem Fleiß aller Klassen des deutschen Volkes und der starken persönlichen Bindung der Mitarbeiter an das Werk und an die Aufgabe. Es wäre unwahrhaftig, in diesem Zusammenhang nicht auch einerseits die Förderung durch Rüstungsaufgaben und andererseits die Hemmung durch Zerstörung und Demontage zu erwähnen.

Frühe Hinwendung zur chemischen Technologie (Chemical Engineering)

Der Ausbau der Farbstoffchemie in den achtziger und neunziger Jahren machte die Entwicklung völlig neuartiger Prozesse notwendig. Für die Indigosynthese waren es die Chlor-Alkali-Elektrolyse, die Verflüssigung des Chlors, die katalytische Herstellung von Äthylen aus Alkohol und die von Phtalsäure aus Naphtalin, für die Alizarinsynthese die katalytische Oxydation des Schwefeldioxyds – alles Prozesse, die für die moderne chemische Technik als charakteristisch anzusehen sind.

Die mit diesen Verfahren gemachten Erfahrungen waren wesentliche Vorbedingungen für die industrielle Durchführung der Ammoniaksynthese, die in der Welt allgemein als ein entscheidender Entwicklungsschritt und als der eigentliche Ausgangspunkt der modernen chemischen Industrie angesehen wird. Deren Vielfältigkeit und Komplexität trat dabei gleich sehr stark in Erscheinung: ausgelöst durch die drohende Nahrungsmittelverknappung, basierend auf wissenschaftlicher Konzeption und eingehender Forschung, Katalyse und kontinuierlichen Durchfluß erfordernd, durchgeführt unter ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen, gebunden an große Kapazitäten, angewiesen auf ausgedehnte Märkte, wo sie auf die Konkurrenz des billigen Naturproduktes traf, war die Ammoniaksynthese typisch und wurde sie vorbildlich für alle nachfolgenden Massenproduktionen.

Man kann diese große Leistung noch ganz als logische Fortsetzung der klassischen Entwicklung betrachten. Da die Liebigsche Schule der Chemie und ebenso das Ingenieurwesen bewußt auf der Grundlage der Naturwissenschaften aufgebaut waren und mehr die theoretischen Zusammenhänge als die Anwendung der Empirie betonten, wurden Chemiker und Ingenieure zu der erforderlichen engen Zusammenarbeit befähigt. Chemical Engineering ist dabei nur in seinen unmittelbar an die physikalische Chemie anschließenden einfachen Ableitungen angewandt worden und noch kaum in der während der letzten zwanzig Jahre in den USA hochentwickelten Form, bei der die Grundvorgänge, wie Thermodynamik, Reaktionskinetik, Strömung, Wärme- und Stofftransport, in ihrem komplexen Zusammenspiel betrachtet und in exakte Formeln gefaßt werden.

Dynamik der Katalyse

Trotzdem wurde die deutsche Industrie durch die einmal gewonnene Grunderfahrung, sowohl speziell fachlicher als auch organisatorischer Art, in die Lage versetzt, die neuen großen Probleme, die nach dem Ersten Weltkriege aus dem Strukturwandel der Weltwirtschaft und der sich zuspitzenden Rohstofflage entstanden, glänzend zu lösen: die Synthesen von Methanol, Treibstoff, Kautschuk, Kunststoffen und vieler sonstiger Produkte. Es gab keine im Laboratorium entdeckte Reaktion, die sich mit Hilfe der gesammelten Erfahrung nicht hätte in den Fabrikationsmaßstab übertragen lassen. So hat sich das Arbeitsprinzip der Katalyse, Reaktionen nicht mehr mit hochreaktionsfähigen Hilfsstoffen durchzuführen, sondern sie mit physikalisch-chemischen Mitteln zu erzwingen, als der richtige Weg in die Zukunft erwiesen.

Persönliche Initiative in Verbindung mit starker Finanzkraft

Diese Entwicklung wurde zweifellos durch zwei weitere günstige Umstände gefördert. Einmal war die chemische Industrie in Deutschland aus ihrer idealistischen Mentalität heraus mehr als in anderen Ländern bereit, dem bahnbrechenden Erfinder bei der Durchführung seiner Ideen freie Hand zu lassen, oft unter Einsatz der

Existenz des Unternehmens. Sodann waren die großen Firmen schon im vorigen Jahrhundert und noch mehr nach ihrem Zusammenschluß zur IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft im Jahre 1925 in der Lage, enorme Summen für die Erschließung neuer Arbeitsgebiete aufzubringen. Es war geradezu ein Dogma, daß die Entwicklungsarbeit an einem in der großen Entwicklungslinie der Wirtschaft richtig gestellten Problem, sofern man sie nur chemisch und technisch geschickt durchführte, auch in schwierigen Fällen stets einen angemessenen Lohn finden würde. So hat die Farbensynthese mit ihren Gewinnen die Ammoniaksynthese, diese den Ausbau der Hochdrucktechnik und diese (wenn auch mehr indirekt) die Entwicklung der Kautschuk- und Kunststoffsynthesen finanziert. Daß diese Einstellung sich so allgemein als richtig erwies, beruhte natürlich wiederum auf der deutschen Grundsituation des Rohstoffmangels, insofern als die Verfahrensideen mit deutscher Zähigkeit so lange verfolgt wurden, bis die Zeit für ihre Realisierung reif, d.h. entweder die Nachfrage genügend gestiegen oder die Herstellung genügend rationalisiert war.

II. Die Ammoniaksynthese als bewährtes Vorbild bis heute

Planvoller Aufbau großer Werkskomplexe

Die einleitend im Zuge der deutschen Gesamtentwicklung geschilderte Ammoniaksynthese ist bis heute in vielfacher Beziehung aktuell geblieben. Über die allgemein bekannte wissenschaftliche und technische Leistung hinaus liegt ihre Bedeutung vor allem darin, daß hier erstmalig der Schritt zur billigen Massenproduktion getan wurde, auf die sich das Schwergewicht der chemischen Industrie immer mehr verlagert. Dabei kam zu der chemischen Kunst, wie sie schon bei den Farbstoffen geübt worden war, als neue Aufgabe die einheitliche Planung und Organisation großer Werkskomplexe. Kaum, daß die erste in ihrem Charakter so völlig neuartige Anlage in Ludwigshafen (Abb. 1) während der Jahre 1913 bis 1915 durch laufende Verbesserungen in ihrer Kapazität von jährlich 10000 auf 30000 t N erhöht worden war, wurde schon 1917 in Leuna eine viermal so große Anlage erstellt, und zwar von Grund auf in nur elf Monaten.

Schon vor vierzig Jahren war dieses in vielen Stufen von der Gaserzeugung über die Gasreinigung, die Konvertierung, die Kompression, die Synthese mit dem Kreislauf und der Abscheidung kontinuierlich und ohne nennenswerte Zwischenspeicherung arbeitende Verfahren teilweise automatisiert. Praktisch alle Meß- und Regelapparate, wie Hochdruckringwaage, Gasdichteschreiber, Schnellschlußschieber, Rohrbruchventile usw., die heute in der ganzen Welt im Gebrauch sind, wurden bereits in diesen ersten Jahren erfunden. Einige Jahre später kamen noch Sauerstoffdetektor und Ultrarotschreiber hinzu. Ebenso wurde das ganze System der Betriebskontrolle sowie der exakten Betriebsabrechnung und Statistik aufgebaut, die für die Wirtschaftlichkeit entscheidenden Faktoren herausgeschält, kurz mit der heute allgemein üblichen Konsequenz an der Rationalisierung gearbeitet. Auf dem gleichen Werksgelände wird heute eine zehnmal so große Menge an Ammoniak produziert.

Auch bezüglich des richtigen Flusses der Stoffe und der Energien war schon die erste Anlage vorbildlich. Die großzügige Planung der Kanalisation und der ebenfalls unterirdischen Energiezuführung, derentwegen Gebäude und schwere Maschinen hoch gelegt und die Straßen aufgeschüttet wurden, ist später bei der Neuanlage zahlreicher großer Werke beibehalten worden.

Abb. 1. Das erste Ammoniakwerk der BASF in Ludwigshafen am Rhein

Rationalisierung in Apparatebau und Reaktionsführung

Die bekannte Standardapparatur der Ammoniaksynthese (Abb. 2, links) mit dem Röhrenbündelreaktor, dem Wärmeaustauscher und der Gasrückführung, wie sie durch die Erfordernisse der Reaktion, nämlich den hohen Druck, die hohe Temperatur, die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes, die hohe Reaktionswärme und den unvollständigen Umsatz bedingt ist, wurde bis heute immer wieder modifiziert.

In der Anfangszeit war es ein entscheidender Fortschritt, die heißen Verbindungsleitungen zwischen Regenerator und Reaktor, die wegen der Versprödung des Stahles unsicher waren, zu vermeiden, indem der Regenerator ins Innere des zylindrischen Reaktionsgefäßes verlegt wurde. Heute wird diskutiert, ob die inzwischen in der Festigkeit verbesserten Hochdruckstähle erlauben, den Regenerator wieder nach außen zu verlegen, um beide Teile spezifischer und damit rationeller zu gestalten; allerdings sprechen wesentliche Vorteile für den Innenregenerator.

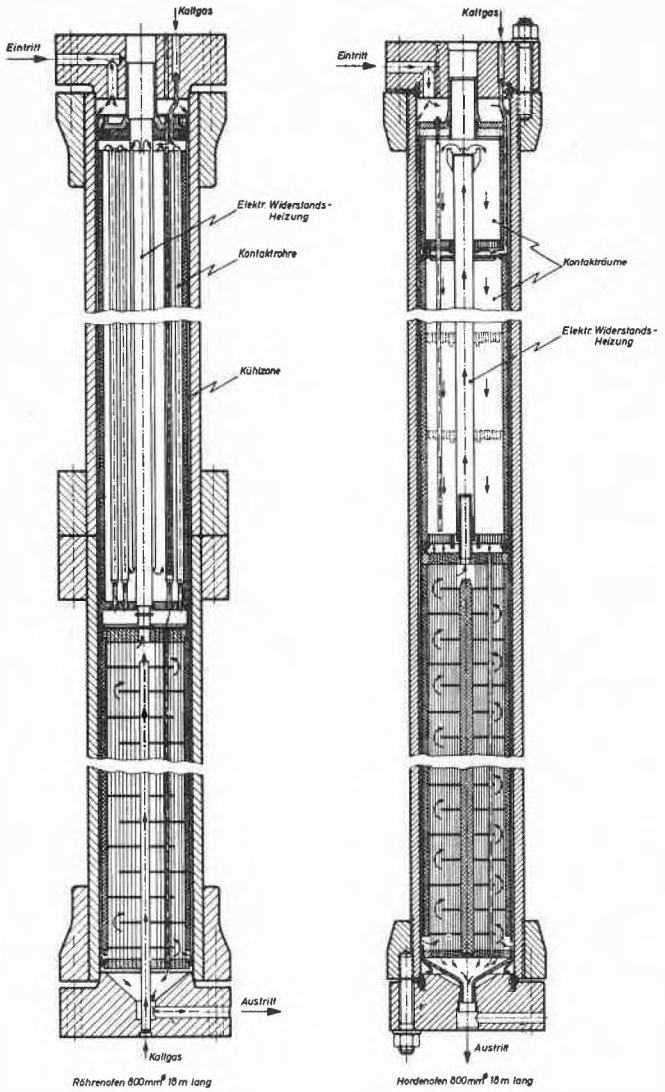


Abb. 2. Die Konstruktion von Röhrenbündel- und Hordenofen

In der gleichen Richtung lag es, den Röhrenbündelreaktor mit seiner komplizierten Konstruktion und dem umständlichen Einfüllen des Katalysators durch einen einfachen Hordenofen zu ersetzen (Abb. 2, rechts). Die chemisch-technologische Aufgabe lief, wie später bei vielen anderen exothermen Gasreaktionen, darauf hinaus, eine optimale Abstimmung zu finden zwischen einerseits der bei hoher Temperatur größeren Reaktionsgeschwindigkeit, die eine gute Ausnützung des teuren Reaktionsraumes ermöglichte, und andererseits der bei niedrigerer Temperatur höheren Gleichgewichtskonzentration des Produktes, durch welche die Umpumpung und die Abscheidung erleichtert, d.h. auch die übrigen Apparate verbilligt wurden. Die konsequenteste Lösung, die allerdings erst fünfundzwanzig Jahre nach der ersten Konzeption gefunden wurde (BASF, 1938), war, die Reaktionswärme soweit als möglich überhaupt nicht mehr durch die Wand des Reaktors gegen das eintretende Synthesegas auszutauschen (Abb. 3), sondern sie durch direktes Einblasen von kaltem Synthesegas in verschiedenen Höhen der Katalysatorschicht praktisch ohne jeden Apparateaufwand zu beseitigen (Abb. 3, unten).

Im linken Diagramm der Abb. 4 ist dargestellt, wie das eintretende Frischgas in der ersten Stufe über den weiten Temperaturbereich von 425 bis 540 °C mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit (r/k = 1,5 ... 2,5) umgesetzt und kurz nach Überschreitung des Maximums wieder abgekühlt wird, um einmal, mit Rücksicht auf die Lebensdauer des Katalysators, eine bestimmte Temperatur nicht zu überschreiten und weiter, um nicht in den jenseits des Maximums liegenden Bereich zu geraten, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Annäherung an das Gleichgewicht wieder stärker abfällt. Wie sehr man durch diese verfeinerte Technik dem theoretischen Optimum der Reaktionsführung nahekommt, über die ganze Länge der Kontaktschicht mit ihren verschiedenen Temperaturen die jeweils höchstmögliche Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen, zeigt im linken Diagramm der Abb. 4 die Lage der stark ausgezogenen Linien der effektiven Werte im Vergleich zu der gestrichelten Kurve der Optimalwerte. Bei Abführung der Reaktionswärme durch Heißwasserumlaufkühlung, die ebenfalls in Deutschland zuerst erprobt wurde (BASF, 1938), ergibt sich ein ähnliches Bild mit der gleichen Gesamtausbeute, doch ist die Apparatur komplizierter.

Wie nun die verschiedenen Einzelfaktoren in Konstruktion und Betriebsführung schließlich zum wirtschaftlichen Optimum abgeglichen werden, ist in den Stammwerken seit langem auch rechnerisch erfaßt, und zwar nach ähnlichen Methoden, wie sie das moderne Chemical Engineering heute allgemein zugänglich gemacht hat.

Die früheren Kohlehydrierwerke sind nach dem Kriege zum Teil auf Ammoniak umgestellt worden. Da bei

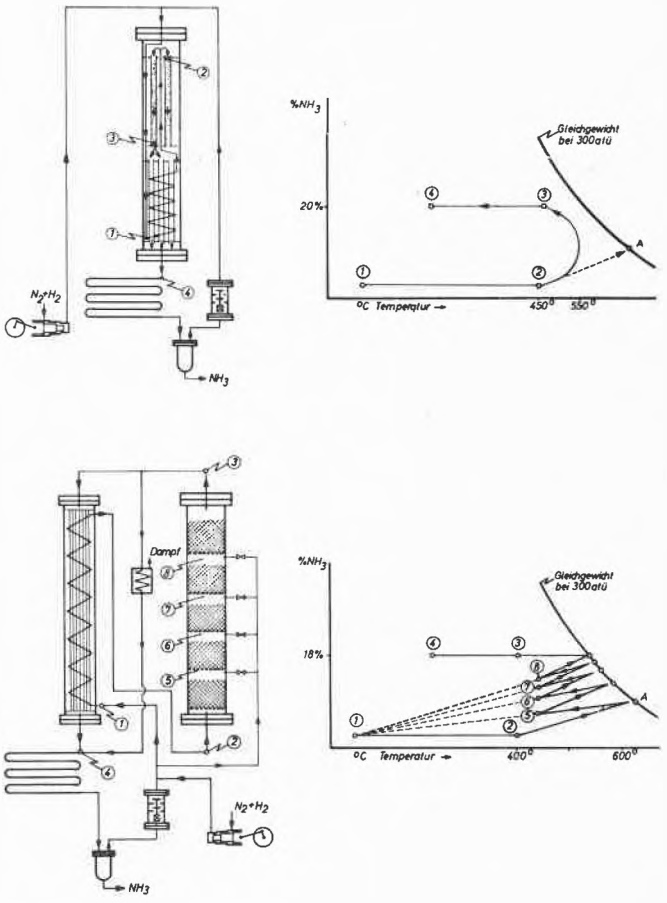


Abb. 3. Temperatur- und Konzentrationsverlauf im Ammoniak-Röhrenbündel- und Hordenofen

Kaltgaseinblasung nur noch ein Teil des Frischgases im Regenerator aufgeheizt zu werden braucht, wird oft ein Teil des austretenden heißen Reaktionsgemisches zur Dampferzeugung abgezweigt (Abb. 3, unten).

Worauf es dem Autor bei dieser skizzenhaften Darstellung ankommt, ist, an diesem für die ganze moderne Chemie typischen Beispiel der Ammoniaksynthese die Richtigkeit der Einstellung zu beweisen, mit Rationalisierungsmaßnahmen niemals aufzuhören; deren Erfolg ist so sicher, daß man ihn bei industriellen Projekten geradezu als positiven Gesichtspunkt dem in der Zukunftsentwicklung liegenden Risiko der Veraltung chemischer Verfahren gegenüberstellen könnte.

III. Die Kohlehydrierung, ein Beispiel für extreme Reaktionsbedingungen

Die Weiterentwicklung der Hochdrucktechnik vollzog sich in zwei Richtungen: Mit der Methanol- und Isobutylalkoholsynthese wurde das Gebiet der selektiven Katalyse reiner organischer Verbindungen eröffnet. Bei der spaltenden Kohlehydrierung dagegen lag das Schwergewicht der Aufgabe darin, die extremen Anforderungen an die Apparatur zu erfüllen.

Obwohl sich die Kohlehydrierung zunächst nicht als wirtschaftlich erwies, weil Ende der zwanziger Jahre die Konkurrenz des Erdölbenzins infolge der Fortschritte in der Erdölauffindung und in der Krackung zu stark wurde, bleibt sie doch sehr bedeutsam. Einmal war sie mit einer Gesamtkapazität der zehn Werke von jährlich 3,5 Millionen Tonnen Treibstoff und der Kapazität des größten Einzelwerkes von 1,0 Millionen Tonnen eine der größten Synthesen überhaupt. In Mitteldeutschland ist die Hydrierung von Braunkohle nach wie vor in Betrieb. In Westdeutschland werden heute wieder rund 1 Million Tonnen Krackrückstände durch Hydrierung verarbeitet. In Zukunft wird sie in der Welt für die Verarbeitung von Schieferöl und Schwelteer noch einmal sehr notwendig werden.

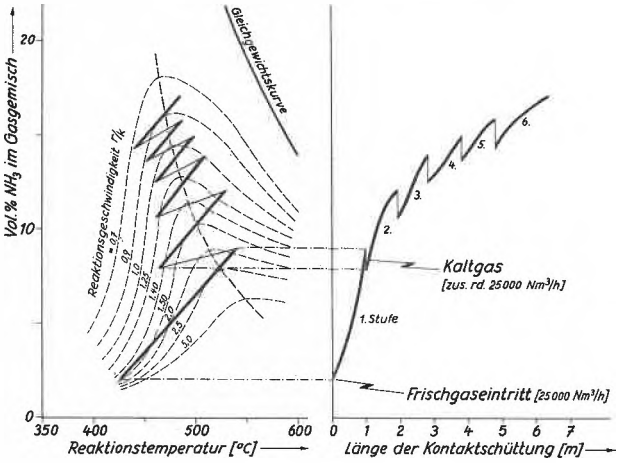


Abb. 4. Die Annäherung der Raum-Zeit-Ausbeute der Ammoniaksynthese an das theoretische Optimum (Eisen-Schmelzkontakt, Kontaktschicht 690 mm Durchmesser, 300 atü, 120 t N/Tag)

Zum anderen würde bei der Kohlehydrierung für eine Vielzahl kompliziertester Probleme, wie Beherrschung des gegenläufigen Reaktionsgeschehens, extreme Anforderungen an Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit des Stahles, umfangreiche Aufarbeitung und schwierige Wirtschaftlichkeit, eine so wohl abgewogene Lösung gefunden, daß diese als Beispiel höchster technischer Perfektion angesehen werden muß. Die Erfahrung, daß man selbst bei einem billigen Massenprodukt mit Herstellungskosten von damals RM 0,20/kg (Preisbasis 1935) vor extremen Bedingungen nicht zurückzuschrecken braucht, wird immer eine Ermutigung für den Techniker sein.

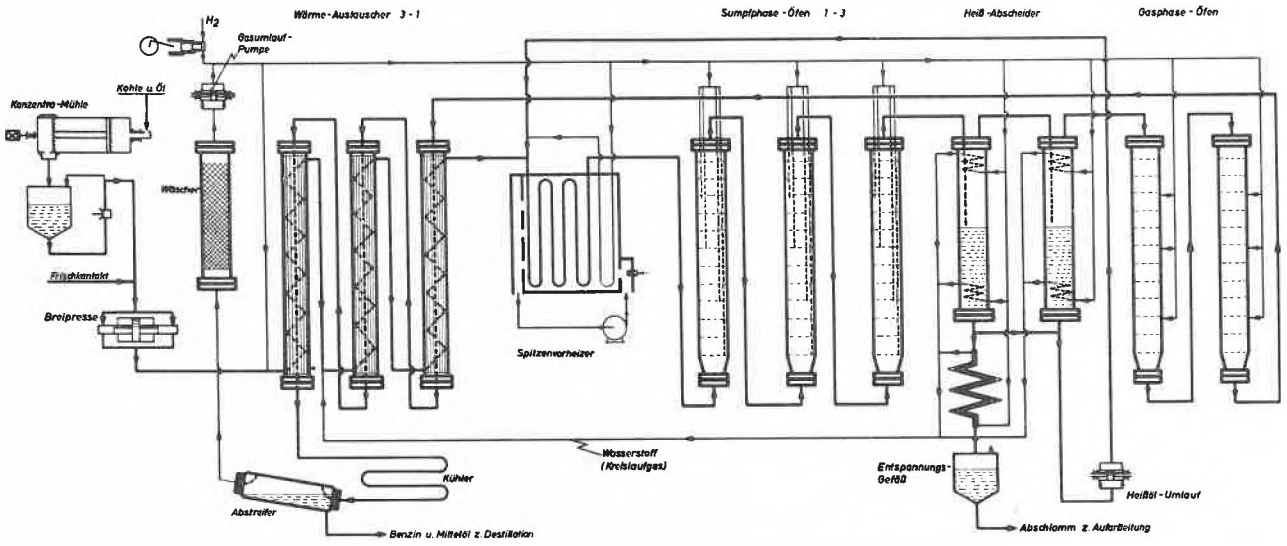


Abb. 5. Apparateschema der Kohlehydrierung

Für beide Stufen des Verfahrens (Abb. 5 und 6), die Spaltung zu vorwiegend Mittelöl (Sdp. 200 bis 325 °C) in der Sumpfphase mit suspendiertem Katalysator meist bei 300 atü für Braunkohle und 700 atü für Steinkohle wie die nachfolgende Spaltung dieses Mittelöls zu Benzin in der Gasphase mit

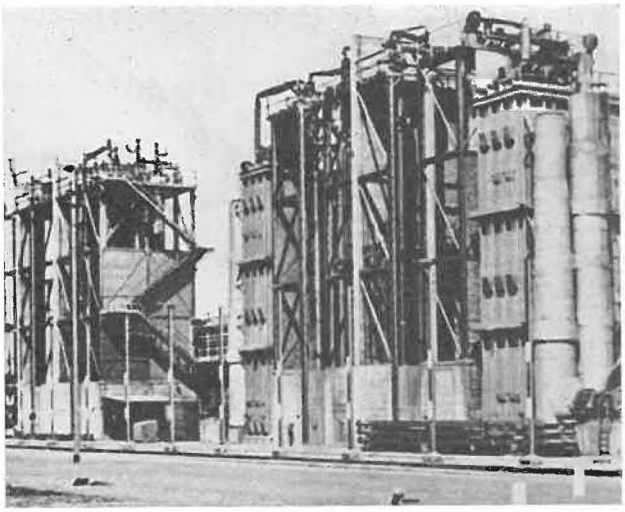


Abb. 6. Sumpfphase-Doppelkammer der Kohlehydrierung

fest angeordnetem Katalysator meist bei 300 atü, sind die gleichen Reaktionsfaktoren wirksam. Bei niedriger Reaktionstemperatur (400 bis 430 °C) liegt das Hydrierungs-Dehydrierungs-Gleichgewicht zugunsten der Wasserstoffanlagerung, aber die Geschwindigkeit der C–C-Spaltung ist zu niedrig. Durch Temperatursteigerung (470 bis 490 °C) wird zwar die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, aber gleichzeitig auch die Dehydrierung zu ungesättigten Verbindungen begünstigt, so daß diese ihrerseits leicht zu hochmolekularen Asphalten und unter weiterer Dehydrierung sogar bis zu Koks polymerisieren, und dies um so mehr, je höher ihr Molekulargewicht ist. Lediglich die stark exotherme Methanbildung wird hierbei nicht gehemmt, so daß sich bei einer etwa durch Störung verursachten Überschreitung der optimalen Reaktionstemperatur die Wärmeentwicklung bis zu gefährlich hohen Temperaturen von etwa 800 °C steigern kann.

In der Sumpfphase mußte daher die Temperatur innerhalb von 10 °C genau eingehalten und zur Erzielung einer optimalen Ölausbeute sehr sorgfältig gegen den anderen Hauptreaktionsfaktor, die Verweilzeit, abgestimmt werden. Durch vier hintereinandergeschaltete Reaktoren von je 18 m Höhe und 1,2 m Durchmesser mit zusammen 52 m³ Reaktionsvolumen wurden stündlich 33 t Braunkohle (asche- und wasserfrei) in Form von 72 t Kohlebrei zusammen mit der riesigen Menge von rund 80 000 Nm³/h Wasserstoff (entsprechend rund 1000 m³/h unter Betriebsbedingungen) von unten her durchgepumpt.

Da nun einerseits die Rückvermischung in jedem der Reaktionszylinder trotz deren Schlankheit sehr stark war, nämlich ähnlich der in einem ideal durchmischten Rührkessel, verteilte sich die enorme Reaktionswärme von etwa 15 Millionen kcal/h auf den ganzen Reaktionsinhalt und konnte so durch Einblasen von kaltem Wasserstoff, insgesamt nochmals etwa 80 000 Nm³/h, sicher abgeführt werden. Die Wärmebelastung des ersten Reaktors, in welchem allein 6 Millionen kcal/h entstanden, die zu etwa zwei Dritteln durch rund 25 000 Nm³/h Kaltgas und zu einem Drittel durch die Selbstaufheizung des Breis um etwa 30 °C sowie durch Wasser- und Ölverdampfung aufgenommen wurden, lag mit nahe an 500 000 kcal/m³ h schon in der Größenordnung der Brennkammer eines normalen Industrie-Gasbrenners. Andererseits war die Unterbindung der Rückvermischung durch Unterteilung des gesamten Reaktionsraumes in vier hintereinandergeschaltete Reaktoren ausreichend, um eine einigermaßen gleichmäßige Verweilzeit des Kohlebreis und damit eine gleichmäßige Aufspaltung zu vorwiegend Mittelöl bei geringer Gasbildung zu gewährleisten (17 t/h Benzin + Mittelöl).

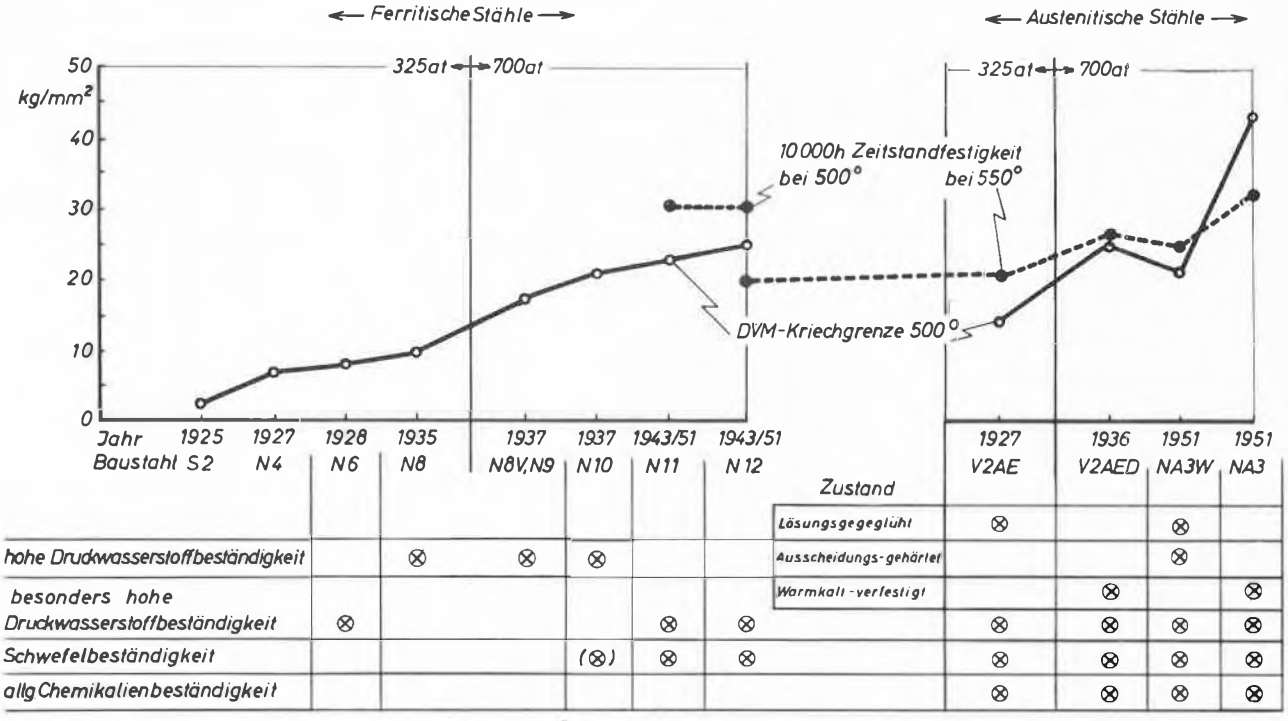


Abb. 7. Die zeitliche Entwicklung der Hochdruckbaustähle

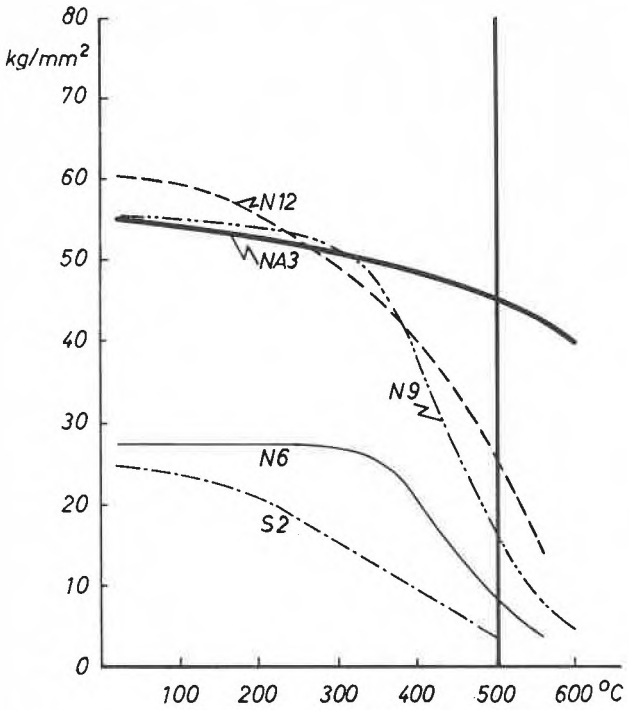


Abb. 8. Steigerung der Warmfestigkeit der wichtigsten Hochdruckbaustähle

Die Durchführung dieser Reaktion setzte eine bis dahin unerreichte Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit des Stahles voraus, insbesondere bei der Steinkohlehydrierung in der Sumpfphase, für die der Druck von 325 auf 700 atü gesteigert wurde. Die Abb. 7 und 8 zeigen die großen Qualitätsverbesserungen, die man insbesondere in der Warmfestigkeit der Stähle bei 500 °C erreicht hat. Schon der erste Schritt vom S2- zum N6-Stahl (Abb. 8) im Jahre 1928 wurde damals als geradezu umwälzend für die Konstruktion von Hochdruckapparaten angesehen. Noch nach dem Zweiten Weltkriege wurde für die Hydrierung der stark schwefelhaltigen Ölrückstände aus dem bekannten V2A-Stahl (18% Cr, 8% Ni) der Stahl NA3 (Abb. 8) entwickelt, der außer der hohen Schwefelfestigkeit eine sehr große Warmfestigkeit und Dauerstandfestigkeit aufwies. Diese Eigenschaften waren für die am stärksten beanspruchten Vorheizer erforderlich, in denen der Kohlebrei zusammen mit Wasserstoff auf 470 °C vorgeheizt wurde. Als Heizmedium diente Flammgas, das, um mit Rücksicht auf die Festigkeit des Stahles mit einer möglichst geringen Temperaturdifferenz gegenüber dem Brei (etwa 130 °C) auszukommen, mittels eines Gebläses mit der hohen Geschwindigkeit von 8 bis 20 m/s im Kreislauf umgewälzt wurde. Dadurch, daß man die Aufheizung um die letzten 30 °C durch die Reaktionswärme im ersten Reaktor bewirkte, konnte der Vorheizer von den höchsten Temperaturen entlastet werden.

Von den vielen sonstigen Verbesserungen der Apparatur sei nur erwähnt, daß die auf Grund jahrzehntelanger Erfahrung gewohnte Herstellung der großen starkwandigen Reaktionszylinder in Schmiedepressen durch einfaches Aufwickeln eines elektrisch erhitzten profilierten Stahlbandes von 80 × 8 mm² Querschnitt auf ein dünnwandiges Kernrohr unter gleichzeitiger Vergütung durch Abschrecken ersetzt wurde (Abb. 9). Dadurch wurden nicht nur die schweren Schmiedeanlagen überflüssig, sondern auch alle jene großen Schwierigkeiten mit dem Werkstoff, angefangen von der Erschmelzung des Stahles bis zur letzten Wärmebehandlung, umgangen. Es sind Apparate mit lichten Weiten bis zu 1500 mm ausgeführt; ihre Länge ist nur noch durch die Länge der Drehbank begrenzt. Dank der entstehenden Schrumpfspannung sind geringere Wandstärken als beim Schmieden zulässig. Der Verschnitt beträgt nur noch 5% gegenüber 50 bis 60% beim Schmieden.

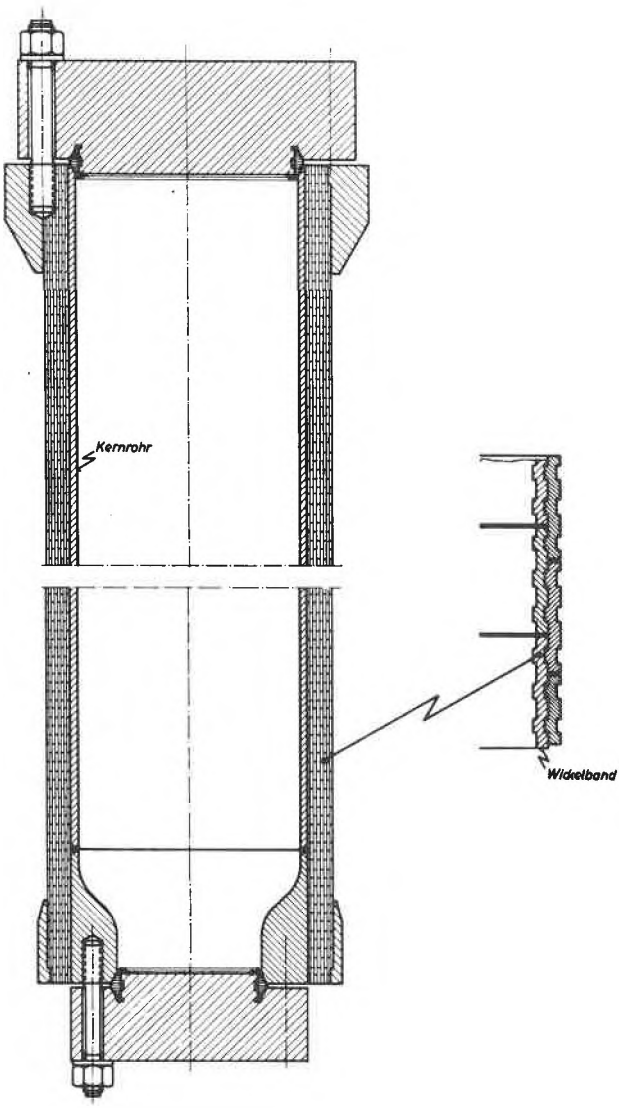


Abb. 9. Gewickelter Hochdruckzylinder

In der Herstellung der schwefelfesten Katalysatoren für die Gasphasehydrierung wurde durch Aufbringung relativ kleiner Mengen der aktiven Substanz (wie Wolframsulfid) auf hochaktive Aluminiumsilikat- bzw. -oxydträger eine wesentliche Verbilligung erzielt, ohne daß die lange Lebensdauer von über einem Jahr herabgesetzt wurde. Auch das Prinzip, bei Spaltprozessen eine mehrfache Menge des Katalysators, verglichen mit dem Durchsatz, anzuwenden, das beim katalytischen Kracken so große Bedeutung gewonnen hat, wurde im Zusammenhang mit der Gasphasehydrierung erstmalig erkannt.

Eine große Bedeutung hat die katalytische Druckhydrierung in den letzten Jahren für die hydrierende Raffination des Rohbenzols gewonnen, welche die Raffination mit Schwefelsäure fast völlig verdrängt hat; auch bei der Entschwefelung von Gasöl führt sie sich ein. Daß dieses schon Anfang der zwanziger Jahre von BERGIUS in praktisch der gleichen Weise durchgeführte Verfahren so spät angewandt wurde, ist ein bezeichnendes Beispiel, wie schwer sich oft wirklich neuartige Ideen selbst in der sonst so sachlich denkenden Industrie durchsetzen.

Die neueste Entwicklung der Kohle- und Ölhydrierung setzt bei den sehr hohen spezifischen Anlagekosten ein und sucht die geringe Raum-Zeit-Ausbeute von etwa 0,3 kg Mittelöl bzw. 0,4 bis 0,7 kg Benzin je Liter Hochdruckraum und Stunde zu verbessern, indem gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung und die Wärmeabführung durch Kaltgas usw. gesteigert werden, d.h. insgesamt unter noch kühneren Bedingungen gearbeitet wird als bisher, ein Prinzip, das sich auch bei anderen Reaktionen einführt.

Mit zunehmender Erschwerung der Erdölförderung wird die katalytische Druckhydrierung durch Fortschritte dieser Art zweifellos wieder größere Bedeutung gewinnen.

IV. Die weite Ausdehnung der selektiven Katalyse

Für die Weiterentwicklung der Katalyse in Richtung einer strengen Selektivität für die Synthese reiner Stoffe ist wohl die Herstellung des synthetischen Kautschuks das prägnanteste Beispiel. Sie wurde schon im Ersten Weltkriege als große Aufgabe konzipiert und ist eine charakteristische deutsche Leistung, insbesondere auch insofern, als hier die Erfahrungen aus allen großen deutschen Chemiewerken zusammenflossen.

Bezeichnend ist schon die Wahl der Rohstoffbasis. Ursprünglich, in den zwanziger Jahren, war man, wie es heute wieder als grundsätzlich richtig erkannt ist, von Kohlenwasserstoffen ausgegangen und hatte Cyclohexan aus dem reichlich verfügbaren Benzol hergestellt und zu Butadien gespalten; aber das Benzol mußte später für die Rüstung als Treibstoff reserviert bleiben. Der dann eingeschlagene Weg vom Acetylen über Acetaldehyd, der schon in Zusammenhang mit der Essigsäurechemie weitgehend vorbereitet war (Farbwerke Hoechst, Knapsack), war energetisch sehr teuer. Daher wurde Ende der dreißiger Jahre, bei dem Reppe-Verfahren über 1,4-Butindiol die Hälfte des Acetylens durch den energetisch billigeren Formaldehyd ersetzt (BASF). Heute greift man auf die in Amerika entwickelte Dehydrierung von Erdölbutan zu Butadien zurück (Chemische Werke Hüls).

Von den vielen beim Kautschuk interessierenden Entwicklungen, die sich von der Acetylenerzeugung bis zur Emulsionspolymerisation erstrecken, ist für die Zukunft der synthetischen Chemie besonders die obengenannte Vervollkommnung der heterogenen Katalyse von Bedeutung. Wenn bei den fünf katalytischen Stufen des Reppe-Verfahrens eine Ausbeute von durchschnittlich 92% in jeder Stufe erreicht wird, so beträgt die Gesamtausbeute doch nur 66% der Theorie. Welcher Art die Kompromisse waren, die man der Ausbeute wegen bei fast jeder Stufe eingehen mußte, soll hier nur am Beispiel der Butindiolreaktion nach der Gleichung

$$C_2H_2 + 2CH_2O = HOH_2C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH + 24\ kcal$$

in den Hauptzügen geschildert werden.

In einem Festbettreaktor von 18 m Höhe und 1,5 m Durchmesser wurde die herabrieselnde Formaldehydlösung im Gleichstrom mit dem Acetylengas umgesetzt, das, im Kreislauf geführt, durch Selbstaufheizung und durch Verdampfung von Wasser zugleich zur Abführung der Reaktionswärme diente (Abb. 10).

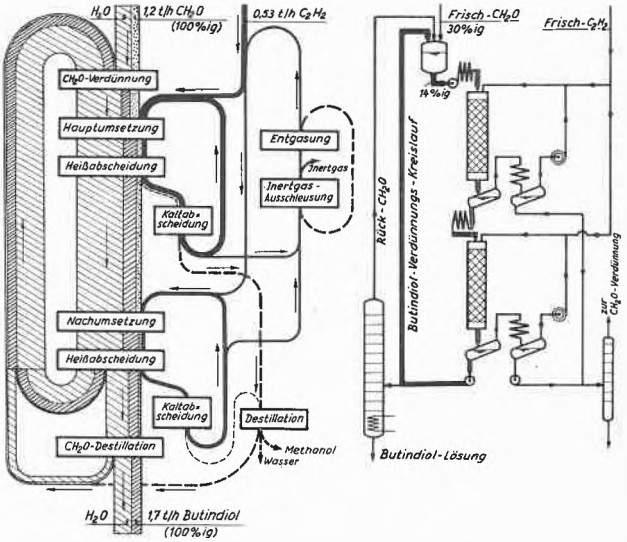


Abb. 10. Materialfluß und Apparateschema der Butindiolsynthese

Abgesehen von der Explosionsempfindlichkeit des Katalysators Kupferacetylid, die durch Aufbringung auf Kieselgel gemildert wurde, sowie dem exothermen Acetylenzerfall, der bei nur 6 atü Betriebsdruck wegen der Explosionsgefährlichkeit eine 100-atü-Apparatur erforderte, lagen wesentliche Schwierigkeiten in der Reaktionskinetik: Um die Reaktionswärme, deren Abführung durch das Kreisgas begrenzt ist, nicht zu sehr ansteigen zu lassen, mußte der Umsatz durch Verdünnen der üblichen 30 prozentigen Formaldehydlösung mit etwa der gleichen Menge rückgeführtem Endprodukt im ersten Ofen auf 60% der Theorie, das ist auf 6% Restformaldehyd, herabgesetzt werden. Die Umsetzung wurde daher in einem zweiten Ofen fortgeführt, aber wiederum nicht restlos, weil stets ein Überschuß von Formaldehyd erforderlich war, um die Bildung von Propargylalkohol nach der Gleichung

$$C_2H_2 + CH_2O = HC{\equiv}C{-}CH_2OH$$

zu unterbinden. Der gesamte Formaldehydumsatz in zwei hintereinandergeschalteten Öfen betrug wenig über 80%; der Rest wurde abdestilliert und zurückgeführt (Abb. 10).

Die sichere Beherrschung großer Acetylenmengen unter Druck verdient als eine besondere Leistung hervorgehoben zu werden.

Erstaunlich ist an diesem Rieselverfahren indessen, daß man eine sehr geringe Raum-Zeit-Ausbeute in Kauf nahm, die mit rund 0,05 kg/l,h nur etwa 1/20 der bei der Ammoniak- und Methanolsynthese gewohnten betrug. Beim Butindiol sprach für das Rieselverfahren wohl sehr stark die Explosionsgefährlichkeit des Kupferacetylids, bei der nachfolgenden Hydrierung zu Butandiol (bei 100 °C und 300 atü) dagegen mehr der Umstand, daß die ganze Apparatur aus genormten Teilen in einfacher Weise zusammengestellt werden konnte.

Grundsätzlich und im Vergleich zu anderen Ausführungsmöglichkeiten betrachtet, liegt der Vorteil des Rieselverfahrens erstens in der leichten Abführung der Reaktionswärme durch den Gaskreislauf (bei der die Begrenzung durch den Strömungswiderstand des hohen Katalysatorbettes meist noch tragbar ist), zweitens in dem sauberen Abfließen der Lösung vom Katalysator und drittens in der hohen Kontaktkonzentration. Diese wäre, zumal bei der langen Lebensdauer des Katalysators, schon vom Prinzip her für einen schnellen Umsatz außerordentlich günstig. Daß letzterer trotzdem nicht vollständig wird, liegt, ebenfalls vom Prinzip her, daran, daß die Verweilzeit der einzelnen Anteile der herabrieselnden Flüssigkeit außerordentlich unterschiedlich ist, weil der trotz aller Vorsichtsmaßnahmen in Bächen

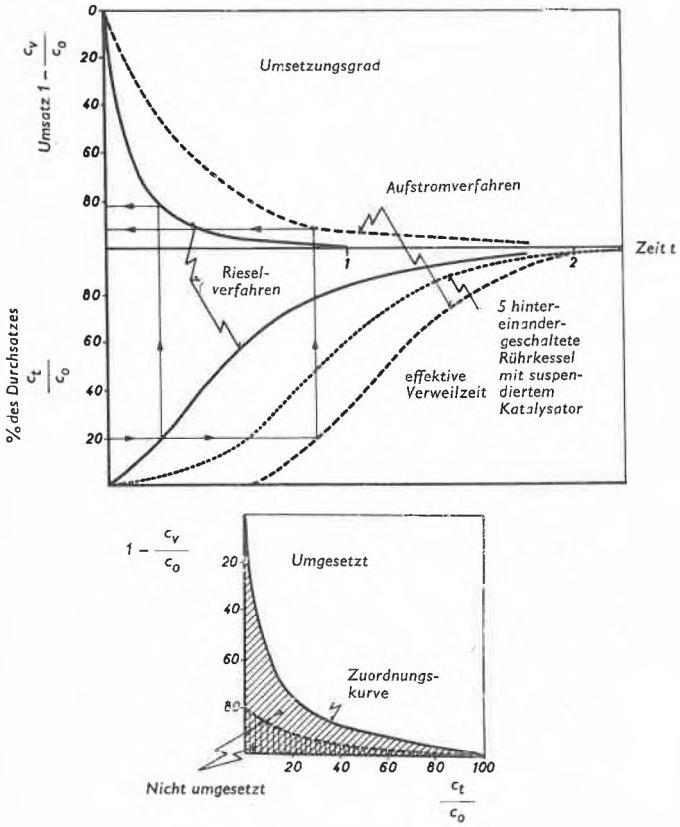


Abb. 11. Der verschiedene Umsetzungsgrad in typischen Gemischtphasereaktoren

vorauseilende Anteil des Durchsatzes zu groß ist bzw. zu kurz verweilt, als daß er bis zu einem im Gesamtdurchsatz nicht mehr störenden Grad umgesetzt werden könnte.

Dieses Problem des Umsatzes bei kontinuierlichen Verfahren ist von genereller Bedeutung, besonders wenn das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial nicht vom Produkt abgetrennt und rückgeführt werden kann, wie z. B. bei der Hydrierung der Glucose zu Sorbit. In Abb. 11 ist dieses Problem mittels der sogenannten Zuordnungsmethode der Reaktorberechnung dargestellt.

Der durch die entsprechende Verweilzeitkurve angegebene Prozentanteil des Durchsatzes (oberes Diagramm, unterer Teil, ausgezogene Kurve), der nicht länger verweilt als die Zeit *t* (Abszisse), wird dem Umsetzungsgrad zugeordnet, der seinerseits in diskontinuierlichen Versuchen bestimmt wird (oberes Diagramm, oberer Teil, ausgezogene Kurve); die graphische Integration beider Werte (unteres Diagramm) ergibt den im Reaktor erreichten Umsetzungsgrad als Fläche über der Zuordnungskurve (obere Kurve) zu 84 % der Theorie. Ein vollständigerer Umsatz, nämlich 95 % der Theorie, ist (wie in Abb. 11 durch die entsprechend gestrichelten Kurven dargestellt) durch eine gleichmäßigere Verweilzeit zu erreichen, indem man die Flüssigkeit von unten her durch die Kontaktschicht aufströmen und von dem Reaktionsgas durchperlen läßt. Wenn aber dabei die Auflösungsgeschwindigkeit des Gases zum geschwindigkeitsbestimmenden Faktor und dadurch der Umsatz zu stark vermindert wird, bleibt als Ausweg nur, mit suspendiertem Kontakt in einer Apparatur vom Prinzip der Rührkesselkaskade zu arbeiten (Abb. 11, oberes Diagramm, punktierte Linie), in der sowohl das Vorauseilen der Flüssigkeit genügend hintangehalten als auch das Reaktionsgas durch mechanische Dispergierung schnell genug aufgelöst wird. Die Kontaktabscheidung durch Magnetabscheider oder Hydrozyklon hat letzteres Verfahren so erleichtert, daß man es in geeigneten Fällen vorgezogen hat. Wo aber die zentralen Hilfseinrichtungen, wie Umlaufpumpen, elektrische Spitzenvorheizer zur Kontaktreduktion usw., für das Rieselverfahren bereits installiert waren und weitere Aggregate leicht angebaut werden konnten, hat man dies getan.

Ihre höchste Vervollkommnung hat die selektive Katalyse in der bekannten Reppe-Chemie gefunden. Die oben geschilderte Butindiolsynthese wird, nachdem die Bunafabrikation auf diesem Wege eingestellt ist, zur Herstellung anderer Produkte, wie Hexamethylendiamin für Nylon 66, benutzt. Auch die aufsehenerregende Synthese des Cyclooctatetraens, die Umsetzung der Olefine mit Kohlenoxyd und Wasser zu Alkoholen, wie Butanol, oder Carbonsäuren, wie Propionsäure, Acrylsäure und andere mehr, wurden in analoger Weise durchgeführt, das Schwergewicht lag hierbei in der Auffindung der spezifischen Katalysatoren, wie z. B. des Triphenylphosphin-Nickelcarbonyls. Mit dieser Art von Reaktionen ist abermals ein grundsätzlich neues und aussichtsreiches Gebiet erschlossen worden.

Es ist im Rahmen dieser Arbeit unmöglich, alle die grundlegenden Erfahrungen in der Herstellung von Katalysatoren zu behandeln mit ihren vielfältigen Einzelproblemen der Aktivatoren und Inhibitoren, der Trägersubstanzen und der Entwicklung zu hoher Dauerleistung.

Schluß folgt

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Eine neue Methode für die Messung der Dichte von Flüssigkeiten*

Die Dichte (bis zur 5. Dezimale praktisch identisch mit Wichte, spezifischem Gewicht, Dichtezahl und Wichtezahl) ist eine wesentliche Eigenschaft der Flüssigkeiten, so daß ihre Messung häufig zur Untersuchung und Kontrolle von Lösungen und Flüssigkeitsgemischen verwendet wird. Für solche Messungen wurden bisher in der Hauptsache folgende Methoden benutzt:

1. *Pyknometer* (Dichtefläschchen). Ein Glasgefäß mit engem Hals und Strichmarke wird einmal leer, einmal mit Wasser gefüllt und einmal mit der Untersuchungsflüssigkeit gefüllt gewogen, und aus diesen drei Wägungen wird unter Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdruckes die Dichte berechnet. Dieses Verfahren ist sehr genau, aber sehr umständlich und zeitraubend.

2. *Hydrostatische Waage* (Mohr-Westphalsche Waage). Ein an einem Waagebalken hängender Glaskörper wird einmal in Luft und einmal in die Flüssigkeit ganz eintauchend gewogen. Diese Methode ist einfacher als das Pyknometerverfahren, aber auch hierbei müssen Temperatur und Luftdruck durch entsprechende Korrekturen berücksichtigt werden.

3. *Aräometer* (Senkwaage, Spindel, Densimeter). Ein länglicher, unten beschwerter Glaskörper schwimmt frei in der Flüssigkeit und taucht desto tiefer in sie ein, je kleiner ihre Dichte ist. Auf einer Skala des aus der Flüssigkeit herausragenden Aräometerhalses kann in der Höhe der Eintauchtiefe die Dichte abgelesen werden. Die Temperatur der Flüssigkeit muß genau eingestellt oder durch eine Korrektur berücksichtigt werden. Meßungenauigkeiten entstehen bei diesen weitverbreiteten Geräten durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Bei kleinen Ausführungen ist die Messung sehr ungenau, bei großen Ausführungen werden große Flüssigkeitsmengen benötigt.

4. *Schwebemethode.* Man tropft die Untersuchungsflüssigkeit in eine andere, mit ihr nicht mischbare Flüssigkeit bekannter Dichte. Wenn die Tropfen nicht sinken oder steigen, sondern schweben, ist die unbekannte Dichte gleich der bekannten. Dieses Verfahren ist nur bei manchen Flüssigkeiten verwendbar und wegen schneller Verschmutzung der Standardflüssigkeit sehr umständlich.

5. *Flüssigkeitssäulenmethode* (Prinzip der kommunizierenden Röhren). In zwei Glasröhren, die in je eine Wanne mit Flüssigkeit tauchen, werden mit gleichem Unterdruck zwei Flüssigkeitssäulen hochgesaugt. Die eine Wanne ist mit der Untersuchungsflüssigkeit, die andere Wanne mit einer Flüssigkeit bekannter Dichte gefüllt. Die Steighöhen der beiden Flüssigkeiten verhalten sich umgekehrt wie ihre Dichten. Bei großen Steighöhen ist diese Methode sehr genau. Fehler entstehen durch die Kapillarkräfte in den Steigrohren.

Zu diesen Methoden kommt ein vom Verfasser entwickeltes Verfahren, das seit einigen Jahren vor allem in der pharmazeutischen Industrie, in Apotheken und in Krankenhäusern viel benutzt wird [1, 2, 3]. Im Prinzip wird die zuletzt angeführte Flüssigkeitssäulenmethode angewandt, jedoch werden durch die Art des Gerätes und Verfahrens die durch die Kapillarkräfte auftretenden Fehler vermieden.

Die Abbildung zeigt das Meßgerät.

Dieses besteht aus miteinander verschmolzenen Glasrohren und ist auf ein an die Wand zu hängendes Holzbrett von etwa 80 cm Länge und 13 cm Breite aufgeschraubt. *A* ist eine unten offene, mehrmals rechtwinklig abgebogene Kapillare von mehreren mm Innendurchmesser. *B* ist eine Sicherheitserweiterung gegen zu hohes Aufsaugen. *C* ist ein Gummistopfen. In dem rechten mit ungleichen Schenkeln versehenen U-förmigen Rohr *D* befindet sich eine ölige Spezialflüssigkeit bekannter Dichte, die nicht verdunstet, zeitlich unveränderlich ist und den Apparaten mitgegeben wird. *E* ist ein Korkstopfen mit seitlicher Öffnung und einem Metallstab zur Berücksichtigung von Oberflächeneigenschaften. An dem kurzen Stutzen *F* hängt mittels eines Gummischlauches *G* eine kleine Kolbenpumpe *H* (eine Art Injektionsspritze). Bei *J* ist auf dem Glasrohr eine Marke angebracht. *K* ist ein Quetschhahn und *L* eine Skala. Auf einem kleinen Querbrett *M* steht ein Becherglas *N* mit der Untersuchungsflüssigkeit. Die Füllung im rechten U-Rohr ist so, daß die Spezialflüssigkeit bei flüssigkeitsfreier Kapillare *A* (oder, was dieselbe Wirkung hat, bei abgenommenem Stopfen *C*) im rechten U-Rohrschenkel auf dem unten befindlichen Nullpunkt der Skala *L* steht.

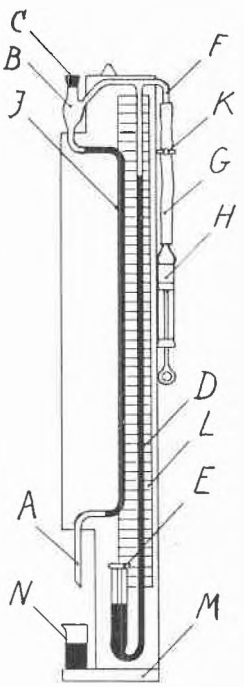


Abb. 1

[1] J. KRUTZSCH, Die Messung des spezifischen Gewichts geringer Flüssigkeitsmengen, *Klin. Wschr. 22* (1943) 469.

[2] J. KRUTZSCH, Dichtemesser mit direkter Ablesung, *Dtsch. Apotheker-Ztg. 92* (1952) 383.

[3] HADERT, *Prüf-, Meß- und Kontroll-Geräte-Lexikon*, Berlin 1954, S. 53.

* Eingegangen am 29. September 1958.

Bei der Messung wird das Becherglas *N* so gehalten, daß das Ende der Kapillare *A* in die Untersuchungsflüssigkeit eintaucht. Der Kolben der Pumpe *H* wird etwas nach unten gezogen, wodurch infolge des entstehenden Unterdruckes die Untersuchungsflüssigkeit in der Kapillare *A* hochgesaugt wird. Wenn das obere Ende dieser Flüssigkeitssäule ungefähr die Marke *J* erreicht hat, wird das Becherglas *N* gesenkt und auf das Querbrett *M* gestellt. Mit der Pumpe *H* wird langsam weiter angesaugt, bis das obere Ende der Flüssigkeitssäule im oberen Horizontalteil der Kapillare *A* steht (der in der Abbildung gezeichnete Augenblick). Durch die Lage der Marke *J* ist erreicht, daß sich dann das untere Ende der Flüssigkeitssäule im unteren Horizontalteil der Kapillare *A* befindet. Das Ansaugen ist nun beendet, und der Quetschhahn *K* wird geschlossen. Während des Ansaugens hat sich ein Ausschlag der Vergleichsflüssigkeit im rechten U-Rohr eingestellt, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist. Infolge des Unterdruckes im oberen Apparateteil bleiben die hochgesaugte Flüssigkeitssäule der Untersuchungsflüssigkeit und der Ausschlag der Vergleichsflüssigkeit stillstehen.

Unabhängig davon, an welchen Stellen der Horizontalteile der Kapillare die beiden Enden der hochgesaugten Flüssigkeitssäule stehen, ist durch die Apparateabmessungen eine bestimmte Höhendifferenz dieser Flüssigkeitssäule festgelegt. Nach den hydrostatischen Grundgesetzen hat deshalb, unabhängig vom Querschnitt der Kapillare *A*, der Ausschlag der Vergleichsflüssigkeit im U-Rohr eine bestimmte Größe, die lediglich vom Verhältnis der Dichten der Untersuchungs- und der Vergleichsflüssigkeit abhängt. Die Abmessungen, die Skaleneinteilung und die Dichte der Vergleichsflüssigkeit wurden nun so gewählt, daß man am oberen Ende des Ausschlages der Vergleichsflüssigkeit auf der Skala *L* unmittelbar die Dichte der Untersuchungsflüssigkeit ablesen kann.

Nach der Messung wird der Gummistopfen *C* abgenommen, so daß die Untersuchungsflüssigkeit in das darunterstehende Becherglas abfließen kann. Die Vergleichsflüssigkeit bleibt immer im Apparat. Zur Reinigung der Kapillare *A* ist es lediglich notwendig, oben bei *C* etwas Wasser oder Lösungsmittel (bei Ölen z. B. Benzol) einzugießen, das beim Durchfließen der Kapillare alle etwaigen Reste der Untersuchungsflüssigkeit herausspült. Eine Trocknung der Kapillare für die nachfolgende Messung ist nicht erforderlich. Wenn man sicher sein will, daß nichts mehr von der Reinigungsflüssigkeit an den Wänden haftet, gießt man vor dem neuen Hochsaugen ein wenig Untersuchungsflüssigkeit von oben durch die Kapillare, so daß alle Reste der Reinigungsflüssigkeit herausgespült werden. Gerade diese bequeme Reinigung, die im allgemeinen nur Bruchteile einer Minute erfordert, ist ein großer Vorteil gegenüber allen anderen Dichtemeßgeräten.

Meßbereich: Die Skala für die direkte Ablesung der Dichte reicht von Null bis 1,3. Man kann jedoch auch größere Dichten messen, wenn man, wie hier nicht näher ausgeführt, die Untersuchungsflüssigkeit nur weniger hoch saugt und dann die Dichte nach einer einfachen Formel aus der Skalenablesung berechnet.

Meßgenauigkeit: Im allgemeinen wird die Dichte bis etwa zur 3. Dezimale genau gemessen.

Oberflächenspannung: Kein Einfluß auf das Meßergebnis, weil die Kapillarkräfte der beiden Oberflächen der Untersuchungsflüssigkeit einander entgegenwirken und sich aufheben.

Zähigkeit (Viskosität): Kein Einfluß, weil die Flüssigkeiten bei der Ablesung stillstehen. Auch Flüssigkeiten sehr großer Zähigkeit (z. B. Glycerin) lassen sich messen.

Dampfspannung: Da das Flüssigkeitssäulengleichgewicht von der Summe aller Dampfdrücke und Partialdrucke abhängt, hat die Dampfspannung der Untersuchungsflüssigkeit keinen Einfluß auf das Meßergebnis. Selbst Äther, Spiritus aethereus, Benzin u. dgl. lassen sich einwandfrei messen.

Luftdruck: Ohne Einfluß auf das Meßergebnis (im Gegensatz zu allen anderen Dichtemeßverfahren außer der Schwebemethode).

Temperatur: Der Einfluß ist sehr klein, weil sich nur die Differenz der Wärmeausdehnungen der Untersuchungs- und Vergleichsflüssigkeit auf das Meßergebnis auswirkt. Abgesehen von wissenschaftlich genauen Messungen, bei denen eine Temperaturkorrektur möglich ist, braucht deshalb im allgemeinen auf die Temperatur überhaupt nicht geachtet zu werden (das Meßergebnis ist so, als hätte man 20 °C, auch wenn die Temperatur beispielsweise 15 oder 25 ° beträgt[4]. Auch die Temperatur der Untersuchungsflüssigkeit bei Beginn der Messung spielt keine Rolle, weil die Wärmekapazität des dünnen Flüssigkeitsfadens so gering ist, daß er während des Hochsaugens genügend schnell die Raumtemperatur annimmt (geprüft von + 3 bis + 70 °).

Flüssigkeitsbedarf: Für die beschriebene Art der Messung mit direkter Ablesung der Dichte sind nur etwa 3 cm³ Untersuchungsflüssigkeit erforderlich. In Spezialfällen (z. B. klinische Untersuchungen) kommt man aber schon mit Bruchteilen eines cm³ aus, indem man die in dem obigen Abschnitt «Meßbereich» erwähnte etwas kompliziertere Methode wählt.

Meßdauer: Im allgemeinen nur etwa 1 bis 2 Minuten einschließlich Reinigung der Kapillare. Eine sehr große Zeitersparnis bedeutet ausserdem natürlich der Wegfall der Temperatureinstellung der Untersuchungsflüssigkeit, die bekanntlich bei anderen Dichtemeßverfahren mindestens eine halbe Stunde erfordert.

Als bisherige *Anwendungsgebiete* des beschriebenen Verfahrens seien genannt: Ätherische Öle[5], pharmazeutische Tinkturen[6], Fluidextrakte, technische Öle, Petroleumdestillate[7], Zuckerlösungen, Salzlösungen, Alkalilaugen, Schwefelsäure, Alkoholgehalt, Fettgehalt, Blut[8], Ex- und Transsudate, klinische Liquori, Harn[9], Rückenmarkflüssigkeiten, zolltechnische Kontrollen.

Zusammenfassung: Es werden ein neues Verfahren und ein dafür entwickeltes Gerät beschrieben, die folgende Hauptvorteile aufweisen:

1. Kurze Meßdauer.
2. Große Meßgenauigkeit.
3. Keine Temperatureinstellung notwendig.
4. Keine Luftdruckkorrektur notwendig.
5. Nur sehr kleine Flüssigkeitsmengen erforderlich.

[4] R. Krötsch und K. Bauer, Über die Dichtebestimmung ätherischer Öle mit dem neuen Gerät nach Krutzsch, *Dtsch. Apotheker-Ztg. 92* (1952) 723.

[5] R. Panradl, Das Krutzschmeter und seine Bewährung in der ätherischen Ölindustrie, *Z. äther. Öle, Riechstoffe, Parfum 2* (1952) 274.

[6] W.-H. Hein, Eine neue Methode zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten im Apothekenlaboratorium, *Apotheker-Ztg. 62* 159.

[7] P. Gouverneur und H. van Dijk, Balanced Column Method for Density Determinations on Small Samples of Petroleum Products, *Anal. Chim. Acta 7* (1952) 512.

[8] F. Engel, *Die Kupfersulfatmethode und der Dichtemesser, zwei einfache Methoden zur schnellen Gesamteiweißbestimmung des Serums*, Medizinische Dissertation, München 1950.

[9] G. Marquardsen und J. Jochims, Konzentrationsversuch als Nierenfunktionsprobe im frühen Kindesalter, Bestimmung des spezifischen Gewichts kleiner Harnmengen nach Krutzsch, *Arch. Kinderheilkde. 156* (1957) 34.

Dr.-Ing. Johs. Krutzsch
Villacher Straße 52, München 42

Das Verhalten des 2,4,6-Trimethylphenylallyläthers-γ-^{14}C bei der thermischen Behandlung*

Wird der 2,4,6-Trimethylphenylallyläther-γ-^{14}C während 96 Stunden in Diäthylanilin-Lösung unter Licht- und Luftausschluß auf 170 °C erhitzt, dann wird die Aktivität beinahe vollständig auf die α- und γ-C-Atome des Allylrestes verteilt.

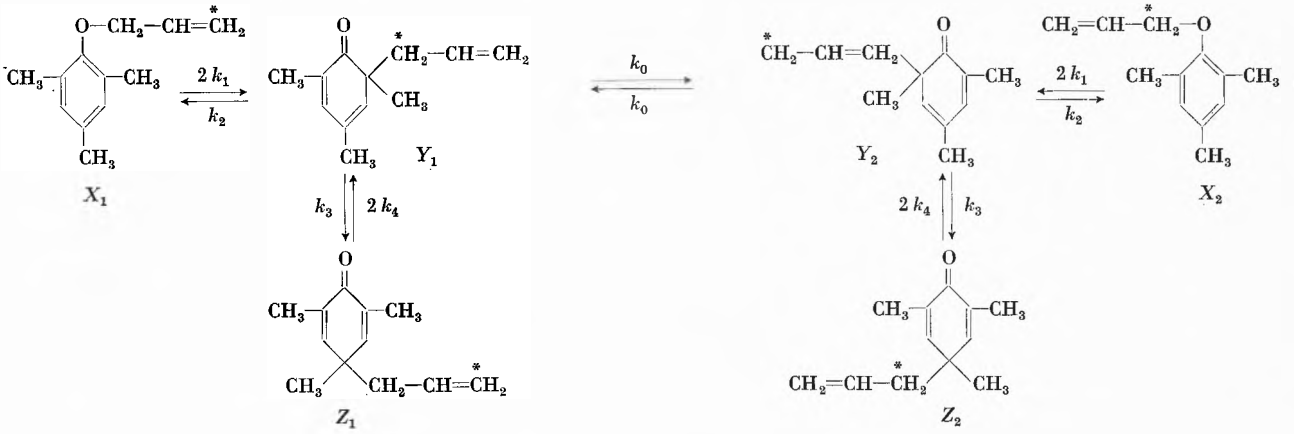
Die Messung der Isomerisierungsgeschwindigkeit ergibt eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung $K_i = 5{,}6 \cdot 10^{-6}\,s^{-1}$. Vergleiche dieser Geschwindigkeitskonstanten mit der spezifischen Geschwindigkeit der *o*- und *p*-Umlagerung einiger verschieden substituierter Phenylallyläther zeigen, daß die eigentliche Isomerisierung nicht direkt von dem an Sauerstoff gebundenen Allylrest ausgehen kann, da dies bei irreversibel umlagernden Systemen zu Radioaktivitätsverteilungen führen würde, die mit den tatsächlichen Befunden nicht übereinstimmen.

Gemeinsame thermische Behandlung von 2,4,6-Trimethylphenylallyläther-γ-^{14}C und 3,5-Dimethyl-4-allyloxy-benzoesäure-methylester ergibt nur Austausch der Allylreste zu 0,4 %, d. h. die Isomerisierung verläuft intramolekular.

Die Ergebnisse der thermischen Behandlung des radioaktiven Allyläthers in Gegenwart von steigenden Konzentrationen an 2,6-Dimethylphenol weisen darauf hin, daß auch intramolekulare Radikalrekombination, eine «*cage*»-Reaktion im Sinne von Franck und Rabinowitsch[1], nicht die Ursache für die Isomerisierung sein kann, weil mit steigender Phenolkonzentration trotz steigender Ausbeute an Kreuzprodukten auch die Isomerisierungsgeschwindigkeit ansteigt.

Als Mechanismus, der mit allen experimentellen Befunden im Einklang steht, schlagen wir eine der *o-p*-Claisen-Umlagerung ähnliche *o-o'*-Umlagerung vor, die einen achtgliedrigen quasi-zyklischen Übergangszustand aufweist.

Dabei ergibt sich das folgende Bild:



Aus der meßbaren spezifischen Geschwindigkeit K_i, mit der sich das Gleichgewicht $X_1 \rightleftharpoons X_2$ einstellt, läßt sich nach der Stationärzustandsmethode k_0 zu

$$k_0 = \frac{k_2 K_i}{4k_1 - 2K_i}$$

bestimmen. Aus den Gleichgewichtskonzentrationen der Cyclohexadienone und der Geschwindigkeit, mit der diese Gleichgewichte erreicht werden, kann man Beziehungen für k_1, k_2, k_3 und k_4 finden. Diese Arbeiten sind noch im Gange.

P. Fahrni und H. Schmid
Chemisches Institut der Universität Zürich

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 13. September 1958, anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Glarus.

[1] J. Franck und E. Rabinowitsch, *Trans. Farad. Soc. 30* (1934) 120.

Eine neue Synthese von Citral und verwandten Verbindungen*

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Kimel-Sax-Reaktion[1] wird über eine neue Synthese von Citral und Pseudojonon berichtet, welche allgemein anwendbar ist. Die aus tertiären Acetylencarbinolen (I, R_3 = H) leicht und in vorzüglichen Ausbeuten zugänglichen Acetate (I, R_3 = Ac) erleiden beim Erhitzen in Essigsäure in Gegenwart von Katalysatoren,

[1] Vgl. O. Isler *et al.*, *Chimia 11* (1957) 103.

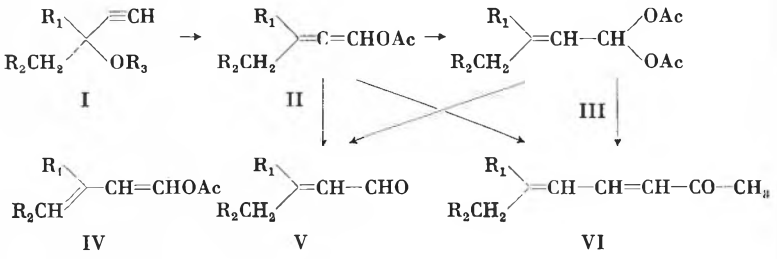
* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 14. September 1958 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Glarus.

wie Kupferpulver, Kupfer- und Silbersalzen, in überraschender Weise primär eine Umlagerung in relativ beständige Allenacetate II, welche durch Anlagerung von Essigsäure sekundär in 1,1-Diacetate III übergehen. Als Nebenprodukte der Umlagerung von I (R_3 = Ac) in II und III wurden in einigen Fällen Enolacetate IV gefunden, die offenbar aus III gebildet werden. Aus II und III erhält man durch milde alkalische, aus III auch durch saure Hydrolyse die α, β-ungesättigten Aldehyde V in beinahe quantitativer Ausbeute.

Die neue Aldehydsynthese wurde am Beispiel Citral ausgearbeitet. Aus Dehydrolinalool erhält man zweckmäßig in einem «Zweistufenverfahren» durch Veresterung und Umlagerung und durch anschließende Verseifung Citral in über 80 prozentiger Ausbeute.

Außer Citral wurden nach diesem Verfahren die folgenden Aldehyde hergestellt: Dihydrocitral, Methylcitral, Farnesal und Phytal. Die allgemeine Anwendbarkeit der neuen Synthese wurde bestätigt durch die Gewinnung von β,β-Dimethyl-acrolein, Cyclopentylidenacetaldehyd, Cyclohexyliden-acetaldehyd und $\Delta^{5;\,17,\,20}$-3β-Acetoxy-pregnadien-21-al.

Die Behandlung von II und III mit Alkali in Aceton führt direkt zu den $\alpha, \beta, \gamma, \delta$-ungesättigten Ketonen VI.

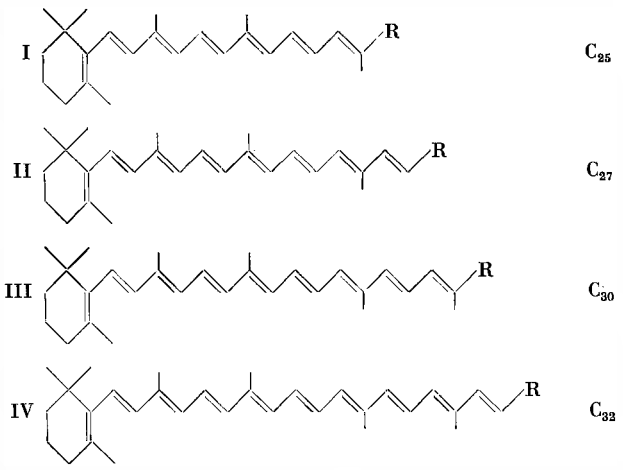


Dementsprechend konnten aus Dehydrolinalool und aus Methyl-dehydrolinalool durch Veresterung und Umlagerung in ein Gemisch von entsprechendem «Allenacetat» und «Diacetat» und anschließende Alkalibehandlung in Aceton Pseudojonon und Pseudoiron in über 80 prozentigen Ausbeuten gewonnen werden.

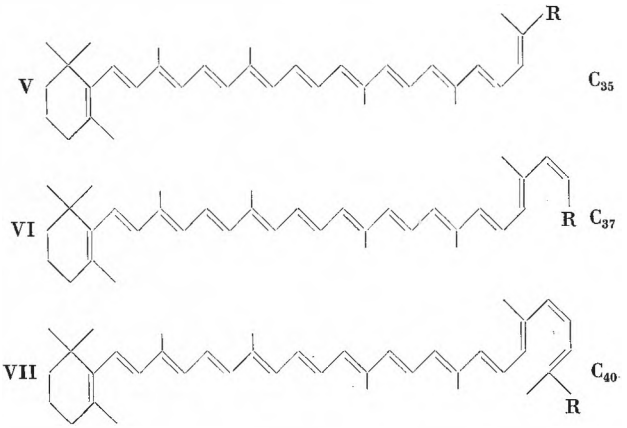
G. Saucy, R. Marbet, H. Lindlar und O. Isler
Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Carotinoide vom Typus des Torularhodins und Apocarotinals*

Ausgehend von dem Dehydro-β-apo-4-carotinal wurde durch Anwendung der Enolätherkondensation und Wittig-Reaktion eine vinyloge Reihe von gelben bis roten, Vitamin-A-wirksamen Carotinoidfarbstoffen hergestellt (I bis VII, R = $COOCH_3$, COOH, CHO, CH_2OCOCH_3)[1].



[1] Vgl. O. Isler *et al.*, *Chimia 12* (1958) 89.



Durch Vergleich mit dem Naturprodukt konnte bewiesen werden, daß dem Torularhodin, dem sauren Pigment der roten Hefe, die Struktur der β-C_{40}-Säure (VII, R = COOH) zukommt.

R. Rüegg, W. Guex, M. Montavon, U. Schwieter,
G. Saucy und O. Isler
Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 14. September 1958 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Glarus.

Über die quantitative Bestimmung der Xanthurensäure im Urin*

Bei Vitamin-B_6-Mangel kommt es nach einmaliger Verabreichung von 10 g Tryptophan zu stark erhöhter Ausscheidung von Xanthurensäure (XS) im Urin[1]. Die Arbeiten von WACHSTEIN[2], wonach sich auf diese Weise in den meisten Fällen während der Schwangerschaft ein Vitamin-B_6-Mangel nachweisen ließ, konnten wir bestätigen. Außerdem beobachteten wir, daß der Vitamin-B_6-Mangel bereits 8 Tage nach der Geburt schon wesentlich abgenommen hat.

Bei unseren im abgepufferten Urin mit $FeNH_4(SO_4)_2$-Reagens durchgeführten XS-Bestimmungen (WACHSTEIN und GUDAITIS[3]) fanden wir gelegentlich sehr schlechte «*recovery*»-Werte (bis zu 0 %). Prüften wir solche Urine nach einmonatigem Stehen bei 4 °C erneut, so fanden wir einen «*recovery*»-Wert von 90 bis 100 %. Größere Mengen XS (500 γ) ließen sich (aus 4 cm³ Urin) etwas besser wiedergewinnen als kleine (100 γ). Indessen erhielten wir mit der Extraktionsmethode von PORTER, CLARK und SILBER[4] (mit Isoamylalkohol) stets «*recovery*»-Werte von 100 %.

Die störenden Faktoren konnten weder mit Amylalkohol noch mit Chloroform in der üblichen Weise extrahiert werden.

In der Folge prüften wir auf eventuelle störende Wirkung eine Reihe von Substanzen, welche pathologischerweise im Urin in erhöhter Menge vorkommen können, ferner einige urinfremde Substanzen sowie einige Medikamente.

Von allen diesen verringerten jedoch nur Zitronensäure, Salicylsäure, Vitamin C und Äthylendiamintetraessigsäure den «*recovery*»-Wert.

Salicylsäure und Vitamin C wiesen außerdem mit dreiwertigem Eisen eine noch zusätzliche störende Eigenfarbe auf.

Wir kommen somit zum Schluß, daß bei XS-Bestimmungen stets eine «*recovery*»-Kontrolle für jeden einzelnen Urin mitgeführt, jegliche Medikation vor der Urinentnahme wenn möglich vermieden und der Urin vor dem Pufferzusatz auf ein *p*H zwischen 6 und 8 eingestellt werden muß.

R. H. H. RICHTER
Universitätsfrauenklinik Bern

[1] S. LEPKOVSKY, E. ROBOZ und A. J. HAAGEN-SMIT, *J. Biol. Chem. 149* (1943) 195.
[2] M. WACHSTEIN und A. GUDAITIS, *J. Lab. Clin. Med. 40* (1952), 550, *42* (1953) 98; *Amer. J. Obst. Gyn. 66* (1953) 1207.
[3] M. WACHSTEIN und A. GUDAITIS, *Amer J. Clin. Path. 22* (1952) 652.
[4] C. C. PORTER, I. CLARK und R. H. SILBER, *J. Biol. Chem. 167* (1947) 573.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 14. September 1958 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Glarus.

Die in Lösungen der Vanadinsäure und der Vanadate vorhandenen Ionen*

Ähnlich wie bei der Molybdänsäure und der Wolframsäure ist auch bei der Vanadinsäure die Salzbildung von besonderer Kompliziertheit. So sind von ihr z. B. allein 15 Natriumsalze variabler Zusammensetzung beschrieben worden. Über die Konstitution und Aufbauprinzipien dieser Salze ist noch immer nichts Sicheres bekannt. Die röntgenographische Strukturaufklärung ist mühsam und bei den Vanadaten besonders schwierig, weil es sich um trikline Kristalle handelt. Von den Methoden, die eine Aussage über die in Lösung befindlichen Partikeln erlauben, seien zuerst JANDERS Diffusionsmessungen erwähnt, welche zeigten, daß wahrscheinlich nur eine kleine Anzahl von Ionen eines bestimmten, vom *p*H abhängenden Kondensationsgrades in den Lösungen vorkommt[1]. Man kann jedoch die Größe der Kondensationsgrade nicht mit Sicherheit aus den Diffusionskoeffizienten entnehmen, weil die komplizierten Anionen stets noch in unbekanntem Ausmaß mit einem Wassermantel umgeben sind, der ihre Wanderungsgeschwindigkeit beeinflußt. In den vierziger Jahren hat man, insbesondere in Frankreich, große Hoffnungen auf salzkryoskopische Messungen gelegt. Aber auch deren Resultate dürfen offenbar nicht unbesehen hingenommen werden. Als Beispiel können die orange-roten, wie Kaliumdichromat aussehenden Vanadate dienen, die man aus schwach sauren Lösungen mit *p*H-Werten von etwa 3 bis 6 auskristallisieren kann: JANDER[1] schließt aus den Diffusionsmessungen auf ein Pentavanadat in solchen Lösungen, SOUCHAY[2] aus salzkryoskopischen Daten auf ein Hexavanadat, während neue, sehr sorgfältige Gleichgewichtsstudien mit potentiometrischen und optischen Methoden die Anwesenheit eines Dekavanadates ergaben[3].

Ältere Forscher, z. B. ROSENHEIM[4], haben versucht, die sogenannte «Basizität» solcher Isopolysäuren herauszufinden, worunter die Anzahl Äquivalente Base verstanden wurde, welche in den Salzen zu einem Mol der vorhandenen Isopolysäure gehören. Es hat sich aber keine überzeugende Systematik der vielen Salze finden lassen, und die Formeln, die auf Grund einer solchen aufge-

[1] G. JANDER und K. F. JAHR, *Z. anorg. Chem. 212* (1933) 1.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 14. September 1958 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Glarus.

[2] P. SOUCHAY und G. CARPÉNI, *Bull. Soc. Chim. France 13* (1946) 160.
[3] F. J. C. ROSSOTTI und H. ROSSOTTI, *Acta Chem. Scand. 10* (1956) 957.
[4] A. ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem. 96* (1916) 139.

stellt wurden, haben sich als Spekulationen erwiesen, die mit der Wirklichkeit sicherlich nichts zu tun haben. Andererseits kann das Molekulargewicht der Kondensationsprodukte auch nicht aus Neutralisationskurven[5] der Vanadinsäure entnommen werden, weil sich während des Neutralisationsprozesses der Kondensationsgrad ändert, also weil die Partikeln, die bei der Titration mit Lauge Protonen abgeben oder solche bei der Titration mit Säure aufnehmen, während des Prozesses nicht immer dieselben bleiben.

Unserer neuen Untersuchung lag der Gedanke zugrunde, daß ein Unterschied in der Geschwindigkeit bestehen müsse zwischen Protonenabgabe und -aufnahme einerseits und der Änderung des Kondensationsgrades andererseits. Es kann sowohl theoretisch als auch experimentell begründet werden, daß Protonenübertragungen stets so rasch vor sich gehen, daß sie nach der Beendigung auch des denkbar schnellsten Mischens der Lösungen der Reaktionsteilnehmer schon den Gleichgewichtszustand erreicht haben. Andererseits ist es unwahrscheinlich, daß es sich beim Auf- und Abbau von mehrkernigen Polyanionen ebenfalls um Momentanreaktionen handelt. Es müssen vielmehr komplizierte Stufenreaktionen sein, die sicher für den Ablauf etwas Zeit benötigen. Unsere Frage lautete: Kann man, wenn man sehr rasch arbeitet, die in den Lösungen der Vanadate vorhandenen Teilchen als Protonendonatoren und Akzeptoren titrieren, bevor sie ihren Kondensationsgrad ändern?

Diese Frage können wir bei den Teilchen der orangeroten Vanadate in der Tat bejahen. Eine sogenannte Strömungsapparatur[6] erlaubte uns zwei Lösungen innerhalb von weniger als 10^{-2} Sekunden zu mischen und innerhalb dieser Zeit auch den *p*H-Wert der frischen Mischung zu ermitteln. Wenn man derart durch Zusammenströmen von Vanadat mit HCl oder NaOH Neutralisationen ausführt, so erhält man völlig andere Kurven als bei einer gewöhnlichen Titration. Diese zeigen, daß die orangen Lösungen der Vanadate nur ein einziges Teilchen enthalten, welches auf 10 Vanadinatome ein Äquivalent NaOH bzw. HCl verbraucht. Es handelt sich also um ein Dekavanadat, dessen Ladung aus der Zusammensetzung der benutzten Lösungen hervorgeht, nämlich das Anion $V_{10}O_{28}^{6-}$, welches im Gleichgewicht steht mit $HV_{10}O_{28}^{5-}$ und $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$. Diese beiden Protonendonatoren haben *p*K-Werte von 6,9 und 4,3 (μ = 0,1; 20 °C). Diese Resultate stimmen überein mit den Befunden von Rossotti[3], der weiter zeigte, daß das Dekavanadat unterhalb *p*H = 3 in das mononukleare Kation VO_2^+ übergeht. Über das in den Lösungen der farblosen Metavanadate vorhandene Kondensationsprodukt können wir noch keine bestimmten Aussagen machen, indem wir noch nicht mit Sicherheit zwischen einem Tri- und Tetravanadat unterscheiden können. In den Lösungen der Pyrovanadate ist das Dimere $V_2O_7^{4-}$ mit dem Monomeren HVO_4^{2-} im Gleichgewicht. Die stark alkalischen Lösungen der Vanadinsäure enthalten das monomere Anion VO_4^{3-}.

J. Meier und G. Schwarzenbach
Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich

[5] P. Souchay, *Bull. Soc. Chim. France 16* (1949) 122.

[6] J. Meier und G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 907.

Chronique Chronik Cronaca

Nobelpreisträger 1958

Der Nobelpreis für Chemie wurde dem britischen Wissenschafter Dr. Frederick Sanger für seine Erforschung der Struktur der Proteine, insbesondere des Insulins, verliehen. Dr. Sanger wurde 1918 als Sohn eines Landarztes in Rendcomb, Gloucestershire, geboren. Er doktorierte 1943 an der Universität Cambridge und hat seither praktisch die ganze Zeit am Biochemischen Laboratorium in Cambridge gearbeitet. Seine früheren Arbeiten bezogen sich auf den Metabolismus der Amino-Azide. Nach seinem Doktorat begann er seine Arbeiten an den Proteinen, die er zuerst in Zusammenarbeit mit Professor A. C. Ghibnall und dann allein betrieb. Er hat bereits verschiedene Preise gewonnen und gehört seit 1951 dem medizinischen Forschungsrat Großbritanniens an.

Der Nobelpreis für Physik wurde den sowjetischen Wissenschaftern P. A. Tscherenkow, Igor E. Tamm und I. M. Frank in Anerkennung der Entdeckung und Interpretation des Tscherenkow-Effektes verliehen. Alle drei Forscher sind am Physikalischen Institut der Sowjetischen Akademie der Wissenschaften tätig.

Der Nobelpreis für Medizin wurde den drei amerikanischen Wissenschaftern Dr. George Wills Beadle, Professor für Biologie an der Universität Stanford (Kalifornien), Dr. Edward L. Tatum, Leiter einer Abteilung des Rockefeller-Instituts, und Dr. Joshua Lederberg, Professor für Genetik an der Universität von Wisconsin in Madison, verliehen, für die Entwicklung einer Technik für genetische Forschungen, die bei Krebs und anderen zellbiologischen Phänomenen angewendet wird.

Universität Basel. Der Regierungsrat von Basel hat auf den ersten gesetzlichen Lehrstuhl für Mathematik als ordentlichen Professor gewählt Professor Martin Eichler von der Universität Marburg.

Chemische Gesellschaft Zürich. Die Generalversammlung vom 29. Oktober 1958 genehmigte Jahresbericht und Rechnung für das Gesellschaftsjahr 1957/58. Der *Vorstand* für 1958/59 wurde bestellt aus den Herren Professor E. Hardegger (ETH) als Präsident, Professor P. Waser (Universität) als Vizepräsident, Dr. R. Gut (ETH) als Aktuar und Dr. H. Neukom (ETH) als Kassier. Anschließend sprach Professor A. Lüttringhaus (Freiburg im Breisgau) über *Untersuchungen zum Chemismus der Basenkatalyse.*

Delegierter für Fragen der Atomenergie. Der Bundesrat hat dem aus Alters- und Gesundheitsgründen erfolgten Rücktrittsgesuch von Direktor Dr. h. c. O. Zipfel, Delegierter für Fragen der Atomenergie, mit dem Dank für die der Eidgenossenschaft geleisteten Dienste auf das Jahresende entsprochen.

Atomforschung. Die eidgenössischen Räte bewilligten einen Kredit von 70 Millionen Franken zur Förderung der Forschung und Ausbildung auf dem Gebiete der friedlichen Anwendung der Atomenergie. Davon gehen 40 Millionen Franken an den Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Jahre 1959 bis 1962. 30 Millionen Franken werden zur Weiterführung des Ausbaues und Betriebes der Reaktor AG in Würenlingen ausgerichtet. Am Versuchsreaktor in Halden (Norwegen) wird sich die Schweiz mit 1,5 Millionen Franken beteiligen. Ferner wurde die Mitwirkung der Schweiz an der Eurochemic beschlossen, die auf 6,5 Millionen Franken zu stehen kommt.

Delegation für Kernforschung. Der Bundesrat hat von dem aus Altersgründen erfolgten Rücktritt von alt Ständerat ALBERT PICOT als Delegierter beim Rat der Europäischen Organisation für Kernforschung Kenntnis genommen. Zu seinem Nachfolger hat er alt Staatsrat AYMON DE SENARCLENS ernannt. Die schweizerische Delegation setzt sich nunmehr aus folgenden Mitgliedern zusammen: Delegationschef: PAUL SCHERRER, Professor für Physik an der ETH; Delegierter: AYMON DE SENARCLENS, alt Staatsrat; Berater: SAMUEL CAMPICHE, 1. Adjunkt des Eidgenössischen Politischen Departements, und RUDOLF BIERI, 1. Adjunkt der Eidgenössischen Finanzverwaltung.

Wissenschaftlicher Attaché in Washington. Anfangs Oktober ist Prof. Dr. URS HOCHSTRASSER als wissenschaftlicher Attaché in den Dienst der schweizerischen Botschaft in Washington getreten. Professor HOCHSTRASSER, geboren 1926, von Zürich und Gisikon, doktorierte 1948 als Mathematiker an der ETH und wurde 1951 als Forschungsassistent an die Universität von Kalifornien in Los Angeles berufen. Nach zweijähriger Tätigkeit als Mathematiker bei den Flug- und Fahrzeugwerken AG, Altenrhein, trat er 1955 als Assistant Professor in den Dienst der «National Bureau of Standards» der «American University» in Washington. 1957 wurde er als Associate Professor an die «University of Kansas» berufen.

Suval. Der Bundesrat hat dem Rücktrittsgesuch von Dr. M. BOMMER, alt Direktor der Ciba AG, als Mitglied des Verwaltungsrates der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt in Luzern unter Verdankung der geleisteten Dienste entsprochen. Zu seinem Nachfolger ist Dr. sc. techn. ETH A. RHEINER, Präsident des Verbandes Basler chemischer Industrieller, gewählt worden.

Schweizerische Gesellschaft von Fachleuten der Kerntechnik. In Bern fand die Gründungsversammlung der Schweizerischen Gesellschaft von Fachleuten der Kerntechnik statt. Diese Gesellschaft will die schweizerischen Fachleute zusammenfassen, welche auf dem Gebiet der Verwertung der Kernenergie wissenschaftlich oder technisch hauptamtlich arbeiten. Als Präsident der Gesellschaft wurde Dr. W. ZÜNTI, Zürich, wissenschaftlicher Leiter der Reaktor AG, gewählt.

Max-Planck-Medaille. Anläßlich des Jahreskongresses des deutschen Verbandes der Physikgesellschaften wurde Professor WOLFGANG PAULI (Zürich) die Max-Planck-Medaille in Anerkennung seiner Arbeiten über die Quantentheorie zugesprochen.

Ciba-Stiftung für englische Studenten. Diese neue Stiftung will den Kontakt junger englischsprachiger Wissenschafter mit europäischen Bildungszentren fördern. Die Stiftung «Ciba Fellowship Trust» vergibt in diesem Sinne jährlich 10 bis 12 Stipendien an englische und irische Studenten für das Studium der Chemie, der Physik und verwandter Gebiete an kontinentalen Universitäten. Die Stiftung wird ihre Tätigkeit im nächsten Jahr aufnehmen.

Dr. Albert Caflisch 60jährig. Am 2. Oktober feierte Dr. ALBERT CAFLISCH, Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates der F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft in Basel, seinen 60. Geburtstag. Dr. CAFLISCH übernahm 1952 als Nachfolger von Dr. Dr. h. c. EMIL C. BARELL die oberste Leitung des Roche-Konzerns. Die erfreuliche Weiterentwicklung des weltumfassenden Unternehmens ist in hohem Maße seinem Wirken und Planen zu verdanken.

† *Adolf Dätwyler-Gamma.* In Altdorf starb im 76. Altersjahr Adolf Dätwyler-Gamma, Direktor der Dätwyler AG, Schweizerische Draht-, Kabel- und Gummiwerke, Altdorf. Der Verstorbene übernahm im Jahre 1914 die Schweizerischen Draht- und Gummiwerke in Altdorf, die im Jahre 1918 in sein Eigentum übergingen. DÄTWYLER war Mitbegründer und Präsident des Verbandes der Fabriken isolierter Leiter, des Verbandes der Isolier- und Stahlpanzerrohrfabriken, des Verbandes schweizerischer Gummi- und Thermoplastindustrieller, Präsident und Verwaltungsrat der Stahlrohr AG, Rothrist, sowie Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Fabrik für Firestone-Produkte AG, Pratteln.

† *Direktor Walter Naef.* In Bern starb WALTER NAEF, Direktor der chinesischen Zweigfirma der Ciba. Er trat 1921 in die Ciba-Vertretung, die er 1923 selbständig übernahm. Nach dem Zweiten Weltkrieg wurde der chinesische Geschäftszweig gegründet, dessen Direktor WALTER NAEF wurde. 1951 trat er in den Ruhestand und verbrachte seinen Lebensabend in Bern, wo er aufgewachsen war.

Informations Informationen Notizie

Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Die Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes findet Samstag, den 31. Januar 1959, in Freiburg statt. Das Thema des wissenschaftlichen Teiles lautet: *Stand und Tendenzen der Mikroanalyse.* Das ausführliche Programm wird in der Dezember-Nummer der *Chimia* erscheinen.

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 20. November: Prof. Dr. A. BUTENANDT (Max-Planck-Institut für Biochemie, München), Aus der Biochemie der Insektenwelt. – 4. Dezember: Prof. Dr. H. HELLMANN (Universität Tübingen), Aminomethylierungsreaktionen. – 18. Dezember: Prof. Dr. G. OURISSON (Université de Strasbourg), Quelques hormones stéroides modifiés.

Berner Chemische Gesellschaft. 4. Dezember: PD Dr. E. HEILBRONNER (ETH, Zürich), Über Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azoverbindungen. – 11. Dezember: Referierabend.

Chemische Gesellschaft Zürich. 19. November: PD Dr. A. DREIDING (Chemisches Institut der Universität Zürich), Kondensationsreaktionen von Crotonsäureestern und seinen Derivaten. – 3. Dezember: Prof. Dr. H. HELLMANN (Chemisches Institut der Universität Tübingen), Formaldehyd-Ester-Kondensationen. – 17. Dezember: Prof. Dr. G. OURISSON (Institut de Chimie de Strasbourg), Quelques analogues d'hormones stéroides.

Photographisches Kolloquium ETH. 27. November: Prof. Dr. L. BERGMANN (Firma Ernst Leitz, Wetzlar), Photozellen und ihre Anwendung in der Photographie (Hörsaal 9 e). – 11. De-

zember: Dr. R. MATEJEC (Agfa AG, Leverkusen), Neuere Versuche an Halogensilberkristallen zur Deutung photographischer Vorgänge (Hörsaal 22 f).

Abwasserbiologischer Einführungskurs. Vom 2. bis 6. März 1959 findet an der Bayrischen Biologischen Versuchsanstalt in München ein Abwasserbiologischer Einführungskurs statt unter der Leitung von Prof. Dr. R. DEMOLL und Prof. Dr. H. LIEBMANN. Das Programm umfaßt Vorträge, praktische Übungen, Exkursionen und Besichtigungen. Anmeldungen sind bis 15. Februar 1959 zu richten an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayrische Biologische Versuchsanstalt, Veterinärstraße 13, München 22. Kursgebühren einschließlich Fahrkosten für die zwei Exkursionen: DM 60.–.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Fonderie Boillat S. A., 1, Grand-Rue, Reconvilier BE
Müller Joseph, dipl. Ing.-Chem., Appenzellerstraße 3, Goldach SG
Tanner Karl, Prof. Dr., Zimmerbergstraße 5, Rüschlikon 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

Symposium über makromolekulare Stoffe

Veranstaltung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 10. und 11. Oktober 1958 in Zürich

Wie von den Organisatoren hervorgehoben wurde, ist die Durchführung eines *Symposiums über makromolekulare Stoffe* durch den Schweizerischen Chemiker-Verband als ein Versuch anzusehen. Dieser darf nun nach dem übereinstimmenden Urteil der Teilnehmer als vollauf gelungen betrachtet werden, wie schon aus den 32 angemeldeten Referaten und der unerwartet hohen Zahl von rund 300 Teilnehmern aus dem In- und Ausland hervorgeht, die den großen Hörsaal des Physikalischen Institutes der ETH füllten.

Nach der Begrüßung durch den Präsidenten, Dr. M. LÜTHI (Burgdorf), sprach Professor W. KUHN (Basel) kurze einleitende Worte zu den zwölf Referaten des ersten Teils über die *Physikalische Chemie der makromolekularen Stoffe.* Der Nachmittag des ersten und ein Teil des Vormittags des zweiten Tages waren der *Chemie und Technologie der Kunststoffe* mit vierzehn Referaten gewidmet. Professor H. HOPFF (Zürich) machte dazu anhand eines instruktiven Diagrammes einige Ausführungen über die Entwicklung der Kunststoffherstellung im Vergleich zur Produktion anderer Werkstoffe, insbesondere der Metalle. Der letzte Teil galt den *Makromolekularen Naturstoffen*, über die unter dem Vorsitz von Professor R. SIGNER (Bern) fünf Referate gehalten wurden. Wenn die Gelegenheit zu Diskussionen nur spärlich benützt wurde, darf dies wohl auf das gedrängte und zeitfüllende Vortragsprogramm zurückgeführt werden.

Der gesellschaftliche Teil der Veranstaltung vereinigte rund 200 Teilnehmer im Kongreßhaus zu einem von den Firmen *Ciba* und *Lonza* offerierten Apéritif mit anschließendem Nachtessen. Für die Veranstalter sprach Professor R. SIGNER über die Entstehung und den Zweck des Symposiums, dessen periodische Wiederholung er glaubte in Aussicht stellen zu können. Lebhafter Applaus wurde schließlich Professor H. STAUDINGER (Freiburg im Breisgau) zuteil, als er in humorvoller Art über den von ihm vor über dreißig Jahren in Zürich geprägten Begriff der Makromoleküle erzählte und die damaligen, von heftigen wissenschaftlichen Auseinandersetzungen erfüllten Jahre mit der heutigen friedlichen Zusammenarbeit auf diesem Gebiete verglich.

Die Autoreferate der Symposiumvorträge sind im Oktoberheft der *Chimia* erschienen. Die Vorträge erscheinen *in extenso* in der Zeitschrift *Kunststoffe – Plastics.* *A. Bieler*

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 13. und 14. September 1958 in Glarus

Samstag, 13. September

A. ROTHEN (New York), *Réactions enzymatiques à travers de minces membranes*

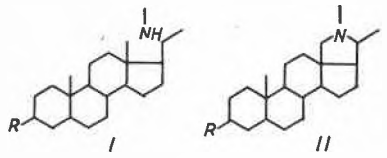
Une solution d'enzyme protéolytique peut hydrolyser des films de protéines ou de polypeptides synthétiques déposés sur une surface solide, même lorsque les films sont séparés de la solution d'enzyme par un mince écran de plastique. Les faits ne peuvent pas s'interpréter en termes de diffusion ordinaire de l'enzyme à travers l'écran. Une force d'attraction à grande distance opère entre enzyme et film, séparés par l'écran. Sous l'influence de cette interaction, les molécules d'enzymes traversent l'écran qu'elles ne traverseraient pas en l'absence de film de protéine. Grâce à une technique simple, il est possible de transférer une couche monomoléculaire d'enzyme d'une surface solide sur une autre, ou elle peut exercer son action enzymatique sur une substrat approprié. Les résultats ont été obtenus en mesurant la réaction film-enzyme par les changements d'épaisseur des couches adsorbées au moyen d'une méthode optique sensible, permettant d'apprécier des variations d'épaisseur de l'ordre d'une fraction d'ångstrœm. L'utilisation de trypsine rendue radioactive par incorporation de tritium confirme entièrement les résultats obtenus par la méthode optique. Un écran de formvar de 40 Å est imperméable à la trypsine en l'absence de film de protéine sous-jacent, mais l'épaisseur de l'écran doit être de plus de 2000 Å si le film de protéine est composé de 19 monocouches d'albumine de sérum de bœuf. La perméabilité d'un écran en soi n'a pas de signification, elle dépend de la nature des substances situées de part et d'autre de l'écran à des distances considérables d'un point de vue moléculaire. *Autoréféré*

P. FAHRNI und H. SCHMID (Zürich), *Das Verhalten des 2,4,6-Trimethylphenylallyläthers-γ-^{14}C bei der thermischen Behandlung* (als kurze Mitteilung auf Seite 326 veröffentlicht).

P. BUCHSCHACHER, J. KALVODA, D. ARIGONI und O. JEGER (Zürich), *Reaktionen an der angulären Methylgruppe C-18 der Steroide*

Die LÖFFLER-FREYTAG-Reaktion gestattet einen selektiven Angriff an Kohlenstoffatome, welche weder durch Doppel-

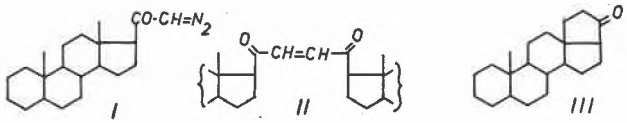
bindungen noch durch benachbarte funktionelle Gruppen aktiviert sind. Die Übertragung dieser Reaktion auf Pregnan-Derivate vom Typus I (R = H bzw. AcO) ergab in präparativ ergiebiger Ausbeute pentazyklische Verbindungen vom Typus II, welche auch durch Abbau des Holarrhena-Alkaloids Conessin zugänglich sind. Damit ist es erstmals gelungen, auf einem einfachen, präparativ ergiebigen Wege im intakten, tetrazyklischen Steroidgerüst eine funktionelle Gruppe in das anguläre Methyl C-18 einzuführen.



Autoreferat

F. Greuter, J. Kalvoda und O. Jeger (Zürich), *Neue Umsetzungen des 21-Diazo-20-keto-5 α-pregnans*

Thermische Zersetzung von Diazo-ketonen in Gegenwart von Metallkatalysatoren ist am Beispiel des einfachen Steroid-Derivates I eingehend untersucht worden. Es konnte gezeigt werden, daß das dabei intermediär entstehende Carben sich nicht nur in einer *intermolekularen* Reaktion zu dimeren Produkten vom Typus II stabilisiert, sondern auch zu einem *intramolekularen* Angriff an die anguläre Methylgruppe C-18 fähig ist. Für das Produkt dieser Reaktion konnte die Konstitution III gesichert werden.

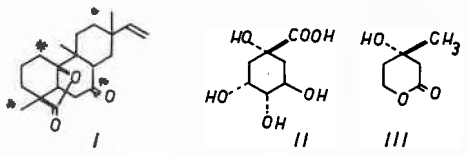


Autoreferat

J. J. Britt und D. Arigoni (Zürich), *Zur Biosynthese des Rosenonolactons*

Der Mechanismus der Biogenese von Diterpenen ist am Beispiel des Rosenonolactons (I), eines Metaboliten von *Trichotecium roseum* L., untersucht worden. Durch Verwendung von C-2-markiertem Mevalolacton wurde ein radioaktives Präparat von I erhalten, dessen oxydativer Abbau zur Festlegung der in Formel I angegebenen Verteilung der Aktivität führte. Diese ist in Übereinstimmung mit der biogenetischen Isoprenregel und liefert eine experimentelle Grundlage für die Diskussion des stereochemischen Verlaufes der Biogenese von I.

In Zusammenarbeit mit M. Eberle ist es gelungen, die absolute Konfiguration des biologisch aktiven Mevalolactons durch dessen Herstellung aus Chinasäure (II) im Sinne der Raumformel III zu beweisen. III besitzt die S-(+)-Konfiguration nach Cahn-Ingold-Prelog.

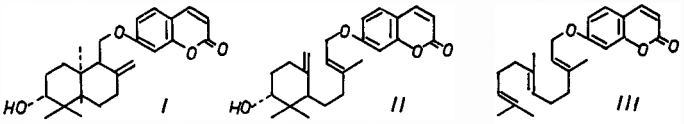


Autoreferat

L. Caglioti, H. Naef, D. Arigoni und O. Jeger (Zürich), *Sui composti terpenici dell'Asa foetida*

Dalla frazione neutra non volatile della resina di *Ferula asa foetida* (Umbellifere) sono stati isolati tre nuovi composti cristallini di formula grezza $C_{24}H_{30}O_4$. I tre composti denominati farnesiferolo A, B e C rappresentano eteri misti dell'umbelliferone e di una componente sesquiterpenica con diverso numero di anelli carbociclici. Degradazioni sistematiche hanno rigorosamente provato per il farnesiferolo A la struttura I e reso probabile per il farnesiferolo B la struttura II. Notevole nel caso del farnesiferolo A è la configurazione assoluta che risulta di tipo antipodo a quella cosiddetta naturale degli anelli A e B della maggioranza dei di- e i tutti di triterpeni.

Da un punto di vista biogenetico è interessante il paragone delle strutture I e II con quella dell'umbelliprenina (III), che ne può essere considerata l'immediato precursore.



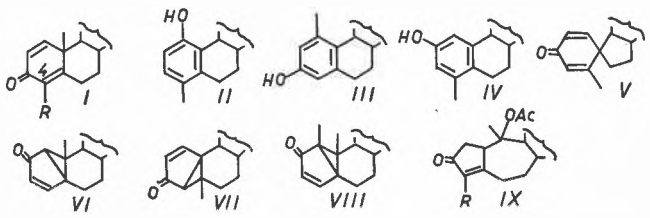
Autoreferat

Sonntag, 14. September

E. Utzinger, H. Dutler, K. Weinberg, D. Arigoni und O. Jeger (Zürich), *Photochemische Umwandlungen ungesättigter Steroidketone*

Die Bestrahlung von gekreuzten Steroid-Dienonen vom Typus I (R = H) mit ultraviolettem Licht in Dioxan-Lösung führt zu einem Gemisch von isomeren Verbindungen, welches mindestens 8 Komponenten enthält. Von diesen sind bisher die Verbindungen II, III, IV, V und VI bzw. VII strukturell aufgeklärt worden.

Eine Seitenkette in Stellung 4 des Ausgangsmaterials (I, R = Me) beeinflußt in maßgebender Weise den Verlauf der photochemischen Umwandlungen. Unter analogen Bedingungen der Bestrahlung entsteht in diesem Falle in ausgezeichneter Ausbeute ein einheitliches Photoprodukt, für welches die Struktur VIII abgeleitet wird.



Bestrahlung von I (R = H bzw. Me) in Eisessig-Lösung ergibt u. a. Verbindungen vom Typus IX, welche auch durch säurekatalysierte Isomerisierung von VI bzw. VIII zugänglich sind.

Autoreferat

A. Lutz und O. Schnider (Basel), *Schlafmittel der Pyridin- und Piperidin-Reihe* (als kurze Mitteilung auf Seite 291 veröffentlicht).

R. Rüegg, W. Guex, M. Montavon, U. Schwieter, G. Saucy und O. Isler (Basel), *Carotinoide vom Typus des Torularhodins und Apocarotinals* (als kurze Mitteilung auf Seite 327 veröffentlicht).

G. Saucy, R. Marbet, H. Lindlar und O. Isler (Basel), *Eine neue Synthese von Citral und verwandten Verbindungen* (als kurze Mitteilung auf Seite 326 veröffentlicht).

R. H. H. Richter (Bern), *Über die quantitative Bestimmung der Xanthurensäure im Urin* (als kurze Mitteilung auf Seite 328 veröffentlicht).

W. Buser und W. Minder (Bern), *Ergebnisse einer Versuchsanlage zur Entfernung radioaktiver Spaltprodukte aus Zisternenwasser* (erscheint demnächst in der *Chimia*).

R. Lukeš und V. Dědek (Prag), *Über Konstitution und einige Reaktionen der sogenannten Δ^2-Pyrroline*

Auf Grund des UR-Spektrums von 1,3,3-Trimethyl-2-äthyliden-pyrrolidin wurde durch Vergleich der UR-Spektra festgestellt, daß die meisten, bisher als 1-Methyl-2-alkyl-Δ^2-pyrroline bezeichneten zyklischen Vinylamine als Verbindungen mit exozyklischer C=C-Doppelbindung, d.h. als 1-Methyl-2-alkylidenpyrrolidine, angesehen werden sollen. Als wahre Δ^2-Pyrroline kann man nur 1,2-Dimethyl- und 1,2,3-Trimethyl-Δ^2-pyrrolin bezeichnen. Das 1-Methyl-2-isopropyl-Δ^2-pyrrolin hat sich als ein Gemisch mit dem entsprechenden 1-Methyl-2-isopropylidenpyrrolidin erwiesen.

Es ist durch die Anwesenheit der C=O-Absorptionsbande in den UR-Spektra bestätigt worden, daß die Feuchtigkeit die hydrolytische Ringspaltung dieser Verbindungen verursacht.

Wie durch die gaschromatographische Analyse festgestellt worden ist, spielt sich im Einklang mit der gefundenen Konstitution bei der Methylierung von 1-Methyl-2-äthyliden- und 1,3-Dimethyl-2-äthylidenpyrrolidin außer der N-Alkylierung auch die C-Alkylierung in der Seitenkette ab, während bei dem 1,2-Dimethyl-Δ^2-pyrrolin die C-Alkylierung in dem Pyrrolinkern stattfindet.

1-Methyl-2-alkyl-Δ^2-pyrroline sowie auch 1-Methyl-2-alkylidenpyrrolidine kann man mit der Ameisensäure reduzieren. Im Falle von 1,3-Dimethyl-2-propylidenpyrrolidin ist ein stereospezifischer Verlauf beobachtet worden. *Autoreferat*

R. Lukeš, M. Prystaš, O. Štrouf und M. Ferles (Prag), *Über Reduktionen in der Pyridinreihe*

Aus der Picolinsäure und dem Picolinsäureäthylester entsteht bei der elektrolytischen Reduktion an der Bleikathode in Schwefelsäurelösung 2-Picolin, 2-Pipecolin, Δ^4-2-Pipecolein, Pipecolinsäure und razemisches Baikiain. Isonicotinsäure liefert bei der elektrolytischen Reduktion 4-Picolin, 4-Pipecolin, Δ^3-4-Pipecolein und Isonipecotinsäure. Unter ähnlichen Bedingungen entsteht aus der Nicotinsäure 3-Pipecolin, die beiden 3-Pipecoleine Δ^3 und Δ^4 und Guvazin.

Aus dem quaternären Salz des Picolinsäureäthylesters mit Dimethylsulfat erhielten wir 1,2-Dimethylpiperidin, 1,2-Dimethyl-Δ^4-piperidein und ein Gemisch von N-Methylpipecolinsäure und DL-N-Methylbaikiain. Das quaternäre Salz des Nicotinsäureäthylesters liefert 1,3-Dimethylpiperidin, 1,3-Dimethylpiperidin, 1,3-Dimethyl-Δ^4-piperidein und Arecaidin. Bei der elektrolytischen Reduktion des Isonicotinsäureäthylestermethomethylsulfats bildet sich 1,4-Dimethylpiperidin, 1,4-Dimethyl-Δ^3-piperidein und N-Methylisonipecotinsäure.

Weiter haben wir die katalytische Hochdruckhydrierung der Pyridincarbonsäureester untersucht. Bei der katalytischen Hochdruckhydrierung des Isonicotinsäuremethylesters auf dem Adkinskatalysator bei 270 °C entstand 1-Methyl-3-äthylpyrrolidin. Aus dem Isonicotinsäureäthylester bildet sich 1,3-Diäthylpyrrolidin. Unter ähnlichen Bedingungen liefert Nicotinsäureäthylester 1-Äthylpiperidin, 1-Äthyl-3-methylpiperidin, 1-Äthyl-3-methylpiperidon-2 und 1-Äthyl-3-äthoxymethylpiperidin. Aus dem Picolinsäureäthylester entsteht bei der Hochdruckhydrierung bloß 1-Äthylpiperidin. *Autoreferat*

G. Schwarzenbach und J. Meier (Zürich), *Die in Lösungen der Vanadinsäure und der Vanadate vorhandenen Ionen* (als kurze Mitteilung auf Seite 328 veröffentlicht).

P. Guyer, D. Thomas und A. Guyer (Zürich), *Kohlenoxydhydrierung bei Drucken bis 2000 at* (erscheint in *Helv. Chim. Acta*).

W. Richarz, M. Lutz und A. Guyer (Zürich), *Katalytische Aminierung von Methanol* (erscheint in *Helv. Chim. Acta*).

L. de Witte (Laguna Beach, Kalifornien), *Analyse des Gibbsschen Adsorptionstheorems*

In vorhergehenden Aufsätzen, welche in der *Kolloid-Zeitschrift* erschienen, ist nachgewiesen worden, daß drei der unabhängigen Ableitungen des Gibbsschen Adsorptionstheorems, nämlich diejenige von Gouy und Milner, diejenige von Guggenheim und die Ableitung von Fowler und Guggenheim, ungültig sind. Außerdem ist gezeigt worden, daß es eine völlig verschiedene Adsorptionsbeziehung gibt, die von J. J. Thomson aufgestellt worden war, und diese Beziehung ist vom Verfasser in allgemeiner Form ausgearbeitet worden. Schließlich ist angegeben worden, daß alle übrigbleibenden unabhängigen Ableitungen mit der ursprünglichen Gibbsschen Ableitung den Gebrauch der Anfangsbeziehung und bestimmte diese Beziehung betreffende Annahmen gemein haben.

Der heutige Aufsatz zeigt, daß in der Formulierung der Anfangsbeziehung

$$dE = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dm_i$$

Gibbs die Bedingung vernachlässigt, daß für eine gegebene Oberflächengröße der Flüssigkeitsteil der Oberflächenschicht ein bestimmtes konstantes Volumen hat und daß die Versetzung des Lösungsstoffes in die Oberflächenschicht nur wie Volumenaustausch des Lösungsstoffes und Lösungsmittels stattfinden kann. Aus dieser Bedingung folgt, daß vielmehr die chemischen Austauschpotentiale des Lösungsstoffes und Lösungsmittels für die Oberflächen- und Massenphasen als die chemische Potentiale der Einzelsubstanzen gleich sein sollen und daß die μ_i in der Anfangsbeziehung diese Austauschpotentiale angeben sollen.

Der Charakter der Austauschpotentiale folgt aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung $(\delta S)_E \leqslant 0$. Es wird gezeigt, daß die neuen μ_i von der Oberflächengröße abhängig sind, so daß

$$\left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)_{S, V, m_i} \neq \gamma.$$

Aus diesem Grunde sind weder die Anfangsbeziehung noch die ihr entsprechende Beziehung für die Oberflächenüberschußenergie:

$$dE^s = TdS^s + \gamma dA + \sum_i \mu_i dm_i^s$$

exakt differentiale Ausdrücke. Die Voraussetzung, daß diese Differentiale exakt seien, bildete einen äußerst wesentlichen Darlegungspunkt der Gibbsschen Ableitung und der übrigbleibenden unabhängigen Ableitungen. Die Widerlegung dieser Voraussetzung macht das Gibbssche Adsorptionstheorem einschließlich seiner wohlbekannten vereinfachten Form, der Gibbsschen Differentialgleichung, ungültig. Die Einführung der Austauschpotentiale in der Gibbsschen Analyse führt unmittelbar auf die Gleichung von J. J. Thomson und auf die mehr allgemeine kinetische Adsorptionsbeziehung. *Autoreferat*

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

78. Ordentliche Generalversammlung vom 25. und 26. September in Genf

Am Donnerstag und Freitag fand in Genf, in der Aula der Universität, die 78. ordentliche Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie statt. Mit etwa 250 Teilnehmern aus der ganzen Schweiz vereinigten sich die Spitzen der zweitmächtigsten Industrie unseres Landes.

Im besonderen konnte der Präsident, Dr. Dr. h. c. A. Wilhelm, Vizepräsident des Verwaltungsrates der Ciba, Vertreter der Genfer Kantonsregierung, der Bundesverwaltung und sämtlicher schweizerischer Hochschulen und die Ehrenmitglieder begrüßen. Nach der Begrüßungsansprache wurden die obligaten

Traktanden in kürzester Zeit erledigt. Dr. WILHELM wurde als Präsident für 1959 mit Akklamation wiedergewählt, womit dieser sein dreizehntes Präsidialjahr beginnen kann.

Im Anschluß an die Generalversammlung hielt Herr Prof. Dr. K. SCHMID, ehemaliger Rektor der ETH, einen Vortrag über das Thema «Laiengedanken vor dem Atomzeitalter», worin er als Philosoph über den Einfluß der Erkenntnisse der modernen Physik auf das Denken des Menschen sprach. Am Abend vereinigten sich die Teilnehmer zum offiziellen Bankett, bei dem verschiedene Vertreter (Regierung, Universität Genf) zu Worte kamen und die Industriellen in Genf willkommen hießen.

Am Freitag hatten die Teilnehmer die Gelegenheit, das CERN (Centre Européen pour la Recherche Nucléaire) zu besichtigen, wo gegenwärtig der größte Teilchenbeschleuniger der Welt, ein Proton-Synchrotron, im Bau begriffen ist.

Zum Abschluß der Tagung fanden sich viele Teilnehmer zum Besuch der berühmten Sammlung und Bibliothek Dr. Martin Bodmer in Cologny ein. *H. Brügger*

Ansprache des Präsidenten Dr. Dr. h.c. A. WILHELM

anläßlich der 78. Generalversammlung
vom 2. Oktober 1958 in Genf

Als Tagungsort für unsere Generalversammlung haben wir dieses Jahr Genf gewählt. Das ist nicht von ungefähr. Wohl haben die unvergleichliche Schönheit der Landschaft und die Liebenswürdigkeit ihrer Bewohner bei dem Entschluß, in diesen Herbsttagen hieherzukommen, eine wichtige Rolle gespielt. Ausschlaggebend aber war der Umstand, daß die Mitglieder unserer Gesellschaft dem CERN einen längst fälligen Besuch abzustatten wünschten.

Einmal mehr bestätigt sich die unwiderstehliche Anziehungskraft, die der westliche Eckpfeiler unseres Landes auf die Eidgenossen aller Gaue auszuüben vermag. Das verdankt diese Stadt in erster Linie der Universalität ihres Geistes. Gewaltig ist der Beitrag, der im Laufe der Jahrhunderte hier an die Entwicklung der Physik, der Chemie, der Medizin, der Physiologie, der Biologie, der Zoologie und der Botanik geleistet wurde.

Weil wir uns vornehmlich im Kreise chemischer Fachleute befinden, so möchten wir uns mit Verehrung an die hier entstandenen Arbeiten von SÉNEBIER über die Funktion des Chlorophylls, ebenso an die Untersuchungen von SAUSSURE und BONNET über die Atmung der Pflanzen erinnern. SAUSSURE wies hier bereits im Jahre 1802 den Wert der Mineralsalze in den Düngemitteln nach. Historische Bedeutung erlangten die Versuche, die RAOUL PICTET den ersten flüssigen Sauerstoff beobachten ließen. PHILIPPE-A. GUYE, ein Bahnbrecher der Stereochemie, hat hier eingehende Untersuchungen über die Bindung des Luftstickstoffes, MARIGNAC über die Bestimmungen der Atomgewichte ausgeführt. An der hiesigen Universität lehrte Professor GRAEBE, viele Jahre nachdem er seinen Ruhm in der Wissenschaft zusammen mit seinem Kollegen LIEBERMANN durch die Synthese des künstlichen Alizarins begründet hatte.

Endlich ist an dieser Stelle die ebenso rühmliche wie wenig bekannte Tatsache zu erwähnen, daß in Genf um die Mitte des 18. Jahrhunderts, von England aus angeregt, die Pockenimpfung eingeführt wurde. Andere Städte des Kontinents folgten dieser hervorragenden Pionierleistung erst in weitem Abstand.

In Genf ist aber auch eine der Urgründungen der schweizerischen Teerfarbenindustrie beheimatet. NICOLAS JAQUET hat in seiner wohldokumentierten Dissertation über die Basler Farbenindustrie im Jahre 1921 dargelegt, daß in den sechziger Jahren zwei Produktionsstätten in La Plaine bei Genf errichtet worden sind. Die erste Firma wurde im Jahre 1863 unter der raison sociale F. FOL und GARDY aufgebaut. Die zweite Fabrik begründete PROSPER MONNET aus Lyon im Jahre 1868, der das Fabrikationsverfahren des Azaleins, das bei Monnet & Dury in Lyon ausgeübt wurde, hierher verpflanzte. Beiden Firmen war allerdings in La Plaine kein bleibender Erfolg beschieden.

Aber die ersprießliche Atmosphäre für die Entwicklung der chemischen Industrie am Rhonestrom hat durch diesen Mißerfolg keine Beeinträchtigung erfahren. Eine charmante Tochter aus der Synthesefamilie der Teerderivate, umgeben von attraktiven Nymphen aus der Fülle wohlriechender Naturstoffe, hat dank dem Genius weitblickender Männer der Praxis und der Wissenschaft hier ein eigenes Reservat der organischen Chemie begründet, dasjenige der Extraktion und namentlich der Synthese von Riech- und Aromastoffen. Diese Industrie hat durch ihr wissenschaftliches Potential und durch ihre den Erdball umspannende Verkaufsorganisation Weltruf begründet. Sie hat deshalb zum industriellen Prestige Genfs Entscheidendes beigetragen. Sie ist ein Schulbeispiel einer aufs höchste entwickelten Spezialitätenindustrie.

Nun sind aber in der allerneuesten Geschichte Genfs Dinge vorgefallen, denen für die künftige Orientierung der chemischen Wissenschaft und damit auch der chemischen Industrie schicksalshafte Bedeutung zukommt: Einmal die aus aller Welt beschickte Atomkonferenz im Jahre 1955, die kernphysikalische Ausstellung im gleichen Jahre und die Errichtung des die Welt zu einem Solidaritätsakt erster Ordnung vereinigenden Centre Européen de Recherches Nucléaires. Vor drei Wochen wurden hier sodann die Tore der so erfolgreichen zweiten Ausstellung des «Atom for Peace» geschlossen, unter deren Auspizien auch die spektakuläre zweite Konferenz für die friedliche Verwertung der Atomenergie getagt hat. Wer während dieser Ausstellung Gelegenheit hatte, dem Palais des Nations einen Besuch abzustatten, gelangte in dieser spannungsvollen Atmosphäre unter den Eindruck, daß die Welt im Zeichen der Wissenschaft eine neue tragfähige Basis der friedlichen Zusammenarbeit gefunden hat. Daß diese Zusammenarbeit das zentrale Gebiet der Energieversorgung beschlägt und dazu in alle Fortschrittsgebiete der Wirtschaft eingreift, verleiht ihr erhöhte Geltungskraft.

Genf ist also nicht nur eine Stadt mit großer historischer und wissenschaftlicher Vergangenheit. Sie ist auch eine lebensfrische Metropole der Gegenwart, reich und vielgestaltig in ihrem Innenleben, mannigfaltig und nuanciert in ihren Beziehungen zum Ausland. Das führt uns auf den naheliegenden Gedanken, die Integration Europas einmal in ihren Auswirkungen auf diese Stadt mit ihrem ungebrochenen Lebenswillen näher zu analysieren. Wir gelangen so mitten in die aktuellen Probleme, die unsere Gesellschaft so nachhaltig beschäftigen. Die gallische Herkunft dieser alten Siedlung wird uns dabei vor allzu theoretischen Spekulationen wohlwollend behüten.

Eine der Säulen, auf denen das hohe Ansehen und der Wohlstand dieser Stadt beruhen, ist ihr Bankwesen, das, Jahrhunderte hindurch von alteingesessenen Familien gepflegt, seiner ursprünglichen Zweckbestimmung, den privaten Besitz zu erhalten und zu äufnen, zu allen Zeiten in vorbildlicher Weise treugeblieben ist. Eine konservative Finanzwirtschaft der Stadtverwaltung und die Zugehörigkeit zu der in Dingen der Finanzpolitik ebenso vorsichtigen Eidgenossenschaft verliehen dem genferischen Bankwesen seine berühmt gewordene Kontinuität. Der Weiterbestand dieses Gewerbes bildet eine der wichtigsten Wurzeln, von denen die künftige Blüte der genferischen Wirtschaft abhängt. Das hat nun allerdings zur unab-

dingbaren Voraussetzung, daß die Schweiz im vollen Genuß der freien Konvertibilität ihrer Währung verbleibt und daß weder die Vollbeschäftigung «um jeden Preis» noch die übertriebene Ausgabenpolitik eines mißverstandenen Wohlfahrtsstaates die internationale Stellung der schweizerischen Währung gefährden. Eine schwache Währung würde das Prestige des Genfer Bankiers zerstören. Was für den Genfer Bankier gilt, trifft auch für alle jene schweizerischen Dienste im Bank-, Verkehrs-, Versicherungs- und Treuhandwesen sowie in der Wirtschaft im allgemeinen zu, die unsere Zahlungsbilanz in so reichlichem Maße alimentieren helfen.

So gelangen wir im Anblick dieses bewährten, den Stürmen der Zeit auch heute noch trotzenden genferischen Bankgewerbes zur eindeutigen Schlußfolgerung, daß es nur *eine* Form der wirkungsvollen Integration Europas geben kann, nämlich diejenige, welche ihre Bemühungen in erster Linie auf die Stabilität der Währung und auf die Gesundheit der öffentlichen Finanzwirtschaft aller an einer Wirtschaftszusammenarbeit mitwirkenden Staaten richtet. Mit der freien Konvertibilität der Währungen kehrt das Vertrauen in Europa zurück. Mit dem Vertrauen belebt sich der internationale Kapitalmarkt, dieser wirkungsvolle Hebelarm im dynamischen Ablauf einer progressiven Wirtschaft. Der Weg wird frei für die private Initiative in Europa, in Amerika, in der Welt. Es erübrigen sich die auf Zwang und Mißtrauen beruhenden Reglementierungen. Daß auf dem Weg zu einer kompromißlosen Konvertibilität Tatbestände wie der Protektionismus der Vereinigten Staaten, das englische Präferenzsystem, die schwer auszubalancierenden Budgetdefizite europäischer und überseeischer Staaten mit all ihren erdenklichen Nuancierungen in der Devisenbewirtschaftung zu überwinden sind, ist uns wohl bewußt. Die Schwierigkeiten, solcher Hemmnisse Herr zu werden, befreien uns aber nicht von der Pflicht, den Weg Europas in seiner endgültigen Zielsetzung zu erkennen. Die durchgreifende Sanierung, die Europa im Schoße der OECE und dank der vielseitigen Zusammenarbeit mit Amerika seit Ende des Zweiten Weltkrieges erlebt hat, ermutigt jeden objektiven Beobachter, daran zu glauben, daß auch das Ziel der freien Konvertibilität in einem durchaus vernünftigen Zeitraum erreicht werden kann.

In einer solchen Perspektive gesehen, gehört die Integration Europas zu den *idées-maîtresses* dieses Jahrhunderts. Sie kann jedoch nur echt sein, wenn sie sich als Etappe einer Integration in einem noch größeren Rahmen, im Kreise der Atlantikländer und in weiterer Folge im weltwirtschaftlichen Geltungsbereich ankündigt. Mit dieser Auffassung befinden wir uns keineswegs allein. Die Koordination der EPU mit der Sterling Area, die Partnership Policy zwischen den Vereinigten Staaten, der World Bank, der International Finance Corporation und dem International Monetary Fund in den letzten Jahren, die gemischt staats- und privatwirtschaftlichen Hilfeleistungen an die Entwicklungsländer in Asien, Südamerika und Afrika sind vielversprechende Anfänge. Wenn wir das neue, vom amerikanischen Präsidenten vor kurzem unterzeichnete Reciprocal Trade Agreement unter diesem Gesichtswinkel analysieren, so sprechen auch aus ihm Kräfte, die mehr und mehr die Überwindung des Isolationismus, Weltoffenheit und Bereitschaft zur Zusammenarbeit mit den übrigen Partnern der Weltwirtschaft erhoffen lassen.

Folgen wir der Genesis dieser Metamorphose in der amerikanischen Geisteshaltung. Am Anfang stand der Marshall-Plan. Die von Jahr zu Jahr sich wiederholende amerikanische Wirtschaftshilfe bildete die logische Fortsetzung. Das Zusammenwirken im Schoße der panamerikanischen Organisation und der ANZUS, das jüngste Angebot Eisenhowers an Südamerika und den Nahen Osten bilden den schlagenden Beweis dafür, daß Amerika die weite Welt für seinen eigenen Existenzkampf benötigt. Einer kontinuierlichen Wirtschaftskonjunktur können sich auch die USA nur dann erfreuen, wenn sie sich mit Europa, mit Südamerika, mit Asien integrieren.

Diese Erfahrung deckt sich mit der europäischen. Unser Kontinent hat im Laufe seiner Geschichte oft genug den Beweis erbracht, daß jedes Denken in der Richtung der Abschließung das ganze Gebäude der Wirtschaft schwächte und dazu noch in den Gefahrenherd unheimlicher politischer Ideologien hineinführte. Es ist eben keine Harmonisierung der Wirtschaft nach innen zu erzielen, wenn und solange diese durch eine Disharmonie zur Außenwelt erkauft werden muß. Auch läßt sich keine Integration der europäischen Wirtschaft herbeiführen, wenn diese mit der Desintegration historischer Beziehungen zu den außereuropäischen Ländern und sogar mit einer Desintegration der in der OECE und in der EPU im Laufe schwieriger Jahre aufgebauten Arbeitsgemeinschaft beginnen soll.

Der Anachronismus der ökonomischen Postulate der europäischen Marktgemeinschaft springt aber vielleicht beim Problem der Handelsverzerrungen besonders in die Augen, das in den Besprechungen um die Freihandelszone nunmehr in ein kritisches Stadium gelangt ist. Während die außereuropäischen Wirtschaftsmächte sich anschicken, ihrer Exportkampagne einen ausgesprochen aggressiven Charakter zu verleihen, versucht man in Europa, die Entstehung kostengünstigerer Produktionsstandorte und kostensenkender Belieferungsquellen mit einer ausgeklügelten Dialektik systematisch zu paralysieren. Man setzt sich zur Wehr gegen den Wandel. Man will Länder wie die Schweiz durch beträchtliche Zollerhöhungen sogar zwingen, ihr Preisgefüge mit neuen, zusätzlichen Kosten zu belasten. Dabei vergißt man, daß die Wirtschaft das voranstürmende Leben ist und daß Zollmauern den Verlust der europäischen Durchschlagskraft im Kampf um die Märkte der Außenwelt bedeuten. Die Bekämpfung der Handelsverzerrungen und Verkehrsverlagerungen als Grundprinzip einer Wirtschaftskonzeption nimmt sich im Lichte der chemischen Industrie besonders grotesk aus. Erstens steht sie in flagrantem Widerspruch zu der von einzelnen Mitgliedländern der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft zielbewußt betriebenen Propaganda für die Errichtung neuer Fabrikationsanlagen durch überseeische Industriegruppen im Raume des Gemeinsamen Marktes. Weiterhin steht sie in offensichtlichem Gegensatz zur Lebensaufgabe der in unserer Branche tätigen Wissenschafter, Techniker und Kaufleute. Nur derjenige ist in diesem Industriezweig erfolgreich, dem es gelingt, die Elastizität zum Lebensprinzip seiner Unternehmertätigkeit zu erheben. Der Marché commun hingegen, ein Meisterstück zwischenstaatlicher Planungsbürokratie, der sich in seinen Wettbewerbsregeln für das freie Spiel der Kräfte besonders nachhaltig einsetzt, sieht hier seine Zielsetzung im Konservieren des Hergebrachten. Und das in einem Zeitpunkt, in dem die Leistungsfähigkeit der chemischen Unternehmungen auf der ganzen Welt sozusagen am Rhythmus einer ununterbrochenen Erneuerung der Warensortimente und der steten Modernisierung der Arbeits- und Forschungsmethoden gemessen wird.

Meine bisherigen Ausführungen mögen vielleicht den Anschein erwecken, als ob ich meine Werturteile zu sehr unter wirtschaftlich-utilitären Gesichtspunkten zu fällen neige.

In der Stadt, wo das Internationale Rote Kreuz entstanden ist, das einen mächtigen Einfluß auf die Humanisierung der Kriegsführung ausübte, wo die Société des Nations den ersten Versuch einer weltumspannenden politischen Organisation unternahm, wo zahlreiche internationale Konferenzen auf den verschiedensten Gebieten immer wieder neu versuchen, die Zusammenarbeit der Menschheit auf breitester Grundlage zu verwirklichen, betrachtet man die künftige Organisation und die Aufgabenstellung Europas zwangsläufig von einem weltweiten Gesichtswinkel aus. Dabei stößt man unvermittelt auf die Frage, ob es denn nicht besser wäre, wenn die europäischen Staatsmänner ihre intellektuellen und ihre moralischen Fähigkeiten statt auf innere Organisationsstreitigkeiten auf die Lösung der dringenden kulturellen und wirtschaftlichen Pro-

bleme der Außenwelt richten würden. Die Koordinationsprobleme des Europäischen Marktes mit der Präferenzzone des britischen Commonwealth und mit den eine Sonderbehandlung genießenden Überseegebieten des Gemeinsamen Marktes zeigen bereits mit aller Deutlichkeit, welch unüberbrückbare Gegensätze ein Denken in geschlossenen Räumen für die Zukunft Europas zur Folge haben müßte.

Jedermann weiß, daß es heute an allen Fronten der westlichen Kultur in erster Linie um das Schicksal der in einem ungeheuren Wachstumsprozeß begriffenen Völker der unterentwickelten Länder geht. Man weiß auch, daß jede Anstrengung, ihnen Hilfe zu bringen, die Zukunftschancen Europas verbessert. Man weiß sogar, daß die Unfähigkeit, diesem Problem in wirkungsvoller Weise beizukommen, die Weiterexistenz Europas in Frage stellt. Im Anblick einer solchen dramatischen Problematik streitet man sich in endlosen Konferenzen um Harmonisierung und Ausgleichstaxen, um einfache oder doppelte chemische, biochemische oder physikochemische Umwandlung, die ein Produkt erfahren soll, um den Zonenursprung und damit das Heimatrecht in der Freihandelszone zu erlangen.

So betrachtet, muß jeder Unvoreingenommene zum Schluß gelangen, daß die Europagespräche in irgendeiner Weise die klare Sicht verloren haben und auf ein falsches Geleise geraten sind. Fragt man sich nach den Gründen, so können sie bei reiflicher Überlegung nur in der Zusammensetzung und im Funktionieren der Organe liegen, die sich heute der Verantwortung für die Zukunft des wirtschaftlichen Schicksals unseres Kontinentes bemächtigt haben. In der OECE und in der EPU half ganz Europa mit, klare Grundsätze für eine gedeihliche Zusammenarbeit auf europäischer Ebene ausfindig zu machen. Heute aber hat ein Block von sechs Staaten ohne Fühlungnahme mit anderen Nationen das übrige Europa durch ein politisch begründetes Vertragswerk vor ein *fait accompli* gestellt, dessen Regeln ohne jeden Zweifel der weltweiten Perspektive der schweizerischen Wirtschaft zuwiderlaufen.

Ein Rechtsgebäude, das nicht auf der Willensübereinstimmung der Parteien beruht, steht auf schwankendem Fundament. Die Schweiz hat in ihrer wechselvollen Geschichte der Außenhandelspolitik nie – auch nicht in den Notzeiten zweier Weltkriege – eine solche Mißachtung ihrer Partnerschaft bei der Ausarbeitung neuer Organisationsprinzipien für die Ordnung der Handelsbeziehungen auf europäischem Boden, dazu noch mit weltweiten Auswirkungen, erfahren.

Der Vertrag von Rom besitzt eine Aureole, die ihm den Charakter der Unantastbarkeit verleiht. Die europäische Wirtschaftsgemeinschaft ist trotz aller Anfangsschwierigkeiten ein Faktum, mit dem wir rechnen müssen. Der Chemie als einer der Eliten unter den Industrien ist in diesem Zusammenhang eine verantwortungsvolle Rolle zugewiesen. Sie verfügt über ein reiches Beziehungsnetz zur Außenwelt und daher auch über wertvolle Verbindungen zu ihren Schwesterindustrien in den europäischen Nachbarländern. Es gilt daher für unser Land und für unsere Industrie, daraus die Konsequenzen zu ziehen. Sie sind harter Natur. Wie auch die endgültige Regelung unserer Europa-Amalgamation aussehen mag, sicher bereitet uns der Marché commun, besonders wenn er nicht von Anfang an durch eine ihrem Namen Ehre machende *Frei*-Handelszone ergänzt wird, eine reichlich erschwerte Zukunft.

Daraus ergibt sich für alle Unternehmungen die Schlußfolgerung, ihre Widerstandskraft im Lichte der kommenden Dinge einer eingehenden Prüfung zu unterziehen und gegebenenfalls unter Heranziehung wissenschaftlicher Forschungsstellen eine Vereinigung in Studien- und Arbeitsgemeinschaften zu bewerkstelligen. Auf diese Weise würde die Umstellung auf verbesserte oder neue Verwaltungs-, Fabrikations- und Verkaufsmethoden erleichtert und der eventuell erforderliche Kontakt mit den staatlichen Stellen vereinfacht. Die Initiative sollte aber von den privaten Unternehmungen ausgehen. Die Wirtschaftsorganisationen sind bei diesen Arbeiten ebenfalls einzuschalten, weil sie in der weiteren Entwicklung wertvolle Verbindungsbrücken zu den ausländischen Industriegruppen darstellen, mit denen für wichtige Probleme der europäischen Zusammenarbeit gemeinsame Lösungen diskutiert und gefunden werden müssen.

Es gilt aber, diese Probleme nicht *ad calendas graecas* hinauszuschieben. Sie müssen, ich wiederhole es, heute an die Hand genommen werden. Sie sind für die Erhaltung eines gesunden Fundamentes alteingesessener Industriezweige ebenso wichtig wie für Unternehmungen modernster Prägung. Ein auf Versicherungsbasis aufzubauendes Instrument einer Art *Risikogarantie für die Umstellung von Fabrikationsbetrieben auf neue Arbeitsgebiete* vermöchte wohl auch die staatliche Mithilfe anzuregen. Eine solche könnte für die schweizerischen Firmen ebenso wichtig werden wie die *Exportrisikogarantie*, die unsere Ausfuhr zu schützen und zu beleben hat. Auch wäre es wahrscheinlich bei rechtzeitiger engster Fühlungnahme unter den Firmen möglich, die im Römer Vertrag stipulierten und dem technischen Fortschritt dienenden privatwirtschaftlichen Vereinbarungen versuchsweise einer Zeit der Bewährung in der Praxis zu unterziehen. Endlich ertragen aber auch das höchst dringende Problem einer umfassenden Mobilisierung der privaten Finanzquellen zur Lösung dieser Zukunftsaufgaben sowie die Kapitalhilfe zugunsten der Entwicklungsländer, eventuell in Zusammenarbeit mit internationalen Organisationen, keinen weiteren Aufschub.

Wenn wir unserer Verpflichtung als Unternehmer nachgekommen sind, so müssen wir uns zum Schluß auch als Bürger die Frage stellen: Welche Haltung beziehen wir als Mitglied einer eventuell zustande kommenden Freihandelszone?

Die Schweiz hat dem Grundsatz, daß die Politik die Kunst des Möglichen darstellt, von jeher weitgehend nachgelebt. In seiner Anwendung auf die heutige Lage bedeutet diese Maxime die Annahme des im März dieses Jahres im Hallstein-Komitee unterbreiteten Provisoriums, die Zölle im Rahmen der siebzehn OECE-Länder mit Wirkung ab 1. Januar 1959 für nichtlandwirtschaftliche Produkte ohne Präjudiz um 10 % zu ermäßigen. Mit einer solchen Regelung wäre für die Schweiz wertvolle Zeit gewonnen. Die Besprechungen eines für uns tragbaren Vertragswerkes könnten ohne Überstürzung vonstatten gehen. Nur wenn ein solcher Weg aus Gründen höherer Ordnung nicht beschreitbar ist, läßt es sich rechtfertigen, daß unser Land die Alternative bilateraler Vereinbarungen mit dem Block der Signatarmächte des Europavertrages wählt. Die Aussichten solcher Verhandlungen sind angesichts der Struktur unserer Handelsbilanz durchaus positiv zu bewerten, vorausgesetzt, daß wir uns der Schwere der Auseinandersetzung bewußt bleiben und uns in den Unterhandlungen durch einen starken Durchhaltewillen auszeichnen.

Die Quintessenz, die der französische Nationalökonom André Piettre in seinem hervorragenden Werk *Les Trois Ages de l'Economie* zieht, hat er selbst in folgende Formel geprägt: «Les civilisations naissent dans le sacré et meurent dans l'étatisme.»

Wenn die Architekten des neuen Europas sich dieser Einsicht bewußt bleiben, so erlaubt das auch der Schweiz, sich mit Begeisterung einer wirklichen europäischen Arbeitsgemeinschaft zur Verfügung zu stellen. Ihre wahre, in der Verantwortungsfreude des Individuums verwurzelte Demokratie, ihre säkulare, auf Toleranz beruhende rassenmäßige und sprachliche Integration, ihre auf die gegenseitige Achtung und Wertschätzung begründete Zusammenarbeit zwischen Privatwirtschaft und Staat, ihre politisch unbelasteten Beziehungen zur Außenwelt sind ein Patrimonium, welches auf einer europäischen Ebene entscheidende Bedeutung erlangen kann.

Wir kehren nach Genf zurück. Zum Abschluß unserer Tagung haben wir das Privilegium, die weltberühmte Sammlung von Manuskripten und Büchern des Herrn Martin

Bodmer in Cologny zu besichtigen. Dort werden wir zu den eigentlichen Quellen der europäischen Größe und ihrer schöpferischen Kräfte vordringen. Und diese Quellen sind ausschließlich geistiger Natur.

Auch die Europäische Wirtschaftsgemeinschaft ist kein mathematisches Rechenexempel. Auch sie kann nur als geistige Potenz bestehen. Wenn sie ihre Inspiration aus liberalen Grundsätzen schöpft und gewillt ist, in ihren Institutionen dem freien Unternehmertum ein angemessenes Mitspracherecht einzuräumen, so wird sie in einer Atmosphäre des Vertrauens historische Dimension erlangen und damit wirksam dazu beitragen, Europa vor einem weiteren Zerfall zu behüten.

Schweizerisches Komitee für Chemie / Comité Suisse de la Chimie

Auszug aus dem Tätigkeitsbericht für 1957/58

Die Zusammensetzung des Komitees hat im Berichtsjahr keine Änderungen erfahren. Seine Tätigkeit beschränkte sich auf die Erledigung der laufenden Geschäfte, da es für seine Hauptaufgabe, die Repräsentation der Schweiz in der *Union Internationale de Chimie pure et appliquée* (UICPA), nicht in Anspruch genommen wurde.

Als nächste Veranstaltungen der UICPA sind vorgesehen die *XX. Konferenz der Union* vom 26. bis 29. August 1959 in *München* und daran anschließend vom 30. August bis 6. Oktober, ebenfalls in *München*, der *XVII. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie.* Dieser wird der anorganischen Chemie gewidmet sein, doch sind als Ergänzungen auch Symposien über Biochemie und angewandte Chemie vorgesehen. Das vorläufige Programm und die Anmeldeformulare für den Kongreß liegen bereits auf.

Das Komitee genehmigte folgende Ernennungen von Vertretern der Schweiz in internationalen Kommissionen: Yvonne Rusconi (Genf), Mitarbeiterin von Professor P.-E. Wenger, als Mitglied der Kommission für analytische Reaktionen der Sektion für analytische Chemie der UICPA, und M. Sanz (Zentrallaboratorium des Kantonsspitals Genf) als Mitglied der Kommission für klinische Chemie der Sektion für biologische Chemie.

A. Bieler

Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie

Auszug aus dem Jahresbericht 1957/58

Die Stiftung war im Berichtsjahr nicht wesentlich stärker in Anspruch genommen als im Vorjahr, indem sie im Wintersemester 1957/58 zehn, im Sommersemester 1958 neun Stipendiaten unterstützte. Von diesen hielt sich die Hälfte in den USA, die übrigen in England, Frankreich und der Schweiz auf. Es ist bemerkenswert, daß die Zahl der in den USA arbeitenden Stipendiaten gegenüber den Vorjahren zurückgegangen ist. Diese Erscheinung darf darauf zurückgeführt werden, daß viele Schweizer dort als Assistenten Gehälter beziehen, die bedeutend höher als die Stipendien sind. Nach der auf Ende 1957 abgeschlossenen Jahresrechnung betragen das Stiftungskapital Fr. 170000.– und der Stipendien- und Betriebsfonds Fr. 547604.55. Den Einnahmen von Fr. 111821.20 stehen die aus Stipendien und Spesen bestehendenAusgaben von Fr. 90492.70 gegenüber. Das gesamte Stiftungsvermögen, einschließlich der zugesagten Firmenbeiträge, belief sich Ende 1957 auf 892604.05.

Die Finanzlage erlaubte es dem Vorstand der Stiftung, entsprechend den erhöhten Lebenskosten die Ansätze der nach dem 1. Oktober 1957 bewilligten Stipendien um ungefähr 10 % zu erhöhen. Die bisherigen Stipendiensätze waren namentlich für die Kandidaten in den USA ungenügend, doch werden sie auch nach der beschlossenen Erhöhung nicht an die den Assistenten bezahlten Gehälter heranreichen. Wieweit sich die Erhöhung der Stipendien auf die finanzielle Lage der Stiftung auswirken wird, hängt vor allem von der Zahl der in Zukunft zu unterstützenden Stipendiaten ab.

Der Berichterstatter, Professor P. Karrer (Zürich), spricht im Namen der Stiftung und der schweizerischen Hochschulen allen Stifterfirmen den besten Dank für ihre Zuwendungen im verflossenen Jahr aus und bittet die Stifter und Donatoren, der Stiftung weiterhin ihr Wohlwollen zu bekunden.

A. Bieler

Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH

Generalversammlung vom 27. September 1958 in Lenzburg

Die Versammlung der Vereinigung fand im Rahmen der Tagung der Gesellschaft Ehemaliger Studierender der ETH (GEP) statt. An der Generalversammlung im Hotel «Krone» in Lenzburg gab der Präsident, Dr. A. Krauer (Basel), anschließend an die Begrüßung einen Rückblick über die zur allgemeinen Befriedigung verlaufenen Jubiläumsveranstaltungen vom Sommer 1958. Jahresbericht und Rechnung wurden diskussionslos genehmigt und sämtliche Funktionäre der Vereinigung für ein weiteres Jahr bestätigt.

Die meisten Teilnehmer wohnten dann den Veranstaltungen der GEP in Lenzburg und Baden bei und machten am folgenden Tage bei schönstem Wetter die ausgezeichnet organisierte Exkursion nach Göschenen und auf die Göscheneralp zur Besichtigung der Kraftwerkbauten mit. An der Generalversammlung auf Schloß Lenzburg wurden als Vertreter der chemischen Richtung Dr. A. Ammann (Zürich) und Dr. F. Schnorf (Männedorf) neu in den Ausschuß der GEP gewählt, während Dr. A. Monsch (Thalwil) seinen Rücktritt erklärt hatte. *A. Bieler*

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Advances in Chemical Engineering, Vol. II. Herausgegeben von T. B. Drew und J. W. Hoopes jr. X + 338 Seiten. Academic Press Inc., New York 1958. Gebunden $ 9.50. – Von den verschiedenen Serien der *Advances* liegt jene über *Chemical Engineering* als eine der neuesten erst im zweiten Band vor. Dieser geht wie der vorhergehende von der Absicht aus, kritische Übersichten und nicht bloße Literaturzusammenstellungen über die neuere Entwicklung auf einzelnen Gebieten der Verfahrenstechnik zu bringen. Die Beiträge beschränken sich auf relativ wenige Einheitsoperationen, was eine um so gründlichere Bearbeitung derselben gestattet. Dies gilt im vorliegenden

Band insbesondere für das umfangreiche Kapitel über das Mischen fester Stoffe, welches eine eigentliche Monographie dieser Operation darstellt. Von weiteren Einheitsoperationen werden das Verdampfen von Flüssigkeiten, die Hochvakuumtechnik und die Stofftrennung durch Adsorption mit besonderer Berücksichtigung der chromatographischen Trennung behandelt. Aus neueren Gebieten der Verfahrenstechnik finden sich eine Übersicht über die Prinzipien der automatischen Verfahrenskontrolle und schließlich ein Kapitel über die Behandlung und Verarbeitung von radioaktiven festen, flüssigen und gasförmigen Spaltprodukten aus Kernreaktionen. Die neuere Literatur zu den einzelnen Kapiteln ist zum Teil bis 1957 berücksichtigt. *A. Bieler*

Ion Exchange Resins. 2. Auflage. Von R. KUNIN. XIII + 466 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden $ 11.–. – Der Verfasser dieses bekannten Werkes über den Ionenaustausch begründet die Herausgabe einer zweiten Auflage mit der raschen Entwicklung des Gebietes, welche sich schon darin äußert, daß die Zahl der Publikationen sich seit acht Jahren um das Doppelte auf ungefähr 1200 je Jahr erhöht hat. Einige Teilgebiete haben sich inzwischen aus bescheidenen Anfängen zu großer Bedeutung entwickelt, so die Hydrometallurgie, die Zuckerraffination und die spezifisch wirkenden Ionenaustauscher. Dazu sind ganz neue Gebiete gekommen, von denen nur die flüssigen Ionenaustauscher, die Verwendung in der Katalyse und in der Technik der Atomenergie erwähnt seien. – Der erste Teil des Werkes behandelt allgemeine Fragen des Ionenaustausches, wie die Theorie und den Mechanismus, die Charakteristiken der Anionen- und Kationenaustauscher und ihre Synthese. Das Hauptgewicht liegt aber in den Kapiteln über die praktische Anwendung der Ionenaustauscher. Außer den bereits genannten Gebieten sind vor allem die Wasserreinigung und die Anwendungen in der analytischen Chemie berücksichtigt. Ferner sind die Methoden zur Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften und der Beständigkeit zusammengefaßt. Die Konstruktion von Ionenaustauscheranlagen, über die bereits spezielle Werke vorliegen, wird zum Schluß nur kurz gestreift. Der Zweck des Buches, dem Chemiker einen Überblick über den heutigen Stand des Ionenaustausches zu vermitteln, darf auf jeden Fall als erfüllt betrachtet werden.

A. Bieler

Lehrbuch der organischen Chemie, Band III. Von F. KLAGES. XIX + 766 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1958. Gebunden DM 104.–. – Mit dem vorliegenden Band, Sondergebiete, schließt das dreibändige *Lehrbuch der organischen Chemie* von F. KLAGES ab. Wir finden in diesem Buche eine Besprechung der mineralisch vorkommenden organischen Verbindungen, der organischen Farbstoffe, ferner eine Übersicht über die Grundlagen der Chemie makromolekularer Verbindungen, dann eine ausführliche Behandlung verschiedener Gruppen von Naturstoffen: Kohlenhydrate, Isoprenabkömmlinge, Fette und natürliche Phenole einschließlich ihrer Derivate sowie der stickstoffhaltigen Naturstoffe und abschließend einen Abriß über die Grundlagen der Biochemie. KLAGES vermeidet es, den Leser mit einer großen Fülle von Einzeltatsachen zu belasten, vielmehr sucht er in erster Linie das tiefere Verständnis für ein Sachgebiet oder eine Verbindungsklasse zu wecken. Dieses Ziel erreicht der Verfasser, indem er sich nicht allein auf die Beschreibung von Verbindungen und Reaktionen beschränkt, sondern darüber hinaus stets die theoretischen Grundlagen mit einbezieht. Die klare Formulierung sowie die Art der Darstellung des Textes erleichtern es dem fortgeschrittenen Chemiestudenten, auch in die schwierigeren Probleme der organischen Chemie einzudringen. Durch die große Zahl eingestreuter Tabellen und Abbildungen, dann aber vor allem auch durch die besondere Sorgfalt, mit der kompliziertere Reaktionsabläufe formuliert wurden, wird der didaktische Wert dieses Buches noch erhöht. Das in erster Linie für fortgeschrittene Chemiestudenten geschriebene Werk vermittelt aber auch dem ausgebildeten Chemiker recht viele Anregungen, so daß es auch ihm zu weiterem Studium wärmstens empfohlen werden kann. *E. C. Grob*

Solvent-Extraction in Analytical Chemistry. Von G. H. MORRISON und H. FREISER. XI + 269 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1957. Gebunden $ 6.75. – Flüssig-flüssig-Extraktion anorganischer Materialien ist eine alte Technik, gehörte aber bis vor ein, zwei Jahrzehnten eher zu den Kuriositäten der analytischen Praxis. MORRISON und FREISER stellen die erste ausführliche Monographie und damit Übersicht der jüngsten Entwicklung dieses Gebietes zur Verfügung. Man erkennt die Bedeutung dieser Trennmethoden, die bereits seit Jahren aus der Großtechnik der Kernbrennstoffaufbereitung nicht mehr wegzudenken sind, daran, daß für 65 Elemente Extraktionsvorschriften oft mit mehreren verschiedenen Systemen angegeben und zahlreiche Anleitungen für die Trennung komplexer Gemische beschrieben werden. Dabei kommt immer wieder zum Ausdruck, wieviel Anregung die anorganische und analytische Chemie durch die Kernchemie und die Entwicklung organischer Komplexbildner erfahren hat. Das Buch gliedert sich in vier Abschnitte. Zunächst wird die physikalische Chemie der Extraktion besprochen. Die Bildung der extrahierbaren Partikeln, also Koordinationsvorgänge, insbesondere Chelierung, wird in einem kurzen Abriß dargestellt. Der Verteilungsvorgang selbst wird thermodynamisch definiert und das Verteilungsverhältnis einer ungeladenen Partikel mit der Löslichkeit der Chelate verknüpft unter Verwendung der Hildebrandschen Theorie der regulären Lösungen. Der zweite Teil handelt von der Extraktionstechnik. Diskontinuierliche, kontinuierliche und Gegenstromverteilung werden besprochen und typische Apparate zu ihrer Verwirklichung gezeigt (wobei Verteilungschromatographie weggelassen ist). Wertvoll sind viele praktische Hinweise, etwa über Vermeidung von Emulsionen, Verwendung von Tarnungs- und Aussalzmitteln, Kontrolle der Extraktion mit Radioisotopen und durch Kolorimetrie. Im dritten Teil sind, nach Komplexbildnern geordnet, über dreißig Extraktionssysteme mit Arbeitsbedingungen für verschiedene Metalle systematisch zusammengestellt. Eine ungeheure Menge von Information ist darin enthalten, die nicht nur für die Trennverfahren wichtig, sondern auch wegen der allgemein-chemischen Zusammenhänge äußerst interessant ist. Der Wert könnte durch die Angabe von Aziditäts- und Stabilitätskonstanten noch erhöht werden. Der vierte Teil schließlich enthält detaillierte Extraktionsvorschriften, nach Elementen alphabetisch geordnet, wobei auch Nichtmetalle behandelt sind. Die begrüßenswerte Neuerscheinung ist klar geschrieben und durch umfangreiche Literaturangaben gut dokumentiert. *E. Schumacher*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Achema 1958. Vortragstagung, Autoreferate der Vorträge. 168 Seiten. Dechema, Frankfurt am Main 1958. Broschiert.

Achema 1958. Ausstellungstagung, Presseberichte. 18 Hefte. Dechema, Frankfurt am Main 1958. Broschiert.

Outlines of Enzyme Chemistry. 2. Auflage. Von J. B. NEILANDS und P. K. STUMPF. 411 Seiten. John Wiley & Sons, New York / Chapman & Hall, London 1958. Gebunden $ 8.50.

Handbook of Chemical Microscopy, Vol. I. 3. Auflage. Von E. M. CHAMOT, B. S., Ph. D., und C. W. MASON, E. B., Ph. D. 502 Seiten. John Wiley & Sons, New York / Chapman & Hall, London 1958. Gebunden $ 14.00.

Tropfkörper und Belebungsbecken. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Band 5. Von H. LIEBMANN. 259 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1958. Gebunden DM 45.–.

Zeitschrift für physikalische Chemie. Sonderheft Internationales Polarographisches Kolloquium im Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden. 302 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig. Broschiert DM 32.–.

Taschenbuch der Stadt-Entwässerung. Von K. IMHOFF. 337 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1958. Gebunden.

Cholesterol. Von D. KRITCHEVSKY. XII + 291 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1958. Gebunden $ 9.75.

Halbleiter und Phosphore. Vorträge des Internationalen Kolloquiums 1956 in Garmisch-Partenkirchen. Herausgegeben von M. SCHÖN und H. WELKER. VIII + 684 Seiten. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig. Gebunden DM 68.–.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 43: *Hafnium,* Ergänzungsband. Herausgegeben vom Gmelin-Institut, Frankfurt am Main. II + 23 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Geheftet DM 17.–.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 45: *Germanium,* Ergänzungsband. Herausgegeben vom Gmelin-Institut, Frankfurt am Main. XLIV + 576 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Geheftet DM 332.–.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 42: *Zirkonium,* Ergänzungsband. Herausgegeben vom Gmelin-Institut, Frankfurt am Main. XXXVII + 448 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Geheftet DM 261.–.

International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics. Proceedings of the Eight Meeting, Madrid 1956. XII + 497 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 95 s.

Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen. 2., neubearbeitete Auflage. Herausgegeben von H. SIMON und R. SUHRMANN. XII + 747 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1958. Gebunden DM 97.50.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im September 1958, verglichen mit September 1957, sowie kumulativ für Januar bis September 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppe	Sept. 1958	Sept. 1957	I. bis III. Quartal (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	47 838	44 020	444 086	428 657
b) Chemikalien*	15 237	14 336	142 446	140 580
c) Farbwaren	24 360	22 731	200 859	241 004
d) Fette, Öle usw.**	3 244	2 691	24 941	27 334
Total	90 679	83 778	812 332	837 575

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat September 1958, verglichen mit September 1957, sowie kumulativ für Januar bis September 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Kategorien	Sept. 1958	Sept. 1957	I. bis III. Quartal (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Maschinen	124 472	121 161	1 142 822	1 092 651
Fahrzeuge	6 020	5 375	63 876	51 188
b) Uhren	102 350	119 372	783 024	909 238
Instrumente und Apparate	45 338	37 465	386 962	357 250
c) Chemische Erzeugnisse	90 679	83 778	812 332	837 575
d) Textilien	80 973	83 457	685 105	735 811
e) Erzeugnisse diverser Industrien	123 562	107 988	938 428	919 210
Total	573 394	558 596	4 812 548	4 902 923

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat September 1958, verglichen mit September 1957, sowie kumulativ für Januar bis September 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

Warengruppe	Sept. 1958	Sept. 1957	I. bis III. Quartal (kumulativ) 1958	1957
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	10 971	9 684	95 228	93 019
b) Chemikalien*	32 469	31 251	268 416	281 225
c) Farbwaren	4 269	5 691	37 417	50 410
d) Fette, Öle usw.**	8 035	6 674	59 192	77 083
Total	55 744	53 300	460 253	501 737

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Österreich: Anfangs September 1958 ist in Österreich ein neuer Zolltarif in Kraft getreten, über dessen Vorbereitungsarbeiten in der November-Nummer 1957 der *Chimia* berichtet wurde. Derselbe ist auf der Brüsseler Nomenklatur aufgebaut und bedeutet ferner einen Übergang vom bisher zur Anwendung gelangten Gewichtszoll auf den Wertzoll. Die Liste der für die Einfuhr nach Österreich liberalisierten Waren erfuhr im großen und ganzen keine Änderung, sie wurde lediglich auf die neue Nomenklatur umgestellt. In einigen wenigen Positionen ist die Liberalisierung sogar etwas erweitert worden. Hinsichtlich der im Juli letzten Jahres vereinbarten Kontingentsliste wurde den veränderten Verhältnissen dadurch Rechnung getragen, daß mit Protokoll vom 24. September 1958 für die Dauer vom 1. August 1958 bis 31. Juli 1959 – und der Möglichkeit einer stillschweigenden Verlängerung – eine neue Kontingentsliste aufgestellt wurde, in welcher einige seitens der Schweiz gestellte Wünsche angemessen Berücksichtigung gefunden haben.

tuationsbericht in der September-Nummer der *Chimia)* und

Türkei: Die Verhandlungen zwischen der Türkei (siehe Sihren Gläubigern haben im Rahmen der OECE begonnen. Sie erstrecken sich auf die Frage der Gewährung neuer Kredite an die Türkei und auf die Konsolidierung der bisher aufgelaufenen Fälligkeiten.

Pakistan: Zum Schutze und zur Förderung der einheimischen pharmazeutischen Industrie hat die pakistanische Zentralregierung für die Dauer von drei Jahren gewisse Änderungen in den Zollsätzen verfügt. Die Hilfe an die einheimische Industrie soll dadurch erfolgen, daß die Einfuhrzölle für Roh- und Hilfsstoffe, die für die Fabrikation von Pharmazeutika benötigt werden, eine Reduktion erfahren. Auch sollen den Importeuren von maschinellen Einrichtungen zwecks Modernisierung der pharmazeutischen Industrie alle Erleichterungen zuteil werden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Saure Monoazofarbstoffe

Sandoz AG, Basel:

330485 (55). Kupplung der Diazoverbindung aus einem *m*-Aminobenzolcarbonsäurealkylester, worin der Esterrest zwischen 8 und 12 C aufweist, mit einer 1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolonsulfonsäure. Echte gelbe Töne auf Wolle und Polyamiden.

Ciba AG, Basel:

330823 (54). Kupplung von Aminonaphtalinsulfonsäuren mit funktionell abgewandelter Sulfonsäuregruppe, mit diazotierten Aminen der Formel $H_2N–R–X$, worin R einen Rest der Benzolreihe und X eine substituierte Aminogruppe bedeuten. Für Seide, Wolle, Polyamide und Leder; walkecht.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

331211 (P 52). Aus diazotierten *o*-Alkoxy-amino-cyclohexylbenzolen und 1-Acylamino-8-oxynaphtalinsulfonsäuren. Klare rote naßechte Töne.

2. Dis- und Polyazofarbstoffe

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

328755 (P 53). Lederfarbstoff, durch Kupplung einer Tetrazodiphenylaminsulfonsäure mit 1 Mol einer zweimal kuppelnden Verbindung, Kupplung der Diazoaminoazoverbindung mit einer Diazoverbindung und Vereinigung mit einer Kupplungskomponente. Viele Nuancen.

3. Substantive Azofarbstoffe

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

328429 (P 53). Alkylierung von Farbstoffen aus Tetrazostilbendisulfonsäuren und Phenolen, mit dichlorierten Äthern, in welchen die Chloratome nicht in Nachbarstellung zum Äthersauerstoff stehen. Naßechte gelbe Töne.

4. Beizenfarbstoffe

a) Für Baumwolle

J. R. Geigy AG, Basel:

328082 (54). Kupplung von Tetrazodiphenylen mit metallkomplexbildenden Gruppen mit Oxynaphtalinen, welche Sulfoacetylaminoreste tragen, und Kupferung. Echte Blau- und Grautöne.

331520 (54). Aus 1 Mol 4,4′-Tetrazo-3,3′-dialkoxydiphenyl, 1 Mol einer *o*-Oxybenzolcarbonsäure und 1 Mol eines Azofarbstoffes aus einem diazotierten stickstoffhaltigen, aromatischen heterozyklischen Amin und einer 2-Amino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure. Violettschwarze Töne, nachgekupfert schwarz werdend.

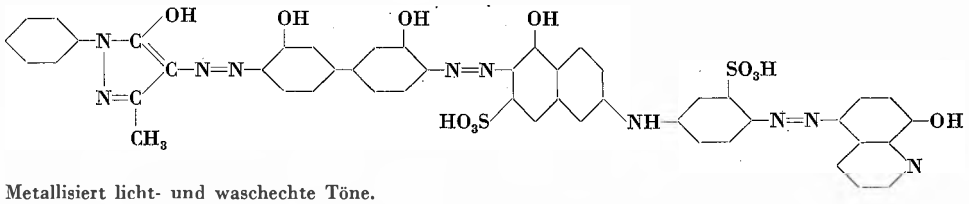
Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

328426 (P 53). Kupplung einer aromatischen Verbindung mit metallkomplexbildender Gruppe mit einem Derivat eines 1,4-Dioxybenzols oder -naphtalins, dessen eine HO-Gruppe mit einer benachbarten SO_2-Gruppe durch ein Brückenglied zu einem zyklischen Äthersulfon vereinigt ist. Eine dieser Komponenten enthält eine Diazogruppe. Je nach Aufbau auch für Wolle und Polyamidfasern geeignet.

Ciba AG, Basel:

328428 (54). Behandlung von β-Aminooxynaphtalinsulfonsäure zwecks Umwandlung der Amino- in die $HO_3S \cdot CH_2 \cdot NH$-Gruppe und Kupplung mit Tetrazodiphenylen, welche metallkomplexbildende Gruppen enthalten. Echte Töne, auch auf Wolle.

329723 (54). Direkt ziehende Farbstoffe vom Typ des folgenden



Metallisiert licht- und waschechte Töne.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

329376 (P 53). Diazotieren von Schwefelsäureestern aromatischer *o*-Aminooxyverbindungen und Kupplung mit einer eine metallisierbare Gruppe tragenden Komponente. Beim Färben entstehen unter Abspaltung der Estergruppe unlösliche Metallkomplexe. Schweißechte Färbungen, auch auf Wolle und Nylon.

331214 (P 53). Aus Tetrazostilbendisulfonsäure und Indazyl-3-methyl-5-pyrazolonen. Leuchtende Rottöne, durch Nachkupfern echter werdend.

Sandoz AG, Basel:

331518 (54). Polyazofarbstoffe aus 1 Mol Resorcin, 1 Mol einer Diazoazoverbindung und 1 Mol einer Diazoverbindung mit einem zur Metallisierung befähigten Substituenten. Der Endstoff soll 2 bis 5 Sulfonsäuregruppen tragen. Metallisiert als Direktfarbstoffe verwendbar. Viele Nuancen.

331519 (54). Kupplung eines diazotierten *p*-Nitro-*o*-oxyanilins mit dem Farbstoff aus einem diazotierten *o*-Oxy-aminobenzol und (gegebenenfalls substituierter) J-Säure und Verkettung von zwei Mol Farbstoff durch milde Reduktion. Graue Töne, durch Nachkupfern wasch-, schweiß- und lichtecht werdend.

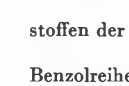
b) Für Wolle

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

329045 (P 52). Kupplung von sulfonsäuregruppenfreien Diazoverbindungen der Benzolreihe mit zur Metallkomplexbildung befähigten Gruppen mit 1-Alkylsulfonylamino-7-oxynaphtalinen. Metallisierbar. Graue, blaue und olive Töne.

330484 (P 52). Einwirkung von Chromaten auf Farbstoffe, die chromierbare Gruppen enthalten, in alkalischem Medium und in Gegenwart von Kohlehydraten als Reduktionsmitteln.

Ciba AG, Basel:

329046 (54). 1 : 2-Komplexe, durch Behandeln von Monoazofarbstoffen der Formel  , worin R einen Rest der Benzolreihe, R_1 einen Naphtalinrest und X einen Alkylrest bedeuten, mit chromabgebenden Mitteln. Echte Färbungen; auch auf Leder.

331212 (54). Aus diazotierter Anthranilsäure und Phenyl-methylpyrazolonen, die frei sind von wasserlöslichmachenden Gruppen, und Chromierung. Gut löslich in Wasser. Echte Töne auf Wolle, Seide, Leder und Polyamiden.

331855 (53). Behandlung von Farbstoffen aus einem 1-Diazo-2-oxynaphtalin-4-sulfonamid und einer eine HO-Gruppe enthaltenden Azokomponente mit chrom- oder kobaltabgebenden Mitteln. Echte Töne aus neutralem bis schwach saurem Bad.

J. R. Geigy AG, Basel:

329047 (54). Kupplung von diazotierten *o*-Aminophenolen mit einem 1-Carbamylamino-7-oxynaphtalin und Metallisierung. Echte Grau-, Blau- und Violett-Töne.

330129 (54). Komplexe Schwermetallverbindungen von Farbstoffen, die zur Bildung trizyklischer Chelate befähigt sind, aus dem Farbstoff, einem koordinativ 6-wertiges Metall abgebenden Mittel und einem koordinativ 2-wertigen Komplexbildner. Echte grüne Töne.

331517 (54). Kupplung eines diazotierten 6-Acylamino-2-amino-1-oxybenzols mit einer in 1-Stellung kuppelnden 2-Oxy-acylaminonaphtalin-monosulfonsäure. Rote Töne, beim Nachchromieren grau bis olivegrün und sehr lichtecht werdend.

331522 (55). Kupplung einer 2-Diazo-1-oxybenzol-5-sulfonylverbindung mit einer 1-Arylamino-8-oxynaphtalin-4-sulfonsäure. Nachchromiert reine echte Grüntöne.

331856 (53). Aus einem koordinativ 6-wertiges Metall abgebenden Mittel, einem metallisierbaren Monoazofarbstoff und einem metallisierbaren Azomethinfarbstoff, welche Farbstoffe außer allenfalls an der Komplexbildung beteiligten Carboxylgruppen keine weitern sauren, wasserlöslich machenden Gruppen aufweisen. Lichtechte, interessante Töne.

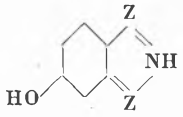
Sandoz AG, Basel:

329377 (54). Einwirkung chromabgebender Mittel auf Farbstoffe der Formel $X\text{–}R_1\text{–}N_2\text{–}R_2\text{–}Y$, worin $X\text{–}R_1$ einen Rest der Benzolreihe, $Y\text{–}R_2$ den Rest einer Azokomponente der Naphtalinreihe, X einen zur Metallkomplexbildung befähigten Substituenten und Y eine sekundäre Aminogruppe bedeuten, derart, daß 1 : 2-Komplexe entstehen. Echte braune bis olive Töne, besonders auf Nylon.

331857 (55). Behandlung eines Farbstoffes aus einem nitrierten *o*-Aminophenol und einem eine β-Oxypropylamino-sulfon-Gruppe tragenden Naphtylamin mit kobaltabgebenden Mitteln zum 1 : 2-Komplex. Blaue, sehr lichtechte Töne.

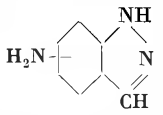
Compagnie Française des Matières Colorantes S.A., Paris:

329724 (P 54). Kupplung von diazotierten *o*-Oxy- oder *o*-Carboxy-aminobenzolen mit Indazolinen der Formel



(ein Z bedeutet N, das andere CH) und Metallisierung. Für Wolle, Seide, Polyamide und Leder. Echte Töne. verschiedene Nuancen.

329725 (P 54). Kupplung der Diazoverbindung eines Aminoindazols der Formel



mit Resorcin und Metallisierung. Die Farbstoffe lassen sich auf der Faser diazotieren und kuppeln. Echte Braun- und Schwarztöne.

5. Dispersionsfarbstoffe

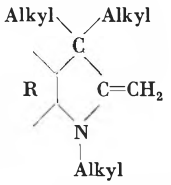
Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

328427 (P 53). Aus diazotierten Alkyl-cyan-anilinen und in *p*-Stellung zur Aminogruppe kuppelnden aromatischen N-Oxalkylaminen. Klare Töne auf Polyamid- und Acetatfasern.

Ciba AG, Basel:

329048 (54). Fettlösliche Farbstoffe, durch Verestern von von wasserlöslichmachenden Gruppen freien azogruppenhaltigen Carbonsäurehalogeniden mit mindestens einer Oxygruppe, bei welchen zwischen Carbonsäurehalogenidgruppe und Azogruppe ein aromatischer Sechsring vorhanden ist, mit Alkoholen, welche mindestens 8 C enthalten. Für hydrophobe Materialien.

330128 (54). Hydrazonfarbstoffe, durch Kupplung von Diazoverbindungen von 1-Amino-anthrachinonen einmal oder von Tetrazoverbindungen von α,α-Diaminoanthrachinonen beidseitig je einmal mit Verbindungen, die in Form ihrer freien Basen der Formel

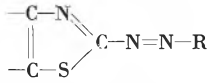


entsprechen, worin R einen Benzol- oder Naphtalinrest bedeutet und wobei man von HO_3S- und von HOOC-Gruppen freie Ausgangsstoffe verwendet. Zum Färben und Bedrucken von Polyacrylfasern. Reine echte Töne.

331213 (54). Kupplung von Acylessigsäurearylamiden der Formel Aroyl-NH–R–NH–$COCH_2$-acyl mit Tetrazoverbindungen aromatischer Diamine. Beide Komponenten sind frei von wasserlöslichmachenden Gruppen. Sehr lichtechte Töne.

J. R. Geigy AG, Basel:

331521 (54). Sauer dissoziierende, von wasserlöslichmachenden Gruppen freie Monoazofarbstoffe der Formel



werden durch Behandlung mit Alkylierungsmitteln in Farbsalze verwandelt, in welchen der Farbstoff das Kation bildet. Leuchtende Töne auf Polyacrylnitril.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Saure Wollfarbstoffe

Ciba AG, Basel:

329378 (53). Farbstoffe vom Typ R–NH–B–NH–A, worin R einen Anthrachinonrest, B einen Arylenrest und A einen Triazinrest bedeuten, wobei im Triazinrest ein einziges Halogenatom vorhanden ist. Zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide und Polyamiden. Reine echte Töne.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

329727 (P 53). Sulfonierung von Anthrapyrimidinen, welche in 2-Stellung einen bizyklischen Arylrest und in 6-Stellung einen Alkylrest mit 4 bis 12 C tragen. Auf Wolle leuchtend rote Töne, sehr echt.

J. R. Geigy AG, Basel:

331523 (54). Umsetzung von 1,4-Cyclohexylamino-anthrachinonen mit 4-ständigen austauschfähigen Substituenten, mit Aminophenyl-aryl- O- oder -S-äthern und Sulfierung der Farbbase. Naß- und lichtechte Blautöne.

331524 (54). Umsetzung von in 1- und 4-Stellung labil substituierten Anthrachinonen mit 3,5-Dimethyl-4-aminobenzol-1-aryl- O- oder -S-äthern und Sulfierung der Farbbase. Echte Blautöne.

2. Küpenfarbstoffe

a) Acylaminoanthrachinone

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

329049 (P 53). Acylierung von Aminoanthrachinonen mit einer Acyloxymethyl-benzoesäure und Verseifung der Acylgruppe zur Oxymethylgruppe. Für Druckzwecke. Leicht verküpbar, rasch fixierend.

b) Andere

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

328430 (P 53). Umsetzung von kernsubstituierten 1-Aminoanthrachinon-2-aldehyden mit Hydrazinhydrat. Sehr lichtecht und farbstark.

329756 (P 53). Di-(1′-Aminoanthrachinonyl-2′)-2,5-oxdiazol-1,3,4, das in einer β-Stellung eines nicht aminierten Ringes durch Chlor substituiert ist, durch Ringschluß des entsprechenden N,N′-Di-acylhydrazids. Echte rubinrote Töne.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

329379 (P 53). Kondensation von 11-Amino-benzanthron-anthrachinon-acridin mit 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und Reduktion der Nitrogruppe. Auf Cellulose echte Brauntöne. Besonders beständig gegen hohe Verküpungstemperaturen.

Ciba AG, Basel:

329726 (55). Chlorierung von ringförmigen Carbonylverbindungen mit sechs oder mehr kondensierten aromatischen Sechsringen, durch Erhitzen mit $AlCl_3$ in Gegenwart von Chlorsulfonsäure.

330131 (54). Behandeln von Produkten, erhältlich durch Einwirkung von alkalischen Kondensationsmitteln auf acylaminogruppenfreie 6-Bz-1-Di-(anthrachinonyl-amino)-benzanthraone, mit einer Schmelze aus Aluminiumchlorid und Schwefeldioxyd. Auf Cellulose echte Oliv- und Khakitöne.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

331858 (P 54). Im Benzring alkylierte N (1)-(Bz-1′-Benzanthronyl)-pyrazolanthrone werden mit alkalischen Kondensationsmitteln verschmolzen. Violette bis blaue chlorechte Töne auf Baumwolle.

3. Leukoester

Imperial Chemical Industries Limited, London:

328083 (P 53). Behandlung von 3-(1-Aminoanthrachinon-2-carboxylamido)-benzanthron-pyrazolanthron mit Metall und Sulfatierungsmittel. Auf Cellulose echte graue Töne.

331216 (P 53). Behandlung eines in den Stellungen 2 und 5 mindestens einmal durch einen Anthrachinonylrest substituierten 1,3,4-Oxdiazols mit einem Metall und einem Sulfatierungsmittel. Rote Töne.

4. Dispersionsfarbstoffe

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

330130 (P 53). Aus 1-Amino-4-halogen-anthrachinon-2-sulfonsäure und Diamino-di-cyclohexylen. Aus wässeriger Dispersion echte blaue Töne auf Wolle, Polyamiden und Caseinfasern.

Ciba AG, Basel:

330824 (54). Umsetzung von Dinitro-dioxy-anthrachinon-Mischungen bei 100 bis 150 °C mit aromatischen Aminen der Benzolreihe, unter Vermeidung von mehr als 10 % Wasser im Reaktionsgemisch. Für Acetatseide, Celluloseester-, Polyamid- und Polyesterfasern. Licht- und gasechte Töne.

C. Andere Farbstoffe

1. Phtalocyanine

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

329380 (P 53). Lösungsmittelstabile α-Formen von Kupferphtalocyanin. Man löst einerseits unsubstituierte und anderseits substituierte Kupferphtalocyanine in bestimmtem Mengenverhältnis in konzentrierter Schwefelsäure und gießt das Farbstoffgemisch in heißes Wasser.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

330826 (P 53). Neue Farbstoffe der Tetraazaporphinreihe, durch Behandeln von Tetraazaporphinen besonderer Konstitution mit Thioharnstoffen. Lichtechte rötlichblaue bis grüne Töne auf Baumwolle. Besonders für Textildruck geeignet.

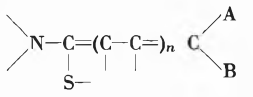
J. R. Geigy AG, Basel:

331525 (54). Farbstarke Pigmente, durch Vermischen von Phtalocyaninen, welche am komplexbildenden N-Atom H, Co, Ni oder Cu tragen, mit Aluminium-phtalocyaninen und Zerkleinerung. Keine Neigung zum Ausflocken oder Kristallisieren. Für Lacke, Anstriche und Druckfarben.

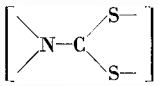
2. Cyanine

Agfa AG, Leverkusen:

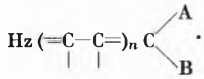
330825 (P 53). Cyaninfarbstoffe mit der Gruppierung



worin A und B Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen Ringsystems und n 1, 2 oder 3 bedeuten, durch Umsetzung von Verbindungen mit der Gruppierung



mit Verbindungen mit der Gruppierung



Verwendbar als Zwischenprodukte für Rhodacyanine, als Filterfarbstoffe und zur Sensibilisierung photographischer Emulsionen.

Pigmente

Walter Marx & Co., KG, Hallein:

329381 (P 54). Verwendung von hochdispersem Blattaluminium mit einer Teilchengröße von maximal 10 Mikron und einer Blättchendicke von maximal 0,3 Mikron zur Herstellung von Zwei- oder Mehrkomponenten-Pigmentanstrichmitteln. Mit Mineralpigmenten beliebig mischbar.

Kunstseide

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

328030 (P 53). Gekräuselte Stapelfasern. Frische Caprolactamfäden werden gereckt, mechanisch gekräuselt, spannungslos gewaschen, getrocknet und geschnitten.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

328031 (P 54). Herstellung von Viscosefäden bei hoher Spinngeschwindigkeit. Nach dem Umlauf über Walzen besonderer Anordnung werden die Fäden Rillen mit Behandlungsflüssigkeit zugeleitet, derart, daß die austretenden Fäden von einem Flüssigkeitsmantel umhüllt sind.

331171 (P 54). Viscosefäden werden nach einem zweiten heißen Bad einer Höchstverstreckung unterzogen, spannungslos gewaschen, aviviert und unter Spannung von bis zu 1,5 g/den an ein Trockenaggregat abgegeben und bei über 100 °, ohne Gelegenheit zum Schrumpfen, vorgetrocknet und unter geringerer Spannung fertiggetrocknet.

331801 (P 53). Einer siedenden Polyacrylnitrillösung wird kontinuierlich eine Dispersion aus Polymerisat und Lösungsmittel zufließen gelassen und gleichzeitig eine gleiche Menge homogene Spinnlösung entnommen, filtriert und versponnen.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

328032 (P 53). Verspinnen von Lösungen von Mischpolymerisaten aus Acrylnitril und einem Vinylester und Verstrecken der Fäden unter Behandlung mit verseifenden Mitteln. Gibt gute Naß- und Trockenfestigkeiten sowie gesteigerte Quellfähigkeit.

Unilever N. V., Rotterdam:

329379 (P 52). Spinnlösung aus Globularproteinen. Man setzt der zu reifenden Lösung einen den *p*H-Wert herabsetzenden Stoff zu in einem Zeitpunkt, in welchem die Viskosität mindestens ½ der «Viskositätsspitze» beträgt, derart, daß der *p*H-Wert nicht unter 10 sinkt.

330426 (P 53). Einleiten einer Alkalilösung in eine Lösung von Globularprotein und Verspinnen des erhaltenen Gemisches innerhalb einer Stunde.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

329319 (P 53). Verspinnen einer Lösung eines Acrylnitrilpolymers in wasserhaltiges Äthylencarbonat (mit weniger als 50 % Wasser).

Ing. A. Maurer S.A., Bern:

329320 (54). Zellwolle hoher Festigkeit und guter Kräuselung. Die Fäden werden zuerst in heißem Wasser verstreckt, geschnitten und hierauf zwecks vollständiger Austreibung des noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffes mit heißer wässeriger Flüssigkeit behandelt.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem:

330064 (P 53). Regeneration von Viscose-Koagulationsbädern mit mindestens 20 Gew.-% H_2SO_4, unter Konzentration und Kühlung zwecks Abscheidung einer Salzmasse, aus welcher dann Natriumbisulfat abgetrennt wird.

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt:

330066 (P 53). Gefärbte Gebilde aus Regeneratcellulose, durch Zumischen von wasserlöslichen, nicht reduzierten Schwefelfarbstoffen zu Viscose und Verspinnen.

Dr. S. Tachikawa, Kyoto:

330427 (P 43). Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in einer Menge von mehr als 45 % auf nicht vorgereifte Alkalicellulose, Lösen des Xanthogenats in Wasser und Verspinnen der Lösung, bei welcher das Verhältnis Alkali zu Cellulose 0,6 nicht übersteigt, die Hottenroth-Zahl mehr als 20 und die Kugelfallviskosität mindestens 500 Sekunden betragen, unter Streckung in ein Schwefelsäurefällbad bei höchstens 30 °C. Gibt Fäden mit sehr guter Naßfestigkeit und geringer Quellung.

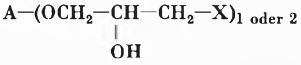
The Dow Chemical Company, Midland:

330773 (53). Naßspinnen von wässerigen, salzhaltigen Lösungen von Acrylnitrilpolymeren, in Gegenwart eines organischen Peptisationsmittels für das Polymer.

330774 (53). Verspinnen einer wässerigen, salzhaltigen Lösung von Acrylnitrilpolymeren in ein wässeriges, salzhaltiges Koagulierbad, Verstrecken der Faser ohne Überschreitung der Streckgrenze und Entfernung des Salzes aus der Faser. Gibt hohe Festigkeiten.

Sandoz AG, Basel:

330775 (54). Verbessern der färberischen Eigenschaften von mit Acetatseidefarbstoffen färbbaren Materialien, durch Einverleiben, vor dem Verspinnen, von Basen der Formel



worin A einen aromatischen Rest und X den Rest eines Monoamins, welcher mit dem N-Atom an die CH_2-Gruppe gebunden ist, bedeuten.

The Commonwealth Engineering Comp. of Ohio, Dayton:

331174 (54). Fäden durch Auspressen einer viskosen Lösung, enthaltend einen Dextrinäther und Nitrocellulose im Verhältnis 4 : 1 bis 9 : 1.

Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke:

331467 (P 54). Verspinnen einer 0,2 bis 10 % organische, stickstofffreie, aber schwefelhaltige Verbindungen, z. B. Thioglykole, enthaltenden α-Cellulose in Müller-Bäder. Gibt festere Fäden.

Kunstzijdespinnerij Nyma N. V., Nijmegen:

331800 (P 54). Verfahren zum Trockenspinnen. Dem Spinnschacht wird Gas zugeführt mit einer Temperatur, die 10 bis 70° höher ist als die Temperatur der Schachtwand in der Nähe der Spinndüse.

E. Meyer

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Der Schlüssel zu jedem Rechenproblem: Curta-Rechenmaschine

Die kleine handliche Rechenmaschine, hergestellt von der Contina AG, Vaduz (Liechtenstein), multipliziert, dividiert, addiert, subtrahiert, radiziert. Beachten Sie die Beilage in diesem Heft.

CHIMIA

Volumen 12 Fasc. 12 1958 Pag. 343–374

Sur l'équilibre liquide-vapeur du système ternaire H_3PO_4–HNO_3–H_2O Les trajectoires de distillation des mélanges composés d'acide phosphorique, d'acide nitrique et d'eau

Par R. Flatt et J. Bonnet

Laboratoire de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne

Dans une publication antérieure[1], l'un de nous a décrit une méthode selon laquelle on peut construire la trajectoire de distillation de tout mélange d'eau et d'acide nitrique. Elle utilise le diagramme de phases du système binaire HNO_3–H_2O qui indique la composition de la phase gazeuse en fonction de la composition de la phase liquide à la température d'ébullition de cette dernière.

La composition de la phase gazeuse varie lorsqu'on ajoute à un mélange binaire de $HNO_3 + H_2O$ un troisième corps. P. Pascal[2] s'est occupé de l'équilibre liquide-vapeur du système ternaire H_2SO_4–HNO_3–H_2O. On trouve dans son étude des diagrammes qui permettent d'établir la composition de la phase gazeuse en équilibre avec tout mélange donné d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'eau.

Nous nous sommes proposé de faire une étude analogue du système H_3PO_4–HNO_3–H_2O. Il s'agissait donc d'étudier l'influence de l'acide phosphorique sur l'équilibre liquide-vapeur des mélanges d'eau et d'acide nitrique.

Nous avons envisagé l'établissement d'un diagramme à l'aide duquel il devait être possible d'indiquer la composition de la vapeur émise, à l'ébullition sous pression atmosphérique, par n'importe quel mélange des trois constituants H_3PO_4, HNO_3 et H_2O. Un tel diagramme devait ensuite nous permettre de construire les trajectoires de distillation des mélanges ternaires de $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$.

[1] R. Flatt, *Chimia* 9 (1955) 232.
[2] P. Pascal, *Ann. Chim. Physique* 15 (1921) 253.

Connaissant les trajectoires de distillation, on sera à même d'indiquer, pour chaque cas concret, la composition du distillat et du résidu.

Le problème que nous cherchons à résoudre peut être formulé de la façon suivante.

On dispose de 100 kg d'une solution composée de

a kg H_3PO_4
b kg HNO_3
c kg H_2O $\quad (c = 100 - a - b)$

On soumet cette solution à la distillation sous pression atmosphérique et on recueille

d kg de distillat (mélange de $HNO_3 + H_2O$)

Quelle est la teneur en HNO_3 ($= p$ % HNO_3) du distillat ?

La valeur de p dépendra

1° de la composition de la solution initiale, donc des deux variables indépendantes a et b,
2° de la quantité de distillat recueilli, donc de la variable indépendante d.

Pour pouvoir résoudre le problème posé, il est nécessaire de connaître la composition de la vapeur qui, à la température d'ébullition, est en équilibre avec toute phase liquide composée de H_3PO_4, HNO_3 et H_2O. Il faut donc établir un diagramme qui donne la teneur de la vapeur ($= i$ % HNO_3) en fonction des deux valeurs qui définissent la composition de la phase liquide, soit

$x =$ % H_3PO_4 de la phase liquide,
$y =$ % HNO_3 de la phase liquide.

Nous choisissons pour la représentation de la phase liquide le diagramme triangulaire de Gibbs (fig. 1 *a*).

Le mélange L (x % H_3PO_4; y % HNO_3) émet, à l'ébullition sous pression atmosphérique, une vapeur contenant

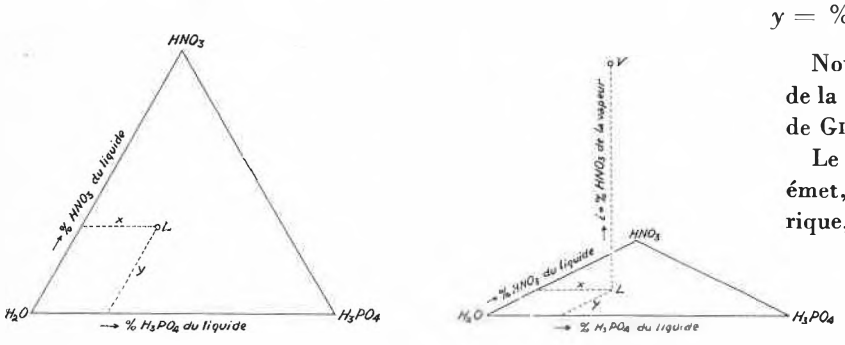


Fig. 1 a et b. Coordonnées du diagramme de phases

i % HNO_3 et $(100 - i)$ % H_2O

La valeur i est portée sur une droite passant par L et perpendiculaire au plan du triangle H_3PO_4–HNO_3–H_2O (fig. 1*b*). La distance LV indique donc le % HNO_3 de la vapeur émise par le mélange L.

A chaque point L du triangle de base correspond un point V indiquant la composition de la vapeur. Tous les points V forment dans l'ensemble une surface S qu'il s'agit de déterminer par des expériences appropriées.

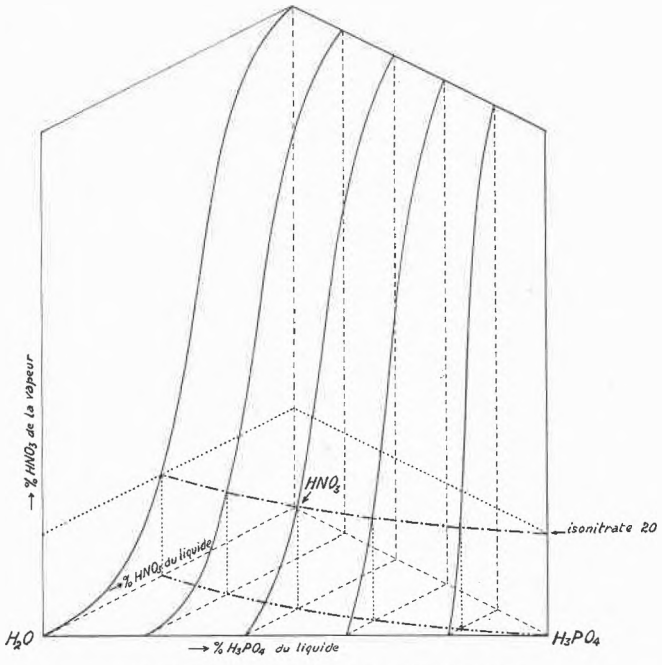


Fig. 2. Diagramme de phases liquide-vapeur

La fig. 2 montre, en perspective, la surface S qui se dresse au-dessus du triangle de base H_3PO_4–HNO_3–H_2O. On voit, dans cette figure, l'intersection de la surface S avec un plan horizontal au niveau correspondant à une vapeur à 20 % HNO_3. Cette ligne d'intersection est appelée l'«*isonitrate 20*».

En projetant cette ligne sur le triangle de base, on obtient une courbe qui est le lieu des points figuratifs de tous les mélanges liquides de $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$ qui, à l'ébullition, produisent une vapeur à 20 % HNO_3.

D'une manière semblable, on peut faire des coupes à plusieurs niveaux, par exemple à 10, 20, 30 ... 90 % HNO_3 de la vapeur, et projeter les lignes d'intersection sur le triangle de base. Le résultat est un diagramme plan avec une série d'*isonitrates* (voir fig. 5). A l'aide de ce diagramme, on peut établir, par interpolation, la composition de la vapeur de n'importe quel mélange de $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$.

Détermination expérimentale de la composition de la vapeur

Pour pouvoir construire le diagramme de la fig. 5, nous avons déterminé la composition de la vapeur produite, à la température d'ébullition, par un grand nombre de mélanges de $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$. Nous avons procédé de la façon suivante.

On introduit, dans un ballon à distiller, un mélange de $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$ dont on connaît exactement la composition. On chauffe à ébullition et on distille une certaine quantité de $HNO_3 + H_2O$, en recueillant le distillat en plusieurs fractions dans des récipients tarés. On pèse chaque fraction, puis on dose le HNO_3 par titrage avec NaOH. Finalement, on analyse le résidu de distillation, afin de pouvoir vérifier par le bilan de chaque constituant, si la distillation a été effectuée sans perte de matière.

Connaissant la composition du mélange initial et des diverses fractions de distillat, on peut établir avec précision la composition de la solution au début et à la fin du prélèvement de chaque fraction. On peut donc tracer, dans le diagramme triangulaire, la trajectoire du point figuratif de la phase liquide. D'autre part, on peut marquer, à quelques points de la trajectoire, comme cote, la composition de la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide du point désigné de la trajectoire.

Pour obtenir des résultats exacts, on doit se servir d'un appareil à distiller qui exclut toute condensation de vapeur avant l'arrivée de la vapeur dans le réfrigérant. Il importe donc que les parois du ballon à distiller soient maintenues partout à une température supérieure à la température de rosée de la vapeur formée.

L'appareil que nous avons utilisé est représenté à la fig. 3. Le ballon à distiller d'une capacité de 1,5 litres est muni de trois tubulures à joints rodés (dont deux seulement sont dessinés dans la fig. 3). On introduit par celles-ci

1° un thermomètre,
2° un tube recourbé et percé d'un trou à la base de la courbure, faisant corps avec le réfrigérant,
3° un tube capillaire étiré en pointe fine, par lequel on fait passer un faible courant d'azote pour obtenir une ébullition régulière, sans surchauffe. (Ce tube n'est pas dessiné dans la fig. 3.)

Le ballon est chauffé à l'aide d'une calotte électrique (220 volts, 700 watts); il est entouré d'un cylindre en cuivre calorifugé par un carton d'amiante et muni de trois encoches dans lesquelles est suspendu le ballon à distiller. Le couvercle en cuivre, également calorifugé par de l'amiante, porte deux thermomètres qui mesurent la température de l'air autour du ballon. Grâce à la bonne conductibilité thermique du cuivre, il est facile de maintenir tout autour du ballon une température de 5 à 10° supérieure à la température d'ébullition. Le tube recourbé qui conduit la vapeur dans le réfrigérant est entouré d'une bande chauffante.

En général, nous avons utilisé, pour chaque opération, environ 500 g de solution, pesée à 0,1 g près. Nous avons recueilli le distillat alternativement par fractions de 40 g et de 2 g environ. Lorsque environ la moitié de la charge

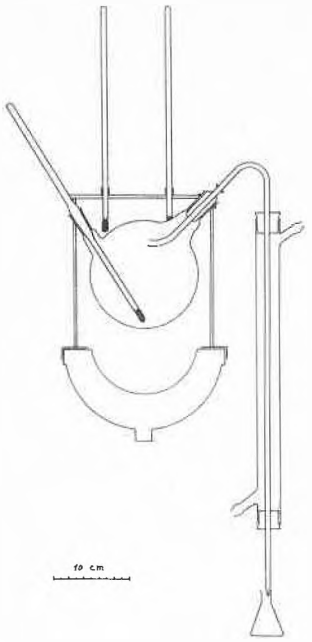


Fig. 3. Appareil à distiller

était distillée, nous avons arrêté le chauffage. Nous avons retiré le réfrigérant et fermé la tubulure avec un bouchon rodé. Après refroidissement, nous avons pesé le ballon avec son contenu et dosé dans le résidu de distillation les g H_3PO_4 et les g HNO_3.

Cette manière d'opérer permet de faire plusieurs contrôles:

1° La somme des poids des distillats et du résidu doit être égale au poids de la charge employée.

2° La teneur en H_3PO_4 du résidu de distillation doit être égale à la quantité de H_3PO_4 contenue dans la charge.

3° La quantité de NO_3^- qu'on trouve dans les diverses fractions, additionnée du NO_3^- retenu dans le résidu, doit être égale à la quantité de NO_3^- contenu dans la charge. Seules les distillations pour lesquelles ces trois bilans donnaient une concordance satisfaisante ont été retenues pour la construction des diagrammes.

Exemple d'une distillation

On a soumis à la distillation 500 g de mélange contenant 25,9 % H_3PO_4, 19,4 % HNO_3 et 54,7 % H_2O.

Le tableau I indique les valeurs que nous avons obtenues pour la composition des diverses fractions et de la phase liquide après la distillation de chaque fraction.

Tableau 1

Distillation fractionnée d'un mélange contenant 25,9 % H_3PO_4, 19,4 % HNO_3, 54,7 % H_2O. Pression barométrique 716 mm Hg

	Composition du résidu et du distillat				Composition de la phase liquide			Composition du distillat
	g H_3PO_4	g HNO_3	g H_2O	g total	% H_3PO_4	% HNO_3	% H_2O	% HNO_3
A = Solution initiale	129,30	97,20	273,50	500,00	25,9	19,4	54,7	
la 1re fraction élimine	–	1,96	30,04	32,00				6,1
B = Résidu après la 1re fraction	129,30	95,24	243,46	468,00	27,6	20,4	52,0	
la 2e fraction élimine	–	0,11	1,33	1,44				7,4
C = Résidu après la 2e fraction	129,30	95,13	242,13	466,56	27,7	20,4	51,9	
la 3e fraction élimine	–	3,33	36,89	40,22				8,3
D = Résidu après la 3e fraction	129,30	91,80	205,24	426,34	30,3	21,5	48,2	
la 4e fraction élimine	–	0,44	3,91	4,35				10,1
E = Résidu après la 4e fraction	129,30	91,36	201,33	421,99	30,6	21,6	47,8	
la 5e fraction élimine	–	4,76	33,02	37,78				12,6
F = Résidu après la 5e fraction	129,30	86,60	168,31	384,21	33,7	22,5	43,8	
la 6e fraction élimine	–	0,79	4,22	5,01				15,8
G = Résidu après la 6e fraction	129,30	85,81	164,09	379,20	34,1	22,6	43,3	
la 7e fraction élimine	–	7,41	31,40	38,81				19,1
H = Résidu après la 7e fraction	129,30	78,40	132,69	340,39	38,0	23,0	39,0	
la 8e fraction élimine	–	1,00	3,30	4,30				23,3
I = Résidu après la 8e fraction	129,30	77,40	129,39	336,09	38,5	23,0	38,5	
la 9e fraction élimine	–	10,47	27,04	37,51				27,9
J = Résidu après la 9e fraction	129,30	66,93	102,35	298,58	43,3	22,4	34,3	
la 10e fraction élimine	–	1,39	2,95	4,34				32,0
K = Résidu après la 10e fraction	129,30	65,54	99,40	294,24	43,9	22,3	33,8	
la 11e fraction élimine	–	5,17	10,24	15,41				33,5
L = Résidu après la 11e fraction	129,30	60,37	89,16	278,83	46,4	21,6	32,0	

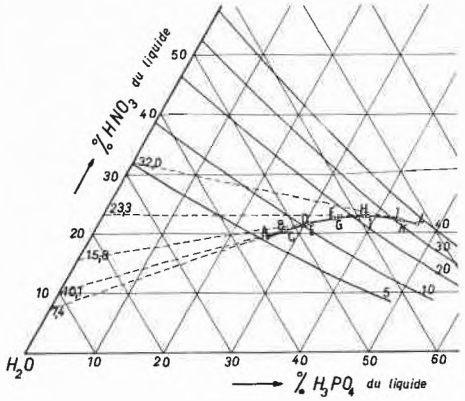


Fig. 4. Trajectoire de distillation
du mélange 25,9 % H_3PO_4 + 19,4 % HNO_3 + 54,7 % H_2O

La fig. 4 montre l'évolution de la composition de la phase liquide durant la distillation. La ligne ABCD ... est la «*trajectoire de distillation*» du mélange à 25,9 % H_3PO_4, 19,4 % HNO_3, 54,7 % H_2O.

Pour la construction des isonitrates, il importe de connaître, pour quelques points de la trajectoire, la «cote», c'est-à-dire le % HNO_3 de la vapeur qui est en équilibre avec la phase liquide représentée par un point du triangle.

Pendant la distillation de la première fraction (32,00 g), la composition de la phase liquide a fortement changé. On en conclut que la composition de la vapeur a également varié sensiblement pendant cette première étape de la distillation. La première fraction ne permet donc pas de calculer une cote. En effet, le liquide A donne une vapeur qui renferme bien moins de 6,1 % HNO_3, le liquide B une vapeur à plus de 6,1 % HNO_3. La position d'un point intermédiaire entre A et B, auquel correspond une vapeur à 6,1 % HNO_3 (c'est-à-dire la valeur de la fraction) n'est pas connue.

La deuxième fraction ne pèse que 1,44 g. La composition de la phase liquide n'a donc guère changé pendant la distillation de la deuxième fraction. Les liquides B et C donnent par conséquent une vapeur d'une composition pratiquement égale. La cote du point B est très légèrement inférieure à 7,4 % HNO_3 (composition de la 2e fraction), celle du point C est un peu plus grande que 7,4 % HNO_3. Sensiblement au milieu entre les points figuratifs B et C se trouve le point figuratif α d'une phase liquide qui émet une vapeur à 7,4 % HNO_3 correspondant à la composition de la deuxième fraction.

Il y a donc lieu de calculer la moyenne des coordonnées des points B et C, soit

$$\left.\begin{aligned} \%\ H_3PO_4 &= \frac{27{,}6 + 27{,}7}{2} = 27{,}6 \\ \%\ HNO_3 &= \frac{20{,}4 + 20{,}4}{2} = 20{,}4 \\ \%\ H_2O &= \frac{51{,}9 + 52{,}0}{2} = 52{,}0 \end{aligned}\right\} \text{ coordonnées du point } \alpha$$

et d'attribuer à ce point la cote de 7,4 % HNO_3.

On procède d'une manière semblable pour les points suivants: $D + E$ ($\rightarrow \beta$), $F + G$ ($\rightarrow \gamma$), $H + I$ ($\rightarrow \delta$), $J + K$ ($\rightarrow \varepsilon$).

L'opération qui a conduit aux valeurs du tableau 1, fournit, par conséquent, sur sa trajectoire cinq points pour lesquels la cote est connue avec précision. Les valeurs sont réunies dans le tableau 2.

Tableau 2

	Composition de la phase liquide			Composition de la vapeur	
	% H_3PO_4	% HNO_3	% H_2O	% HNO_3	% H_2O
α (entre B et C)	27,6	20,4	52,0	7,4	92,6
β (entre D et E)	30,4	21,6	48,0	10,1	89,9
γ (entre F et G)	33,9	22,6	43,5	15,8	84,2
δ (entre H et I)	38,2	23,0	38,8	23,3	76,7
ε (entre J et K)	43,6	22,4	34,0	32,0	68,0

Diagrammes

Selon le mode opératoire indiqué ci-dessus, nous avons fait de nombreuses distillations avec des mélanges les plus divers. Elles nous ont fourni les cotes exactes d'un grand nombre de solutions composées de H_3PO_4, HNO_3 et H_2O [3].

Les points figuratifs de ces solutions ont été marqués dans le triangle de GIBBS du système H_3PO_4–HNO_3–H_2O, qui sert de base pour la construction du diagramme des isonitrates. A chaque point correspond une cote, qui indique le % HNO_3 de la vapeur. Par interpolation, nous avons établi les points représentant des solutions donnant une vapeur à 10 % HNO_3. Le lieu de tous ces points est l'«isonitrate 10».

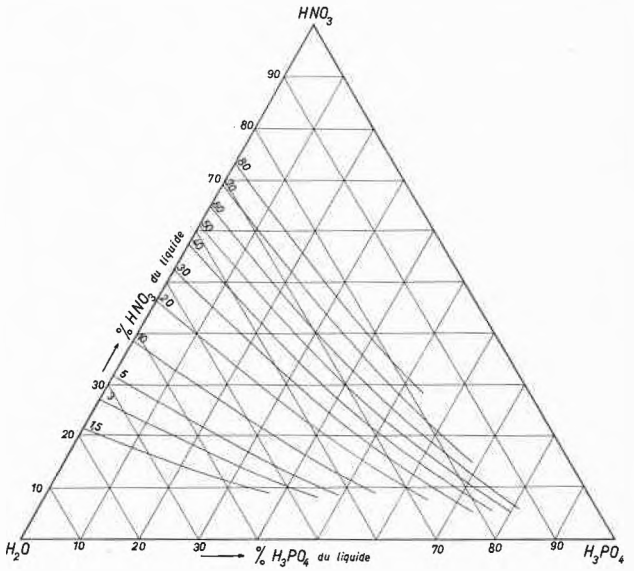


Fig. 5. Système H_3PO_4–HNO_3–H_2O.
«Isonitrates» (lignes d'égale composition de vapeur)

[3] Voir thèse de J. BONNET, Lausanne 1954.

Selon ce même procédé, nous avons construit les isonitrates pour les liquides donnant une vapeur à 1,5, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 et 80% HNO_3.

Ces isonitrates sont représentées à la fig. 5. Le diagramme est établi pour les phases liquides à la température d'ébullition sous pression atmosphérique.

Remarque: Toutes nos distillations ont été effectuées à des pressions de 700 à 726 mm Hg. Lors d'une étude du système ternaire H_2SO_4–HNO_3–H_2O, PASCAL[2] a constaté que même de fortes variations de pression ne modifient que très peu la composition de la vapeur en équilibre avec une phase liquide donnée. Nous avons fait la même observation dans l'étude du système H_3PO_4–HNO_3–H_2O. Le diagramme de la fig. 5 est donc aussi valable pour l'ébullition sous 760 mm Hg.

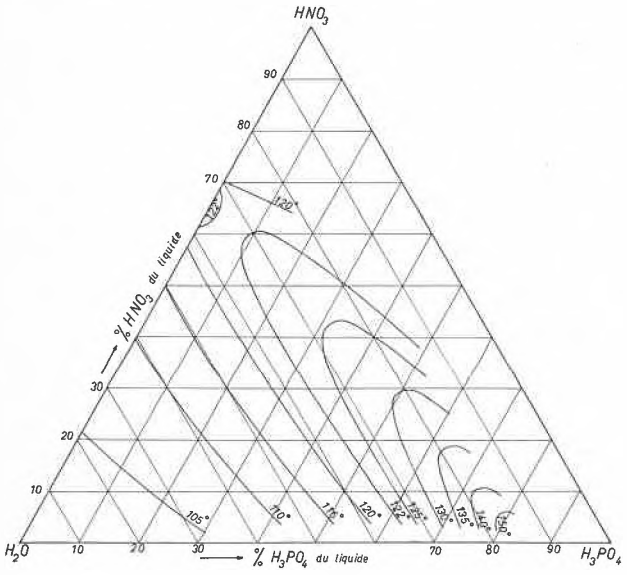


Fig. 6. Température d'ébullition de mélanges de $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$ ($P = 710$ mm Hg $\pm$ 10 mm Hg)

La température d'ébullition varie avec la composition du mélange soumis à la distillation. Dans la fig. 6, nous avons construit les courbes indiquant les températures d'ébullition des mélanges ternaires $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$ pour une pression de 710 mm Hg $\pm$ 10 mm Hg.

Emploi du diagramme des isonitrates

A l'aide de la fig. 5, on peut construire des trajectoires de distillation de mélanges de $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$. L'exemple suivant montre la manière de procéder.

Exemple

On soumet à la distillation un mélange de la composition suivante:

20% H_3PO_4
27% HNO_3
53% H_2O

En marquant le point figuratif (A) de ce mélange dans le diagramme des isonitrates (fig. 5 et fig. 7), on s'aperçoit qu'il est situé sur l'isonitrate 10. Ce mélange chauffé à l'ébullition, donne donc, au début, un distillat à 10% HNO_3. Mais au fur et à mesure que la distillation progresse, la composition du distillat passe de 10 à 11, puis à 12, 13% HNO_3 etc.

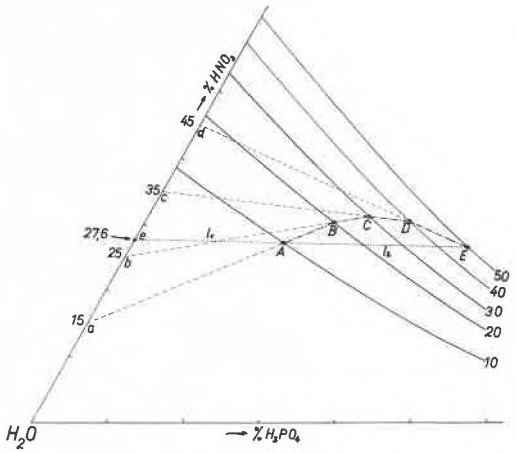


Fig. 7. Construction d'une trajectoire de distillation

Admettons qu'on poursuive la distillation de la première fraction jusqu'à ce qu'il distille un acide à 20% HNO_3. La composition moyenne du distillat sera donc sensiblement 15% HNO_3.

Le point figuratif B du résidu de distillation se trouve maintenant

1° sur l'isonitrate 20,

2° sur la droite qui passe par le point figuratif du distillat (première fraction, point a à 15% HNO_3 sur le côté HNO_3–H_2O du triangle) et par le point figuratif du liquide initial A (application de la règle des points alignés).

Pour trouver la composition du résidu de distillation B, on établira donc le point d'intersection de la droite aA avec l'isonitrate 20.

La deuxième fraction de la distillation commence avec une phase liquide de la composition B. La vapeur renferme au début 20% HNO_3, puis elle passe successivement à 21, 22 ... % HNO_3. On recueille cette fraction jusqu'à ce que la vapeur atteigne une teneur de 30% HNO_3. Le point figuratif C de la phase liquide se trouve, à ce moment, sur l'isonitrate 30. Etant donné que la composition moyenne du distillat est de 25 % HNO_3, le point C est situé sur la droite bB passant par le point figuratif b du distillat (HNO_3 à 25%) et celui du liquide de départ B.

Le point d'intersection C de la droite bB avec l'isonitrate 30 est le point figuratif du mélange de départ pour la troisième fraction.

On distille jusqu'à ce qu'il passe un acide à 40 %. A la fin de la troisième fraction, la phase liquide est représentée par le point D situé sur l'isonitrate 40 et sur la droite cC, qui passe par le point figuratif c de HNO_3 à 35% (troisième fraction) et le point de départ C.

Selon le même principe, on trouvera les points E, F ... de la trajectoire, situés sur les isonitrates suivantes.

La ligne $ABCDE$ ... de la fig. 7 est la trajectoire de distillation du mélange à 20% H_3PO_4, 27% HNO_3 et 53% H_2O.

Supposons, à titre d'exemple, qu'on arrête la distillation au point E situé sur l'isonitrate 50. On trouve alors la compositions du distillat entier, c'est-à-dire de toutes les fractions réunies, en traçant la droite EA et en la prolongeant jusqu'au côté H_2O–HNO_3 du diagramme. La coordonnée du point d'intersection e indique directement le % HNO_3 du destillat. Dans notre exemple, le distillat renferme 27,6 % HNO_3.

La quantité de distillat et de résidu se calcule d'après la longueur des segments EA et eA, selon la relation bien connue

$$\frac{\text{quantité de distillat}}{\text{quantité de résidu}} = \frac{EA}{eA} = \frac{l_2}{l_1}$$

ou encore :

$$\text{quantité de distillat} = \frac{l_2}{l_1 + l_2} \cdot \text{quantité de substance initiale}$$

$$\text{quantité de résidu} = \frac{l_1}{l_1 + l_2} \cdot \text{quantité de substance initiale}$$

Pour résoudre le problème cité à la page 343 (distillation de 100 kg contenant a kg H_3PO_4 + b kg HNO_3 jusqu'à ce qu'on ait recueilli d kg de distillat), on peut utiliser une méthode graphique très simple qui fournit la teneur en HNO_3 du distillat (valeur de p).

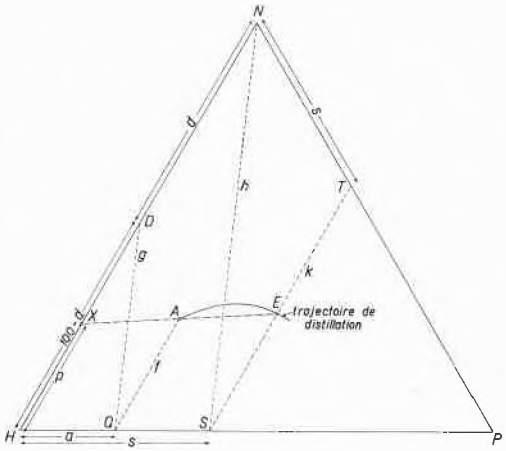


Fig. 8. Etablissement de la composition du distillat

On construit d'abord la trajectoire de distillation issue de A (point figuratif du mélange initial), comme il a été indiqué ci-dessus (fig. 8).

Les 100 kg de mélange A, qui renferment a kg H_3PO_4, donneront $(100 - d)$ kg de résidu de distillation. La teneur en H_3PO_4 (s%) de ce résidu sera donc

$$s = \frac{a}{100 - d} \cdot 100 \text{ \% } H_3PO_4,$$

d'où l'on déduit

$$\frac{a}{s} = \frac{100 - d}{100}.$$

On reporte sur le côté NH (qui est divisé en 100 unités) la valeur de d (point D). On trace par A la droite f parallèle à HN (→ point Q), puis la droite g par les points Q et D. Ensuite on construit la droite h passant par N et parallèle à g. Cette droite h coupe le côté HP au point S. On voit facilement que le segment HS correspond à la valeur s car

$$\frac{100 - d}{100} = \frac{HQ}{HS} = \frac{a}{s}.$$

Toutes les solutions qui renferment s% H_3PO_4 ont leur point figuratif sur la droite ST (k) parallèle à HN. Le point figuratif du résidu doit se trouver

1° sur la trajectiore de distillation issue de A,
2° sur la droite k.

C'est donc le point d'intersection E de ces deux lignes.

La «règle des points alignés» exige que les points figuratifs du distillat, du mélange initial et du résidu final E se trouvent sur une droite. On trouve donc le point figuratif du distillat en établissant l'intersection de la droite EA avec le côté HN du triangle (point X). L'ordonnée du point X est la valeur p cherchée, soit le% HNO_3 du distillat.

Particularités du diagramme des isonitrates

Dans son étude sur la composition de la vapeur produite par des mélanges de H_2SO_4 + HNO_3 + H_2O, Pascal[2] signale quelques particularités de certains mélanges ternaires situés sur trois «*lignes remarquables*» I, II et III. Nous rencontrons dans notre système H_3PO_4–HNO_3–H_2O des propriétés semblables. Voici les trois cas qu'il y a lieu de relever.

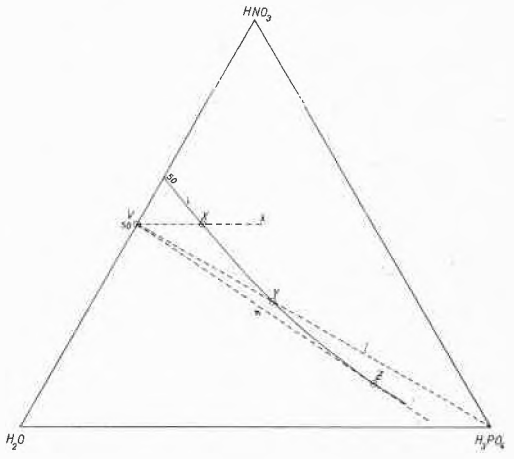


Fig. 9

La fig. 9 montre, dans le triangle H_3PO_4–HNO_3–H_2O, l'isonitrate 50 (courbe i). Tous les mélanges de H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O dont le point figuratif est situé sur cette ligne i, émettent, à l'ébullition, une vapeur composée de 50% HNO_3 + 50% H_2O. Le point figuratif de la vapeur est le point V de la fig. 9.

I. – On trace par V une droite horizontale k parallèle au côté H_2O–H_3PO_4 du triangle. Son point d'intersection X avec l'isonitrate i correspond à un mélange de $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$ qui renferme 50% HNO_3 (et 50% $H_3PO_4 + H_2O$) et qui donne une vapeur à 50% HNO_3 (et 50% H_2O).

Si, lors d'une distillation, le point figuratif de la phase liquide passe par le point X, la droite k doit être tangente à la trajectoire de distillation.

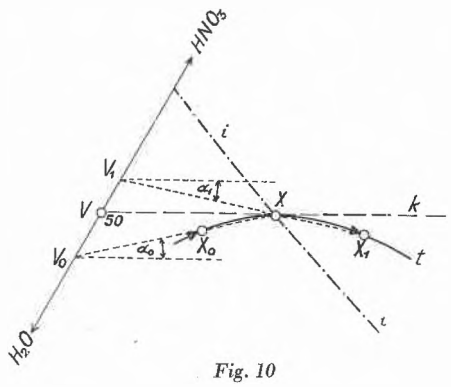


Fig. 10

Avant d'atteindre le point X, la phase liquide émet une vapeur qui contient moins de 50% HNO_3. Le point figuratif de cette vapeur (par exemple V_0 de la fig. 10) se trouve alors sur le côté H_2O–HNO_3 du diagramme au-dessous du point V. La direction de la trajectoire de distillation t est définie par la droite qui passe par les points figuratifs de la vapeur (V_0) et de la phase liquide correspondante (X_0). L'angle α_0 de la droite $V_0 X_0$ avec l'horizontale par V_0 est positif, dans ce cas.

Lorsque le point X est dépassé, la phase gazeuse renferme plus de 50% HNO_3 (par exemple point V_1). La direction de la trajectoire de distillation t est donnée par la droite $V_1 X_1$. L'angle α_1 de cette droite avec l'horizontale par V_1 est négatif.

Au point X, l'angle α de la trajectoire passe par la valeur zéro. Le point X est par conséquent le point culminant de la trajectoire et l'horizontale k est sa tangente.

On peut construire, sur d'autres isonitrates (i', i'' ...), les points X qui marquent les points culminants des trajectoires de distillation. Chaque point X désigne une phase liquide qui émet une vapeur renfermant le même pourcentage de HNO_3 que le liquide lui-même. Le lieu de ces points est la courbe I de la fig. 13 (page 350). Celle-ci part du point P représentant le mélange azéotrope de $HNO_3 + H_2O$ (68,4% HNO_3, 31,6% H_2O) sur le côté H_2O–HNO_3 du diagramme et conduit au point figuratif de H_3PO_4.

Toutes les phases liquides dont le point figuratif se trouve à gauche de la ligne I (fig. 13) émettent une vapeur qui renferme un pourcentage de HNO_3 plus faible que le liquide. Les phases liquides ayant le point figuratif à droite de la courbe I donnent une vapeur dont le % HNO_3 est plus élevé que le % HNO_3 du liquide.

II. – Dans la fig. 9, le point V est relié au sommet H_3PO_4 du triangle par la droite l. Cette droite coupe l'isonitrate 50 au point Y qui présente les caractéristiques suivantes.

Admettons que, dans une opération de distillation, la trajectoire t (fig. 11) passe successivement par les points Y_0, Y et Y_1. Y se trouve sur l'isonitrate 50, Y_0 un peu à gauche et Y_1 un peu à droite de l'isonitrate 50.

Etant donné que la vapeur émise par le liquide Y_0 contient moins de 50% HNO_3, le distillat qu'on recueille pendant le passage de Y_0 à Y renferme moins de 50% HNO_3 (point figuratif de ce distillat: V_0' dans la fig. 11). Si l'on ajoutait au liquide Y une certaine quantité de HNO_3 à 50%, on obtiendrait un mélange dont le point figuratif se trouverait sur la droite l entre les points Y et V. Mais si l'on rajoute à Y le distillat de l'opération $Y_0 \rightarrow Y$, qui renferme moins de 50% HNO_3, on obtiendrait un mélange (liquide Y_0) dont le point figuratif se trouve *au-dessous* de la droite l (voir fig. 11).

Lorsque le point Y est atteint, une nouvelle distillation donnera un distillat à plus de 50% HNO_3 (point figuratif de ce distillat V_1'). L'addition de distillat V_1' au résidu de distillation Y_1 reconstitue le mélange Y. Les points V_1', Y et Y_1 se trouvent sur une droite qui coupe la droite l au point Y. Puisque V_1' se trouve au-dessus de la droite l, on conclut que le point Y_1 doit se trouver *au-dessous* de l.

De ces considérations, nous déduisons que la droite l est *tangente à la trajectoire de distillation* t passant par Y.

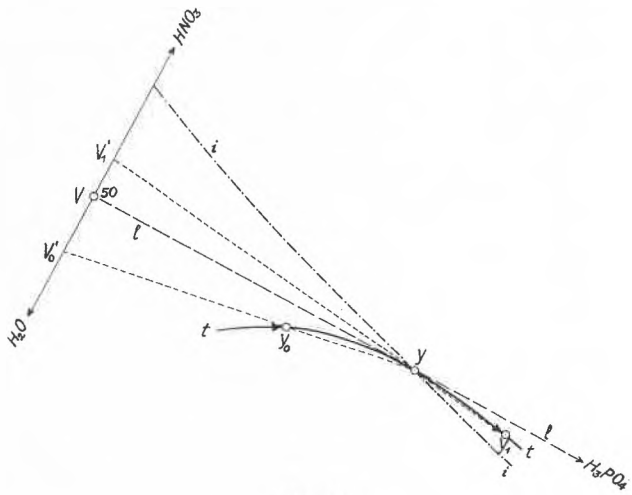


Fig. 11

Il y a lieu de construire sur d'autres isonitrates (i', i''...) leurs points Y, c'est-à-dire les points d'intersection des isonitrates avec les droites reliant les points figuratifs de la vapeur correspondante et de H_3PO_4. L'ensemble de ces points Y est la courbe II de la fig. 13. Son origine est le point P du mélange azéotrope du système binaire HNO_3–H_2O.

La ligne II sépare le diagramme en deux régions distinctes. Les solutions dont le point figuratif se trouve

à gauche de II produisent une vapeur dans laquelle le rapport $HNO_3 : H_2O$ est plus petit que dans la phase liquide. Par contre, lorsque le point figuratif de la phase liquide est situé à droite de II, ce rapport est plus grand pour la vapeur que pour le liquide. Pour les solutions situées sur la courbe II, le rapport $HNO_3 : H_2O$ est le même dans les deux phases.

III. – On mène par le point V (fig. 9) la tangente m à l'isonitrate 50. Le point de contact est Z.

Nous admettons que, lors d'une distillation, la trajectoire de distillation t passe par le point Z. Le distillat recueilli avant que le point Z soit atteint renferme moins de 50% HNO_3. Son point figuratif (V_0'' dans la fig. 12) est situé, sur le côté H_2O–HNO_3, entre les points H_2O et V. Le point Z_0, qui représente la composition de la phase liquide un peu avant l'arrivée à Z, se trouve *au-dessous* de la tangente m, puisque la droite $V_0''Z_0$ coupe m au point Z.

Le point Z de la trajectoire étant atteint, il distille un acide nitrique à 50%, et la direction de la trajectoire est celle de la tangente m. En suivant cette tangente, le point figuratif de la phase liquide passe dans une région appartenant à des solutions qui donnent une vapeur à moins de 50% HNO_3. Le distillat qu'on obtient après le passage par Z (étape $Z \rightarrow Z_1$) renferme moins de 50% HNO_3. Son point figuratif V_1'' se trouve donc entre les points V et H_2O sur le côté H_2O–HNO_3 du diagramme. La droite $V_1''Z_1$ coupe m au point Z; par conséquent, le point Z_1 est situé *au-dessus* de la tangente m. On en conclut que Z est un *point d'inflexion* de la trajectoire de distillation t (courbe Z_0ZZ_1).

Il est évident que, au-delà du point Z_1, la trajectoire n'atteindra plus ni l'isonitrate 50, ni la tangente m; elle évoluera donc dans l'espace étroit entre ces deux lignes (fig. 12).

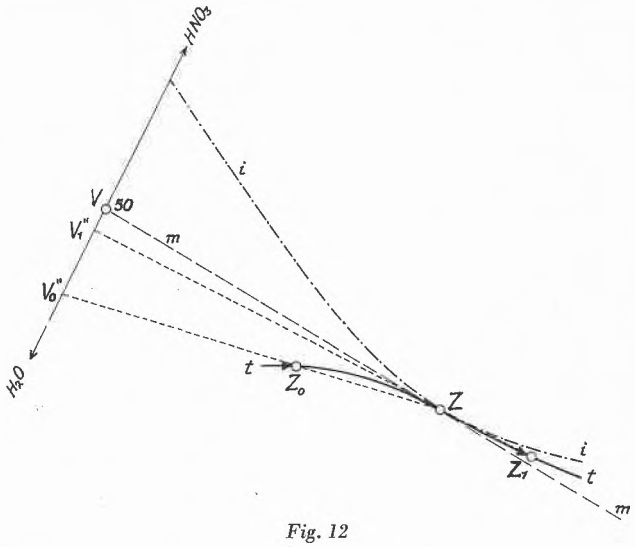


Fig. 12

Comme pour l'isonitrate 50, on peut établir sur d'autres isonitrates la position des points Z (Z étant le point de contact de l'isonitrate i avec la tangente à cette isonitrate passant par le point figuratif de la vapeur à i % HNO_3). Le lieu de tous ces points Z est la courbe III de la fig. 13.

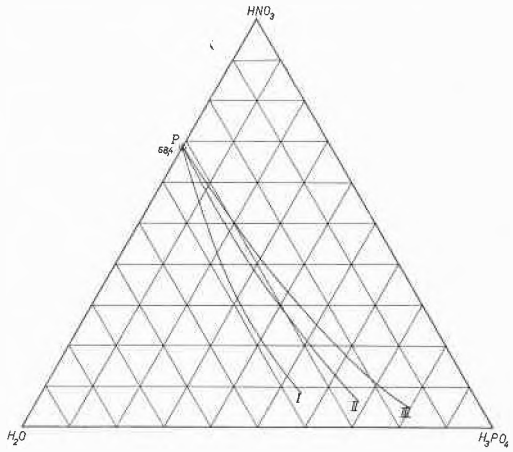


Fig. 13. Système H_3PO_4–HNO_3–H_2O. Lignes remarquables I, II, III

Quand on soumet à la distillation un mélange ternaire dont le point figuratif se trouve à gauche de la ligne III, on constate d'abord que, au fur et à mesure que la distillation progresse, la teneur en HNO_3 de la vapeur augmente. Lorsque la trajectoire de distillation arrive à la ligne III, la teneur en HNO_3 de la vapeur atteint un maximum. En poursuivant la distillation, on observe un abaissement du % HNO_3 de la vapeur.

Résumé

1. Nous avons fait de nombreuses déterminations de la composition de la vapeur émise, à la température d'ébullition, par des mélanges d'acide phosphorique, d'acide nitrique et d'eau.

2. Les résultats de ces déterminations ont été utilisés pour la construction d'un diagramme de phases concernant l'équilibre liquide–vapeur du système ternaire H_3PO_4–HNO_3–H_2O. Dans le diagramme triangulaire représentant les phases liquides, on a construit les «isonitrates» (lieu des mélanges liquides émettant une vapeur d'une même composition) pour les phases liquides produisant une vapeur à 1,5, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 et 80% HNO_3.

3. Il est décrit une méthode qui permet de construire, à l'aide du diagramme des isonitrates, la trajectoire de distillation des mélanges composés de H_3PO_4, HNO_3 et H_2O.

4. Quelques particularités des trajectoires de distillation sont discutées.

Der Beitrag Deutschlands zum heutigen Stand der chemischen Technik

Von Karl Schoenemann

Schluß

V. Synthesegase, die Basis vielfältiger Produktionen

Im engsten Zusammenhang mit der Katalyse und deren steigenden Anforderungen sich Schritt für Schritt anpassend, steht die Herstellung der Synthesegase. Auf der bisher alleinigen deutschen Rohstoffbasis Kohle aufgebaut, stellt sie ebenfalls eine typisch deutsche Entwicklung dar. Erst in den letzten Jahren dehnt sie sich infolge der Verteuerung der Kohle auf das zum niedrigeren und stabileren Weltmarktpreis erhältliche Erdöl und auf das in Deutschland selbst gefundene Erdgas aus.

Ammoniaksynthese bedingt Massenproduktion

Durch die Ammoniaksynthese wurde das große Problem der Massenerzeugung aufgeworfen. Erforderte doch schon die 1917 in Leuna installierte Kapazität von jährlich 100000 t N stündlich 10000 Nm^3 Stickstoff und 30000 Nm^3 Wasserstoff, die beide mittels Hochtemperaturkoks, des einzigen methanfreie Gase liefernden Brennstoffs, hergestellt wurden, der Stickstoff aus Luft als Generatorgas ($CO + N_2$), der Wasserstoff aus Wasser als Wassergas ($CO + H_2$).

Die zur Deckung des Wärmebedarfs der Wassergasreaktion erforderliche intermittierende Arbeitsweise des Heißblasens und des Gasens der Koksschicht (2,46 Nm^3 Heißblasegas und 1,85 Nm^3 Wassergas je kg Koks) begrenzte die Leistung der Generatoren auf etwa 10000 Nm^3/h Wassergas und verursachte dadurch hohe Anlage- und Bedienungskosten sowie, infolge der Wechselbeanspruchung, besonders hohe Reparaturkosten.

Eine grundlegende Verbesserung bezüglich dieser Mängel brachte erst der Übergang zum kontinuierlichen Betrieb, der erstmalig durch das 1921 von Fritz Winkler entdeckte Prinzip der Wirbelschicht bei der Vergasung von Braunkohle verwirklicht wurde. Schon die in Abb. 12 wiedergegebenen ersten Skizzen Winklers lassen erkennen, wie klar er die Entwicklungsmöglichkeiten voraussah, die einmal zu den großen Kapazitäten von 50000 Nm^3/h Wassergas (Abb. 13) und später zu der breiten Anwendung des Wirbelschichtprinzips für andere chemische Reaktionen führten. Das Wirbelschichtverfahren stellt eine der wirklich großen Bereicherungen der chemischen Technik dar.

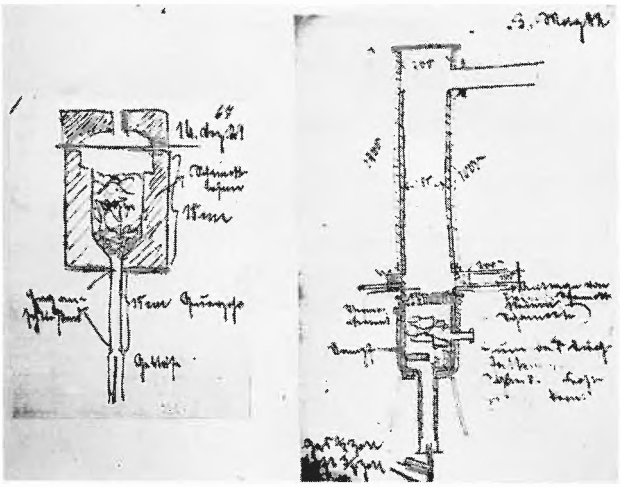


Abb. 12. Fritz Winklers Handskizzen der Wirbelschichtvergasung

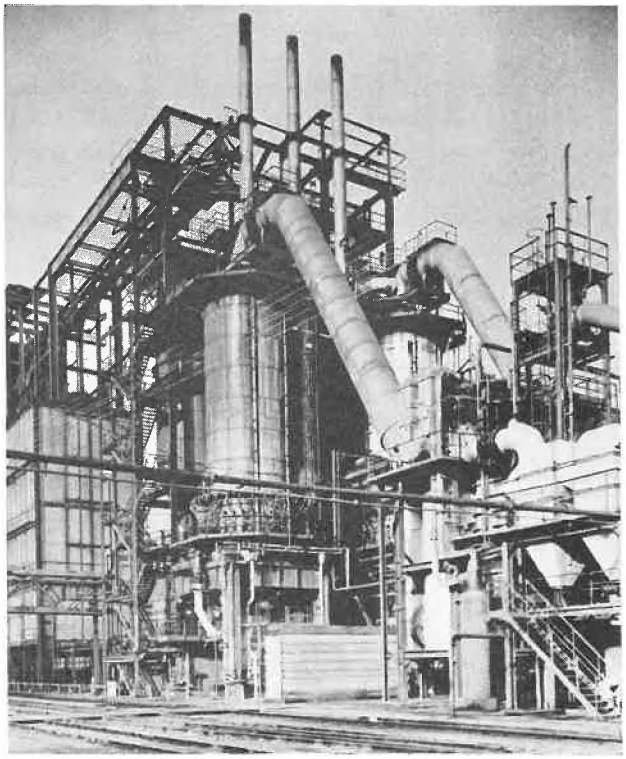


Abb. 13. Winkler-Generator für 50000 Nm^3/h Wassergas

Die kontinuierliche Erzeugung von Wassergas im Winkler-Generator erforderte die Anwendung von Sauerstoff, um die den Wärmebedarf deckende Verbrennungsreaktion zu steigern (1931). Aus getrockneter Rohbraunkohle wurde ein Wassergas mit 1,5 % Methan, aus Braunkohleschwelkoks eines mit 0,7 % Methan erhalten, die beide für die Kohlehydrierung, bei der ohnehin Methan entsteht, durchaus geeignet waren. Die Temperatur der Wirbelschicht, die den Schmelzpunkt der Asche nicht übersteigen durfte, wurde durch indirekte Kühlung eingestellt.

Die billige Sauerstofferzeugung nach Linde-Fränkl wurde, nachdem sie einmal installiert war, auch für die kontinuierliche Vergasung von Hochtemperaturkoks eingesetzt, um für die Ammoniaksynthese methanfreies Wassergas zu erzeugen. Dies hat, in der Hauptsache erst nach dem Zweiten Weltkriege, zu

der Entwicklung eines Schlackenabstichgenerators geführt, der bei einfachster Bauart die außerordentliche Leistung von 4000 bis 5000 Nm³/h Wassergas je m² Querschnitt und bis zu 60000 Nm³/h je Aggregat erreichte, gegenüber knapp 1000 Nm³ Gas/m² h und 7000 bis 10000 Nm³/h je Aggregat beim intermittierenden Regenerativverfahren. Eine Vorstellung von der Intensität des Vergasungsvorgangs gewinnt man aus der Wärmebelastung dieses Generators, die in dem eigentlichen Flammenraum vor den Sauerstoffdüsen 8 bis 10 Millionen kcal/m³ h beträgt.

Die Kohlehydrierung löst die Verwertung der leichten Kohlenwasserstoffe aus

Im Zuge der oben geschilderten Entwicklung der Hochdrucktechnik warf die Kohlehydrierung durch die Notwendigkeit, die unvermeidbar gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe wenigstens noch als Rohstoff zu verwerten, zwei Probleme auf, die, über diesen ursprünglichen Zweck hinaus, in der ganzen Welt eine große und grundsätzliche Bedeutung erlangten: die Methanspaltung und die Tieftemperatur-Gaszerlegung.

Um diesen Wasserstoff, der noch 1 bis 2 % restliches Methan enthielt, auch für die Ammoniaksynthese benutzen zu können, mußte das Methan durch eine Nachverbrennung mit zudosierter Luft unter Wasserdampfzusatz in einem Schachtofen bei 900 °C entfernt werden.

Dieses Nachverbrennungsverfahren wurde vor dem Zweiten Weltkriege auf andere methanhaltige Gase, wie Kokereigas, ausgedehnt, wobei die Bildung von Ruß in Kauf genommen wurde. Es ermöglichte in Deutschland eine ausgedehnte Gas-Verbundwirtschaft, derart, daß zum Beispiel das wegen der Methananreicherung auszuschleusende Kreisgas der Methanolsynthese noch für die Ammoniaksynthese verwandt wurde und dergleichen mehr. In Amerika nahm das Verfahren einen großen Aufschwung; von den 1956 hergestellten 4,2 Millionen Tonnen Ammoniak wurden über 80 % aus Methan hergestellt.

In neuerer Zeit gewinnt das Linde-Tieftemperatur-Verfahren zur Zerlegung olefinhaltiger Erdölkrackgase, seien es Raffinerieabgase, seien sie zum Zwecke der

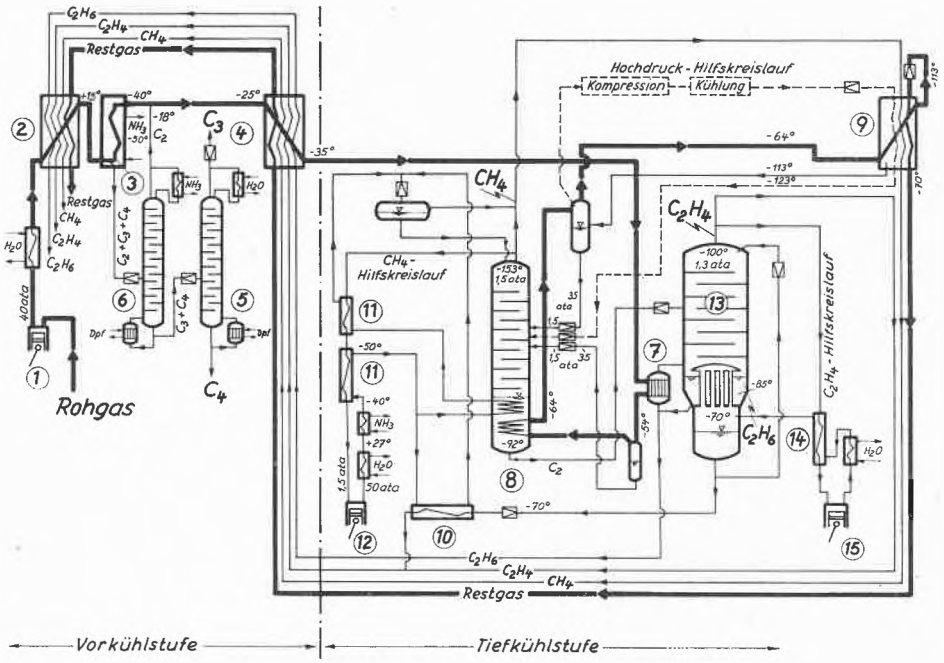


Abb. 14. Die Zerlegung von Krackgas nach dem Linde-Tieftemperatur-Verfahren

Die Umsetzung des Methans mit Wasserdampf zu Wassergas wurde durch die Anwendung eines Nickel-Tonerdezement-Katalysators schon bei einer Temperatur von 750 °C durchführbar, die in einem mit Flammgas beheizten Röhrenbündelkontaktofen technisch und wirtschaftlich erreichbar war (BASF, 1928). Die erste Großanlage von drei Öfen zu je 10000 Nm³/h Wasserstoff wurde 1930 im Rahmen eines Erfahrungsaustausches mit der Standard Oil Company zur Herstellung von Wasserstoff aus Raffineriegas in Bayway (New Jersey) erstellt. Die größte deutsche Anlage (Heidebreck, 1940) umfaßte zwölf Öfen mit zusammen 120000 Nm³/h Wasserstoff, die für die Herstellung von jährlich rund 400000 t Benzin aus Steinkohle ausreichten.

Olefinerzeugung eigens hergestellt, als Grundlage für die Petrolchemie eine immer größere Bedeutung.

Die verfahrenstechnische Aufgabe ist, wie anhand der Abb. 14 verfolgt werden kann, auf geniale Weise gelöst:

Das Rohgas wird so hoch komprimiert (1) und dann so tief gekühlt (2 und 3), daß einmal die C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe restlos abgeschieden werden und zum anderen die bei der Entspannung des Rohgases durch den Joule-Thomson-Effekt eintretende Abkühlung ausreicht, auch das Äthylen möglichst restlos zu kondensieren. Dies erfolgt in der Weise, daß die einzelnen Komponenten Äthan, Äthylen und Methan

fraktioniert (7, 8 und 9) verflüssigt werden, wobei die Kondensationswärme zur Wiederverdampfung der tiefer siedenden Kondensate dient. Die tiefste Verflüssigungstemperatur wird durch Drosselentspannung des Gases auf Atmosphärendruck (hinter 9) erreicht. Die höchst perfektionierte thermodynamische Verschachtelung des Verfahrens gestattet sogar die Zerlegung von Gasgemischen, die einen erheblichen Prozentsatz einer nicht kondensierbaren Komponente enthalten, die, wenn sie wertlos ist, durch alle Stufen des Verfahrens mitgeschleppt werden muß und die fraktionierte Kondensation erschwert.

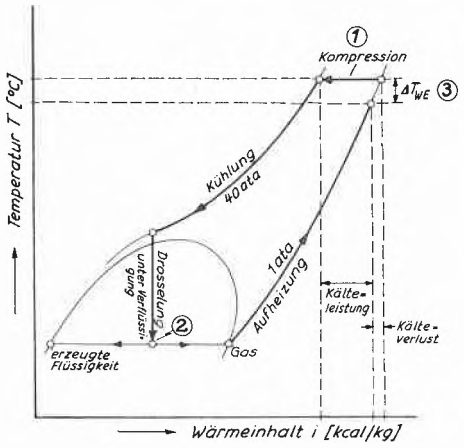


Abb. 15. Die Kälteleistung bei der Gasverflüssigung

Im letzteren Falle wendet man vielfach einen Hochdruck-Hilfskreislauf, zum Beispiel von CH_4, an (hier gestrichelt), in welchem durch Kompression und Drosselentspannung in der tiefsten Temperaturstufe selbst Kälte erzeugt wird, um die Kohlenwasserstoffe möglichst weitgehend aus dem nicht kondensierbaren Restgas abzuscheiden (C. v. LINDE, 1896).

Der für Synthesen erforderliche Reinheitsgrad der Kohlenwasserstoffe wird durch Rektifikation der Kondensate erreicht. Der Rückfluß wird aus einem Teil des Kopfprodukts durch Kompression, Kondensation und Drosselung erzeugt (13, 14 und 15); dabei dient die Kondensationswärme zur Verdampfung des Sumpfprodukts (C. v. LINDE, 1902).

Die geniale Idee LINDES war, wie Abb. 15 zeigt, die bei normaler Temperatur dem Gas zugeführte Kompressionsarbeit (1) an der Stelle der tiefsten Temperatur des Systems (2) als Kälteleistung für die Verflüssigung nutzbar zu machen. In der Apparatur sind die zu- bzw. abzuführenden Wärmemengen so gut aufeinander abgestimmt, die Gewinnung der freien Kälte ist durch Verwendung hochwirksamer Kreuzgegenstrom-Wärmeaustauscher (Abb. 16) so weit dem theoretischen Optimum genähert, die große Austauschfläche (zum Beispiel 30000 Einzelrohre von zusammen 900 m² Fläche) ist so gedrängt untergebracht, und alle Einzelteile sind so gut isoliert, daß durch das Zusammenwirken aller dieser Maßnahmen die Kälteverluste, wie sie in Abb. 15 durch die Temperaturdifferenz zwischen eintretendem Rohgas und austretendem Restgas dargestellt sind (3), auf ein Mindestmaß herabgedrückt werden.

Das Linde-Verfahren erreichte auch für die Kokereigaszerlegung eine erhebliche Bedeutung. Gegen Ende des Krieges entsprach die Kapazität von etwa 0,7 Milliarden Nm³/Jahr Kokereigas rund 10 % der gesamten Gasabgabe der Kokereien; dabei fielen auch 17000 t Äthylen als Nebenprodukt an. Die heutige deutsche Erzeugung von synthetischem Ammoniak aus Kokereigas in Höhe von 535000 t N/Jahr (1956/57) beruht fast ganz auf der Gaszerlegung nach LINDE; die obengenannte Methanspaltung mit Wasserdampf ist für Kokereigas erst im Kommen.

Für die oben beschriebene Vergasung von Kohle mit Sauerstoff wurde die Luftzerlegung nach LINDE durch FRÄNKL in der Weise verbilligt, daß der Wärmeaustausch, statt indirekt in Röhrenbündelaustauschern, direkt in intermittierend beaufschlagten Wärmeträgerschüttungen erfolgte. Diese sind in den Anlagekosten billiger, arbeiten mit nur 1 bis 2 °C Temperaturdifferenz, geringerem Druckverlust sowie ohne vorherige Entfernung von Kohlensäure und Wasserdampf und lassen sehr große Kapazitäten von bis zu 10000 Nm³/h 98prozentigen Sauerstoff aus 60000 Nm³/h Luft zu (0,4 statt 0,75 kWh/Nm³ O_2 98prozentig). Daraus ergibt sich die ständig steigende Verwendung des Sauerstoffs für viele andere Oxydationsprozesse.

Viele Bemühungen zur Verbilligung des Acetylens

Für die aufstrebende aliphatische Großindustrie war in dem erdölarmen Deutschland das Acetylen die bevorzugte Rohstoffbasis. Seine Hauptquelle ist auch heute noch das elektrothermisch erzeugte Calciumcarbid (Knapsack-Griesheim), dessen Produktion 1936 mit jährlich 0,7 Millionen Tonnen 36 % der Weltproduktion und 1943 mit 1,5 Millionen Tonnen wahrscheinlich einen noch größeren Anteil ausmachte.

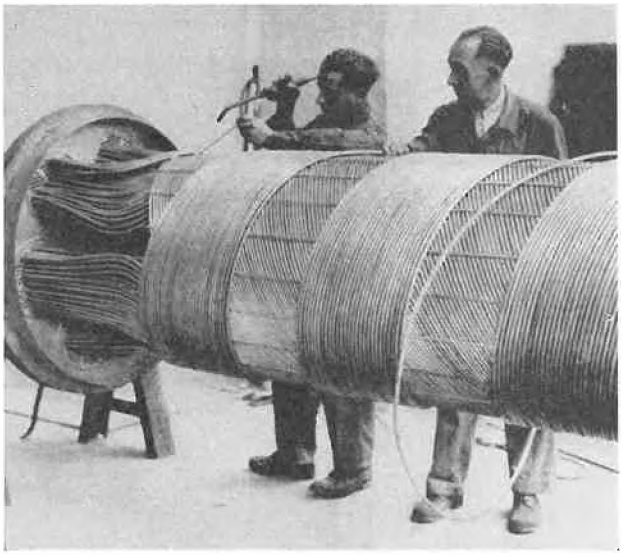


Abb. 16. Gewickelter Kreuz-Gegenstrom-Wärmeaustauscher für die Tieftemperatur-Gaszerlegung

Wegen des hohen Energiebedarfs des elektrothermischen Verfahrens (9,6 kg Kohle je kg C_2H_2) wurde ein sauerstoff-thermisches Carbidverfahren entwickelt, bei dem die Bildungswärme durch teilweise Verbrennung des Koks mittels Sauerstoffs zu Kohlenoxyd in einem Niederschachtofen gedeckt wird (BASF). Die erforderliche Reaktionstemperatur von über 2500 °C wurde durch Vorheizung des Sauerstoffs in der Schlackenzone erreicht.

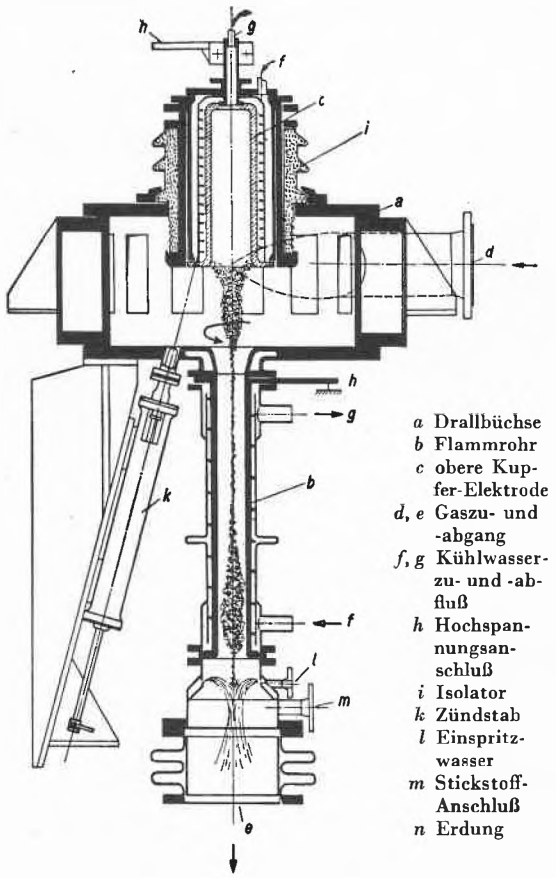
Vor einigen Jahren wurde die erste größere Anlage mit einer Kapazität von 70 t je Tag, das ist ein Drittel der seither üblichen elektrothermischen Einheit, in Betrieb genommen. Außer dem grundsätzlichen Vorteil, daß die Wärme dem Prozeß durch die Verbrennung von Koks direkt, das heißt unter Wegfall der Dampf- und Stromerzeugung, zugeführt wird, ist die Verwertung des entstehenden Kohlenoxyds für andere Synthesen entscheidend für die Wirtschaftlichkeit.

Die durch den Ausbau der Kohlehydrierung anfallenden großen Mengen Methan wurden seit 1930 ebenfalls als Rohstoffquelle für Acetylen herangezogen, und zwar wurden zwei Verfahren der Methanspaltung entwickelt, durch den elektrischen Lichtbogen (BASF, 1927) und durch partielle Verbrennung mit Sauerstoff (BASF, 1935).

Bei der letzteren werden Methan und eine unzureichende Menge Sauerstoff durch Rekuperation auf 600 °C vorgeheizt und in einer Explosionsflamme zu vorwiegend Acetylen und Kohlenoxyd verbrannt. Das Reaktionsgemisch wird zur Hintanhaltung der Rückreaktion und des Acetylenzerfalls in Ruß und Wasserstoff durch Einspritzen von Wasser schnell abgeschreckt und dann durch fraktionierte Absorption getrennt. Die Kapazität des Brenners beträgt 2000 Nm^3/h Methan, die Ausbeute 1 kg C_2H_2/4,3 kg Methan und als Nebenprodukt 5 kg Synthesegas ($CO + H_2$).

Beim Lichtbogenverfahren werden je Ofen ebenfalls 2100 Nm^3/h Methan in einem Lichtbogen von 7000 kW zu vorwiegend Acetylen und Wasserstoff gespalten mit einer Nebenausbeute an Ruß und Äthylen (Abb. 17 und 18). Wegen der gegenüber der partiellen Verbrennung höheren Ausbeute von 1 kg C_2H_2/2,4 kg CH_4 kommt es in erster Linie bei hohem Rohstoff-, aber niedrigem Strompreis in Frage. Die Chemischen Werke Hüls, die praktisch ganz auf dieser Rohstoffbasis aufgebaut sind, arbeiten in enger Verbundwirtschaft mit einerseits den benachbarten Hydrierwerken, Raffinerien, Erdgasfeldern und Kokereien, von denen sie Methan beziehen, und andererseits mit Synthesewerken, denen sie Wasserstoff liefern. Durch die Speicherung der Gase ist die Möglichkeit gegeben, die große installierte Leistung der 16 Lichtbögen von zusammen 112000 kW zeitweise abzuschalten, was den Ausgleich der Bedarfsspitzen in der öffentlichen Energieversorgung wesentlich erleichtert und zu niedrigen Strombezugspreisen führt (Abb. 19 und 20).

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Acetylen (Farbwerke Hoechst, 1957) geht von billigem Flüssiggas oder Leichtbenzin aus, das in Flammgase von über 2000 °C eingespritzt und mit einer Ausbeute von 50 bis 60 % in ein Gemisch von Acetylen und Äthylen gespalten wird. Durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen ist es möglich, je nach Bedarf mehr Acetylen oder mehr Äthylen zu erzeugen, wobei die Trennkosten dank der hohen Konzentration beider Gase (von je 30 Vol.% des Rohgases) relativ niedrig sind. Die erforderliche Wärme wird durch Verbrennung des im wesentlichen aus Wasserstoff und Methan bestehenden Restgases mit Sauerstoff zugeführt. Alternativ ist es



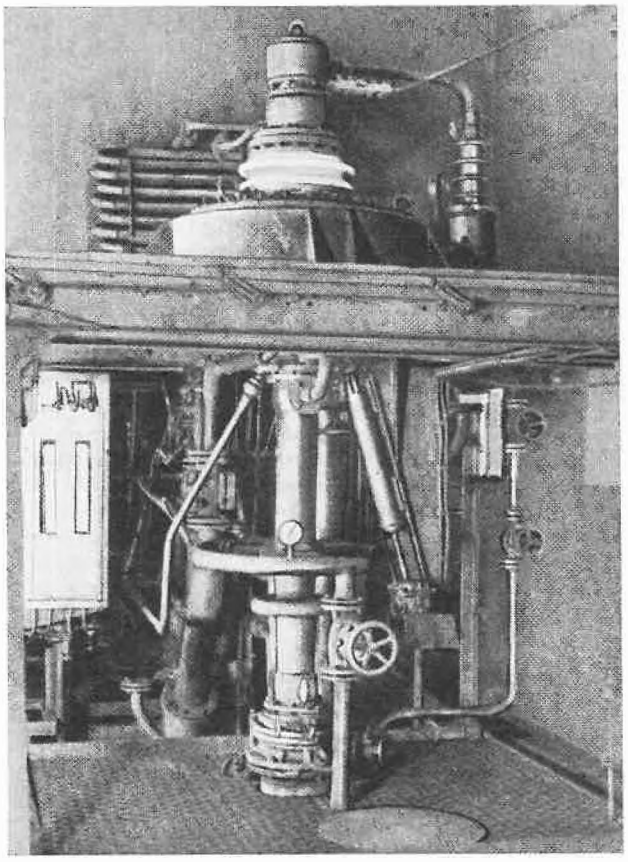


Abb. 17 und 18. Lichtbogenofen für Acetylen, schematisch und im Bild

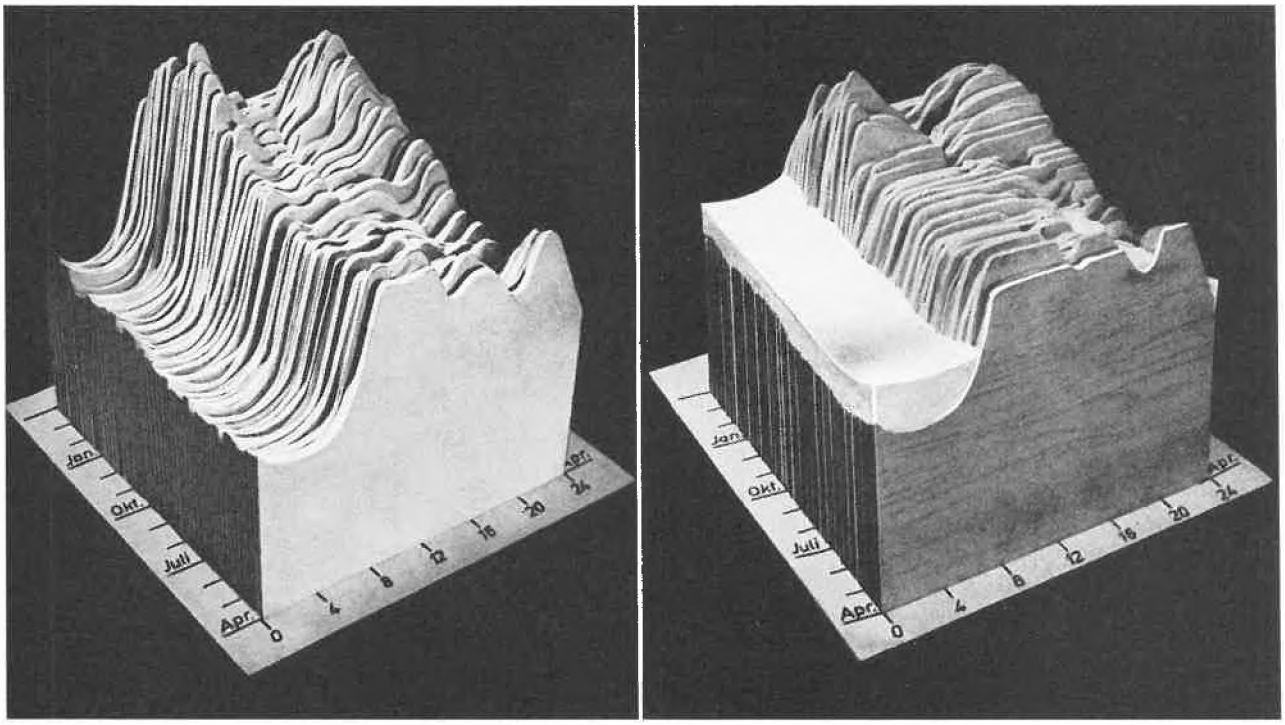


Abb. 19 und 20. Spitzenausgleich durch Verbundwirtschaft
19. Relief der Belastung (Morgenseite) ohne Hüls *20.* Relief der Belastung (Morgenseite) mit Hüls

möglich, den größten Teil der Energie durch Verbrennung von Einsatzprodukt aufzubringen, so daß 90 % des Restgases für Synthesezwecke zur Verfügung stehen. Die Wärmeverluste sind infolge der außerordentlich hohen Brennkammerbelastung von $7 \cdot 10^9$ kcal/m³ h sehr gering.

Äthylen jetzt auch auf neuen Wegen

Die Chemie des Äthylens, einer der kräftigsten Zweige der modernen chemischen Industrie, erhielt ihren Auftrieb in Deutschland bald nach dem Ersten Weltkriege dadurch, daß durch die Umstellung der Indigosynthese aus Anilin von Äthylenchlorhydrin auf Blausäure für das erstere in Glykol und Glykoläther neue Verwendungszwecke gefunden wurden. Diese Produkte nahmen einen starken Aufschwung, dem sich in den dreißiger Jahren Textilhilfsmittel und Diglykol sowie die Äthylenprodukte Styrol, Hochdruckpolyäthylen und synthetisches Hochleistungsschmieröl anschlossen.

Die Deckung des Äthylenbedarfs war von jeher schwierig. Neben der klassischen Gewinnung durch Dehydratisierung von Alkohol und dem billigen Anfall als Nebenprodukt der Kokereigaszerlegung und des Lichtbogenacetylens entfiel die Hälfte der Anfang der vierziger Jahre erreichten Höchstkapazität von 200000 t je Jahr auf die Hydrierung von Acetylen.

Eine weitere Quelle von damals ein Viertel der Gesamtkapazität stellte die Dehydrierung des im Kohlehydrierabgas anfallenden Äthans dar, das in Leuna früher durch Tieftemperaturzerlegung und später, billiger, durch Auswaschung mit flüssigem Butan gewonnen wurde. Die Dehydrierung wurde anfangs intermittierend im Cowper, nach Entwicklung der hochhitzebeständigen Nickel-Chrom-Stähle aber auch kontinuierlich im Röhrenofen bei 800 °C unter Vakuum mit bzw. ohne Zugabe von Sauerstoff durchgeführt; das Spaltgas mit 33 Vol. % Äthylengehalt wurde in einer Linde-Anlage zerlegt (BASF, 1930).

Nach dem Kriege haben die starke Steigerung des Äthylenbedarfs einerseits und die steigenden Energiepreise andererseits dazu geführt, die Äthylenherstellung von der Acetylenhydrierung auf die Krackung von billigem Erdöl zu verlagern. Diese neue Entwicklung ist von allen großen chemischen Werken aufgenommen worden.

Zuerst wurde unter Ausnutzung der bestehenden Anlagen für die Zerlegung von Kokereigas dessen Äthylengehalt durch Beimischung von Erdölrückständen zur Kokskohle erhöht. Beim Lichtbogenacetylen wurde die hohe Temperatur des Spaltgases zur Spaltung von Flüssiggas zu Äthylen verwandt. Auch die rein thermische Krackung von Erdölfraktionen im Röhrenspaltofen wurde, in Verbundwirtschaft mit der Herstellung von Krackbenzin und der katalytischen Druckhydrierung der Krackrückstände, aufgenommen (Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG; Rheinische Olefinwerke, Wesseling, demnächst 30000 t/Jahr C_2H_4).

Darüber hinaus wurde auch die rein pyrolytische Spaltung von Rohöl im Wärmeträgerwanderbett in Deutschland aufgenommen. Zwecks Gewinnung des Ölkokses

werden anstelle der üblichen keramischen Wärmeträger solche aus Koks benutzt, denen die erforderliche Spaltwärme durch indirekte Aufheizung in einem Röhrenofen zugeführt wird. Je nach der Spalttemperatur entstehen neben Äthylen wechselnde Mengen an Propylen und Butylen. Die Gesamtausbeute an Olefinen liegt über 40 %. Eine Großanlage dieser Art für einen Durchsatz von 50000 t Rohöl je Jahr ist seit 1955 in Betrieb (Farbwerke Hoechst).

In der gleichen Richtung liegt die Spaltung von Rückstandsöl in einer Wirbelschicht von umlaufendem Sand als Wärmeträger (Lurgi; Bayer, Leverkusen, 1958 40000 t jährlicher Durchsatz).

Die in den deutschen Werken angewandte Kombination verschiedener Spaltverfahren mit der Gewinnung von Acetylen, Olefinen, Aromaten und Synthesegasen stellt eine sehr typische Art der Erdölverwertung dar, bei der nur im Werk selbst benötigte Produkte erzeugt werden und die Aufnahme des werksfremden Treibstoffgeschäftes vermieden wird. Die den deutschen Werken eigene Beweglichkeit in der Rohstoffdeckung ermöglicht es, bei Produkten, für die das teure Acetylen nicht aus chemischen Gründen unumgänglich notwendig ist, auf Äthylen auszuweichen.

Gasreinigung, ein Problem für sich

Die eleganten Lösungen des Problems der extremen Reinigung des Ammoniaksynthesegases (BASF, 1910 bis 1918) durch Entfernung des Schwefels mittels Aktivkohle bis auf 2 mg S/Nm³, der katalytischen Konvertierung des Kohlenoxyds unter Regeneration der Verdampfungswärme des Wassers für die Gasbefeuchtung durch einen Heißwasserkreislauf, der Auswaschung der Kohlensäure mit Wasser von 20 ata unter Energierückgewinnung und der Entfernung des restlichen Kohlenoxyds mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung bis auf 0,01 Vol.% CO sind inzwischen in der ganzen Welt verbreitet.

Bei der Einführung der schwefelwasserstoffreichen Gase aus der Schwelung, Hydrierung, Krackung und Direktvergasung von Kohle und Erdöl wurde in der Auswaschung mit Alkazidlösung (Glykokoll- und Alanin-Na) eine hochleistungsfähige Vorentschwefelung gefunden (BASF, 1932). Der organische Schwefel wurde bei höherer Temperatur mit Eisen-Kupfer- und anderen Katalysatoren entfernt.

In den letzten Jahren haben die steigenden Anforderungen an die Reinheit der Synthesegase und der Zwang zur Senkung der hohen Anlagekosten dazu geführt, möglichst sämtliche Verunreinigungen einschließlich des organischen Schwefels in einem einzigen Arbeitsgang zu entfernen. So nutzt die Lurgi bei ihrem Rectisol-Verfahren (1949 bis 1956, Abb. 21) die große Löslichkeit der Verunreinigungen in Methanol von −40 bis −70 °C bei 25 ata zu deren restloser Auswaschung aus. Diese genügt selbst in sehr schwierigen Fällen, wie der Fischer-Tropsch-Synthese, mit einem durch direkte Vergasung minderwertiger Kohle hergestellten Synthesegas. Die Einheiten werden bis zu einer Leistung von 100000 Nm³/h gebaut. Der erforderliche Waschkreislauf ist sehr gering, und die Regeneration erfolgt größtenteils durch einfache Entspannung, wobei sich das Methanol durch Entzug der Desorptionswärme von selbst abkühlt. Dieser Typ der Gasreinigung stellt schon einen Übergang zur Tieftemperaturgaszerlegung dar, mit der er sich wegen der guten Vorreinigung und wegen der Ausnützung der für die Vorkühlung erforderlichen Kälteenergie ausgezeichnet kombinieren läßt.

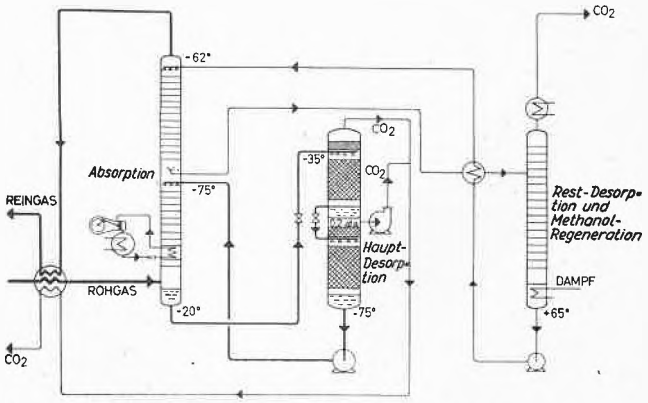


Abb. 21. Gasreinigung nach dem Rectisol-Verfahren

VI. Kokerei und Teerverwertung die alte Rohstoffgrundlage, Krackung und Schwelerei die zukünftige

Die moderne Kokerei im Horizontalkammerofen, die vom Ausland übernommen wurde, hat in Deutschland durch die Einführung der regenerativen Beheizung (Querregenerator, 1904), die Verwendung von Schwachgas, die konsequente Erfassung der Nebenprodukte und die Errichtung von Zentralkokereien einen sehr hohen Stand erreicht, der durch die führenden Firmen über die ganze Welt verbreitet wurde.

Die Aufarbeitung der großen Mengen Steinkohlenteer von heute wieder fast 2 Millionen t/Jahr, die schon seit 1905 für das ganze Ruhrgebiet in einigen Großanlagen zentralisiert war, von denen die größte in Duisburg-Meiderich jährlich 300000 t, später nahe an 1 Million t Teer durchsetzte, lieferte dank der schon vor dem Ersten Weltkriege hochentwickelten Destillationstechnik die aromatischen Ausgangsstoffe der organischen Synthese. Sie wird, da der Teeranfall mit dem Koksverbrauch bis 1975 nochmals um nahezu die Hälfte steigen wird, auch weiterhin ausreichen. Mengen- und wertmäßig sind in dem ölarmen Deutschland allerdings von jeher die schweren Öle und das Pech entscheidend gewesen.

Für den deutschen Kohlebergbau, dessen gesamte Förderung (abzüglich Selbstverbrauch) in Höhe von 114 Millionen t einen Wert von 5,6 Milliarden DM (1955) darstellt, erbrachte die von den Zechen selbst durchgeführte Veredlung von 56 Millionen t Kohle zu Koks, Gas, Teer, Ammoniak, Schwefel und organischen Zwischenprodukten, wie Phtalsäure, synthetisches Phenol usw., eine Werterhöhung von 1,2 Milliarden DM, welche die durch die immer tiefer werdenden Teufen (bis 1200 m) erhöhten Förderkosten kompensieren hilft.

In den letzten Jahren hat die stärkere Steigerung des Stadtgasbedarfs gegenüber dem Koksbedarf zur Entwicklung von Verfahren zur restlosen Vergasung der Kohle geführt, die mit Sauerstoff und Wasserdampf kontinuierlich und, zur Steigerung des Methangehaltes auf 15 bis 22 %, unter 20 ata Druck erfolgt (Lurgi, 1934, Abb. 22). Für Synthesezwecke wird das Methan katalytisch mit Wasserdampf umgesetzt. Die größte Anlage mit einer Kapazität von 3100 t Kohle je Tag in acht Generatoren wurde für eine Fischer-Tropsch-Anlage in Südafrika errichtet.

In der Größenordnung mit der Hochtemperaturverkokung der Steinkohle durchaus vergleichbar war während des Krieges die Tieftemperaturverkokung der Braunkohle, deren jährlicher Durchsatz über 20 Millionen t vorgetrocknete Braunkohle und deren Teerausbeute 2,3 Millionen t betrug. Der Ausbau erfolgte im Hinblick auf die Hydrierung des Schwelteers zu Benzin. Die zweite Voraussetzung war die Verwendung des Halbkokses für die damals aufkommenden Großkraftwerke mit Staubfeuerung sowie für die Synthesegasherstellung.

Die technische Aufgabe, große Kohlemengen durchzusetzen, welche durch die mechanische Umwälzung der Kohle an der Heizfläche nur unzureichend gelöst war (100 t, zuletzt 150 t getrocknete Braunkohle je Aggregat und Tag), wurde durch das neue Prinzip bewältigt, die Wärme in einem Schachtofen durch heißes Spülgas von etwa 650 °C direkt auf die Kohle zu übertragen (Abb. 23, Lurgi-Spülgasschwelofen), für das der Querschnitt des Ofens beliebig vergrößert werden konnte. Der Durchsatz wurde hierdurch bis auf 500 t Braunkohle je Tag und Aggregat gesteigert (32 m² Querschnitt). Dazu kamen als weitere Vorteile die einfache regenerative Vorheizung des Spülgases durch die heiße Koksschicht, dessen Spitzenaufheizung durch Verbrennung eines Teiles des eigenen Schwelgases, die einfache Trocknung der Kohle mit Wälzgas im oberen Teil des Schwelofens, die Schonung des Teers durch die kurze Verweilzeit usw. Durch Brikettierung der Braunkohle in Spezialringwalzenpressen wurde ein stückiger Koks für Generatoren erhalten.

Steinkohlen wurden damals nur in Mengen von 0,75 Millionen t geschwelt. Der sehr reaktionsfähige Koks diente für die Carbidherstellung und für metallurgische Zwecke; er findet dafür heute in steigendem Maße das Interesse des Auslandes.

Auch auf die Schwelung von Ölschiefer, der angesichts der riesigen Ölschieferlager der Welt und der zunehmenden Verteuerung der Erdölförderung für die Zukunft eine große Bedeutung beizumessen ist, wurde das Prinzip der Spülgasschwelung mit Erfolg angewandt.

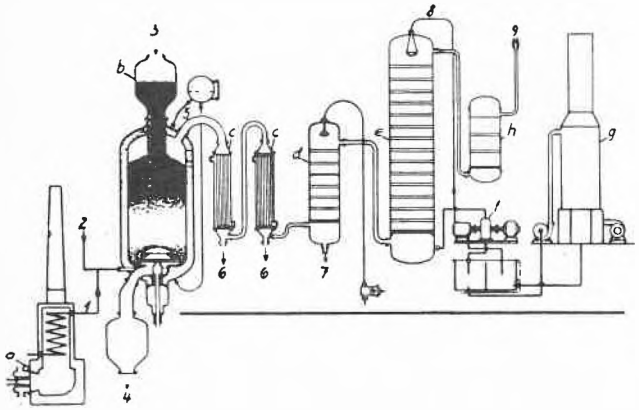


Abb. 22. Kontinuierliche Druckvergasung mit Sauerstoff

a Dampfüberhitzer; *b* Druckgaserzeuger; *c* Kühler; *d* Ölwäscher; *e* Druckwasserwäsche; *f* Pumpe, Turbine; *g* Belüftungsturm; *h* Restentschwefelung; 1 Dampf; 2 Sauerstoff; 3 Brennstoff; 4 Asche; 5 Rohgas; 6 Teer und Öl; 7 Benzin; 8 Kreislaufwasser; 9 Reingas

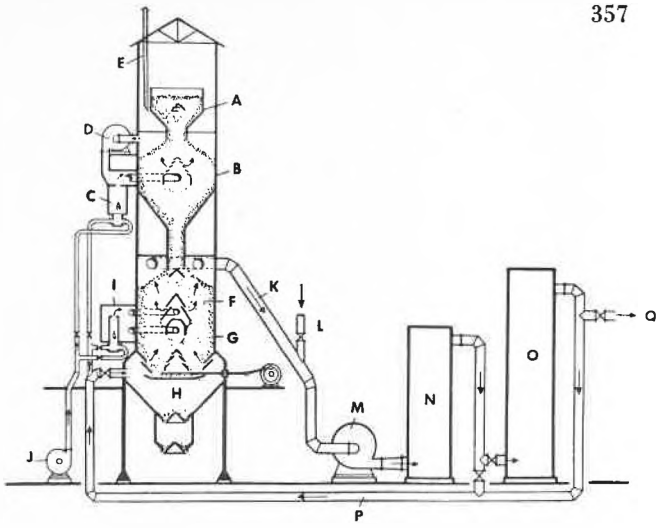


Abb. 23. Spülgasschwelung von Braunkohle

A Kohlenbunker; *B* Trockenzone; *C* Brenner; *D* Gebläse; *E* Schwadenabzug; *F* Schwelzone; *G* Kokskühlzone; *H* Koksaustragung; *I* Brenner; *J* Luftgebläse; *K* Schwelgasleitung; *L* Anfahrgas; *M* Gebläse für Spülgaskreislauf; *N* Kühler; *O* Leichtölwascher; *P* Reingasleitung; *Q* Überschußgas

Wegen der schon erwähnten unzureichenden Treibstoffversorgung wurde in den zwanziger Jahren die katalytische Kohlenwasserstoffsynthese nach FISCHER-TROPSCH entwickelt und während des Zweiten Weltkrieges auf Basis von Steinkohle- wie Braunkohlekoks zu einer Gesamtkapazität von jährlich 700000 t Kohlenwasserstoffe ausgebaut.

Die hohe Reaktionswärme von 650 kcal/Nm³ umgesetztes Synthesegas ($H_2:CO = 2:1$) wurde damals in der Weise beherrscht, daß man den Katalysator in dünner Schicht (10 mm) in Reaktoren mit mehreren tausend Ringrohren oder Lamellen einbaute und mit sehr geringen Durchsätzen arbeitete, um eine örtliche Überhitzung des Kontaktes und die damit sofort einsetzende stark exotherme Methanbildung zu vermeiden. Nach dem Kriege ist man dazu übergegangen, durch sehr viel höhere Gasgeschwindigkeiten (mit 2 bis 4 m/s das 40- bis 80fache des älteren Verfahrens) sowohl die Wärmeabführung an die Wand zu verbessern als auch die Reaktionswärme einfach aus dem Reaktor hinauszublasen; dank der hohen Geschwindigkeit verteilte sich der Umsatz von etwa 60 % ziemlich gleichmäßig über die gesamte Rohrlänge. Mittels eines Gaskreislaufes wird jetzt eine Ausbeute von über 90 % der Theorie erreicht, die Raum-Zeit-Ausbeute ist um das Siebenfache auf 0,07 kg/Liter Kontaktraum und Stunde gesteigert und die früher erforderliche Kühlfläche von 3 m²/Nm³ stündlichem Gasumsatz infolge des nunmehr zulässigen größeren Rohrdurchmessers auf 0,24 m² gesenkt (Lurgi-Ruhrchemie, 1955). In der größten Anlage in Südafrika mit einer Kapazität von jährlich 90000 t Kohlenwasserstoffen sind fünf Reaktoren mit je 40 m³ Katalysatorfüllung, die in Rohren von 12 m Länge und 50 mm Durchmesser untergebracht ist, in Betrieb.

VII. Kunststoffe und Buna wieder in voller Entwicklung

Die originellen Beiträge Deutschlands zur Kunststoffchemie liegen hauptsächlich auf dem Gebiete der Polymerisation. Nachdem die Entwicklung schon vor dem Ersten Weltkriege mit der Herstellung des Vinylacetats und dessen einfacher Blockpolymerisation (Farbwerke Hoechst, 1912) und während des Ersten Weltkrieges mit der Synthese des Dimethylbutadiens (Bayer, Leverku-

sen, ab 1909) und dessen Polymerisation mittels Wärme begonnen hatte, erfolgte ein starker Auftrieb im Jahre 1925 dadurch, daß die zur IG Farbenindustrie zusammengeschlossenen großen Chemiewerke die Kautschuksynthese neben der Kohlehydrierung als große industrielle Aufgabe erkannten.

Die Synthesemöglichkeiten für die Monomeren Butadien, Styrol und Acrylnitril waren bekannt, ebenso bestand vom Naturkautschuk und vom Isoprenkautschuk her eine gewisse Erfahrung der Verarbeitung.

Der wichtigste Fortschritt war die Verfeinerung der schon 1912 entdeckten Emulsionspolymerisation (Bayer, Leverkusen, 1912), durch welche gleich zwei entscheidende Probleme gelöst wurden. Einmal konnte die hohe Polymerisationswärme von rund 20 kcal/Mol Butadien infolge der großen Wärmekapazität der wäßrigen Emulsion und des guten Wärmeübergangs ohne Schwierigkeit abgeführt werden. Sodann war es jetzt möglich, durch Zusatz synthetischer Emulgatoren und Polymerisationsbeschleuniger sowohl die Geschwindigkeit als auch, unter Zuhilfenahme von Reglersubstanzen, die Kettenlänge der Makromoleküle optimal einzustellen.

Besonders wirksame Aktivatoren wurden in den Redoxsystemen gefunden, bei denen durch Wechselwirkung zwischen einem organischen Peroxyd und einem Reduktionsmittel hochaktive Radikale entstehen, welche die Polymerisation schon bei tiefer Temperatur genügend beschleunigen und so die unerwünschte Vernetzung hintanhalten (Farbwerke Hoechst, 1937–1940). Durch Einpolymerisieren von Styrol konnte dem Buna eine hohe Abriebfestigkeit und durch Acrylnitril eine hohe Ölfestigkeit verliehen werden. Bei der kontinuierlichen Durchführung, die für die Massenproduktion erforderlich war, wurde, um die Verweilzeit und damit den Polymerisationsgrad aller Durchflußanteile gleichmäßiger zu gestalten, in Deutschland erstmalig das Prinzip der Unterteilung des Reaktionsvolumens auf eine größere Anzahl (etwa zehn) hintereinandergeschalteter Rührkessel bewußt angewandt (Abb. 24 und 25). Wegen der mit steigender Verarmung an Monomerem nachlassenden Geschwindigkeit des Kettenwachstums gegenüber der Vernetzung wurde die Polymerisation bei 60% Umsatz abgebrochen. Trotzdem mußte bis in den Zweiten Weltkrieg hinein das sehr hoch polymerisierte Material einem oxydativen thermischen Abbau im Autoklav oder auf der Walze unterworfen werden, um bessere physikalische Eigenschaften zu erzielen. Bei der Vulkanisation wurde als weiteres Kernstück die gegenüber dem Naturkautschuk vielfach stärkere Steigerung der Zugfestigkeit durch aktiven Ruß festgestellt und ausgebaut (Bayer, Leverkusen, 1927). Gleichzeitig mit diesen Erkenntnissen wurde die Herstellung des Butadiens vervollkommnet, zunächst über Aldol auf der Basis Acetylen und später über Butindiol auf der gemischten Basis Acetylen und Formaldehyd. Die Gesamtkapazität der vier deutschen Bunawerke betrug im Jahre 1944 160000 t Kautschuk.

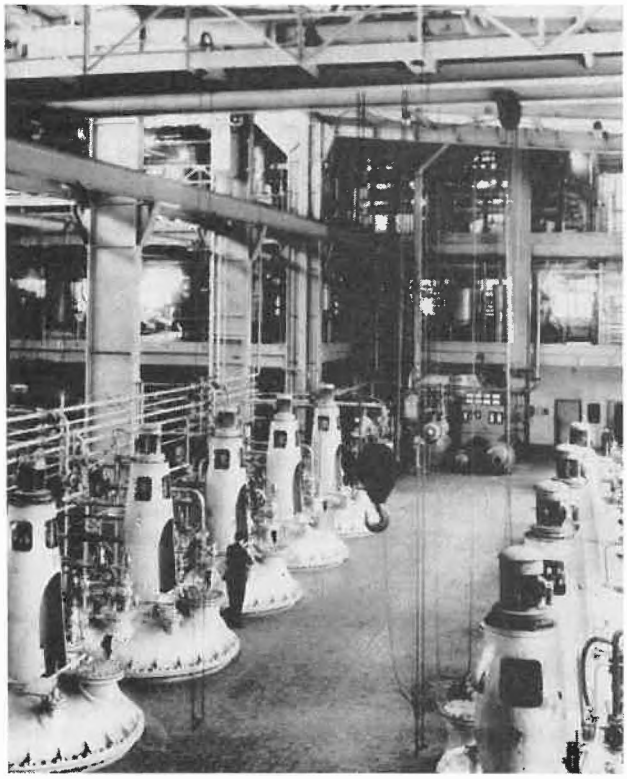


Abb. 24. Kontinuierliche Emulsionspolymerisation von Buna

Bei allen diesen Arbeiten bedeutete die theoretische Fundierung durch die Begriffe der makromolekularen Chemie und durch Aufstellung von Arbeitshypothesen eine wesentliche Voraussetzung für den damaligen Vorsprung Deutschlands. Infolge des Zweiten Weltkrieges wurde diese aussichtsreiche Entwicklung aber für fast zehn Jahre völlig unterbrochen. Sie ist während dieser Zeit in Amerika weitergeführt in Richtung der Tieftemperaturpolymerisation, bei der die Vernetzung noch stärker zurückgedrängt und dadurch Elastizität, Zug- und Abriebfestigkeit gleichermaßen verbessert werden. Die Fabrikation dieses Cold-Rubber ist vor wenigen Monaten, zusammen mit der in Amerika entwickelten Herstellung des Butadiens durch Dehydrierung von Erdölbutan, von den Chemischen Werken Hüls mit einer Kapazität von 45000 t/Jahr aufgenommen worden.

In die gleiche Zeit wie die Entwicklung des Bunas fällt auch der Ausbau der beiden wichtigsten Thermoplasten Polystyrol und Polyvinylchlorid, mit denen bald nach dem Ersten Weltkriege das Ziel der Fabrikation vollsynthetischer Kunststoffe in Angriff genommen worden war.

Das monomere Styrol wurde in Hinblick auf die Massenfabrikation aus dem in seiner Reaktionsweise vertrauten Äthylen und Benzol synthetisiert, und zwar, trotz der Schwierigkeit der Aluminiumchloridsynthese des Äthylcenzols, sehr bald kontinuierlich (BASF, 1928). Auch die kontinuierliche Dehydrierung bei 600 °C in einem mit Wälzgas beheizten Röhrenofen über einem Zinkoxyd-Aluminiumoxyd-Katalysator sowie die Destillation unter Zusatz von Stabilisatoren und die kontinuierliche Polymerisation waren damals ausgesprochene Pionierleistungen.

Der niedrige Erweichungspunkt und die relativ hohe Temperaturbeständigkeit des Polystyrols prädestinierten es für die Verarbeitung durch Spritzguß, die, nachdem sie von der Metallverarbeitung auf die Celluloseester übertragen worden war, in den dreißiger Jahren beim Polystyrol zu hoher Vollkommenheit entwickelt wurde. Eine neuere Entwicklung ist die Herstellung von Schaumpolystyrol durch Zusatz leicht flüch-

tiger Kohlenwasserstoffe, die beim Erwärmen verdampfen. Zur Beherrschung der Polymerisationswärme auch bei sehr großen Durchsätzen – die westdeutsche Produktion wird auf weit über 50000 t/Jahr zu schätzen sein – ist in Analogie zur Emulsionspolymerisation die Suspensionspolymerisation entwickelt worden, bei der zum Beispiel fein verteilter Feststoff als Suspensionsstabilisator dienen kann und das Polymerisat in Form von Kügelchen erhalten wird (Röhm & Haas, Darmstadt, um 1930).

Das schon seit langem bekannte, aber wegen seines hohen Erweichungspunktes nicht verwertbare Polyvinylchlorid wurde in Deutschland zu Beginn der dreißiger Jahre erstmalig in technischem Maßstab für Kunststoffe hergestellt, wobei man die Schwierigkeiten seiner Verarbeitung durch Mischpolymerisation oder Nachchlorierung zu umgehen suchte, da hierbei Produkte mit niedrigerem Erweichungspunkt entstanden. Aber erst nachdem man entdeckt hatte, daß das reine Polyvinylchlorid durch Walzen bei der hohen Temperatur von 160 bis 180 °C, wie man es bis dahin nur bei der Leichtmetallverformung kannte, verarbeitbar war, führte es sich in großem Umfange in die Technik ein. Dank seiner universellen Verwendbarkeit nimmt es heute mit jährlich rund 80000 t in der deutschen Kunststoffproduktion einen führenden Platz ein.

Die Polyacrylester als dritte große Gruppe verdanken ihre Bedeutung einerseits der Entdeckung ausgezeichneter Synthesen für die Monomeren, die zuerst aus Äthylenoxyd und Blausäure (BASF, 1930), später nach dem Reppeschen Carbonylierungsverfahren mit Nickelcarbonyl- bzw. Nickelbromid-triphenylphosphin-Katalysatoren aus Acetylen, Kohlenoxyd und Wasser bzw. Alkohol (BASF, 1939) hergestellt wurden, und andererseits der Bildung fester Filme direkt aus der eintrocknenden Emulsion.

Der in äußerst vorsichtiger Blockpolymerisation verarbeitete Methacrylester ist nach wie vor das ideale organische Glas (Röhm & Haas, Darmstadt, 1928).

Viele dieser Verfahren wurden, besonders nach dem Zweiten Weltkriege, in hochentwickeltem Stande vom Ausland übernommen.

Auf dem in Amerika entwickelten Gebiet der Polyamide ist als deutscher Beitrag deren Herstellung aus einer einzigen relativ leicht synthetisierbaren Komponente, Caprolactam, zu nennen.

In den letzten Jahren wurde von den Henkelwerken, Düsseldorf, ein Verfahren zur Herstellung von Terephtalsäure aus *o*-Phtalsäure entwickelt, das die Aufnahme der Produktion von Polyesterfasern erlaubt, ohne von der Erzeugung reinsten *p*-Xylols aus Erdöl abhängig zu sein.

Die Herstellung des Polyäthylens, die vor dem Kriege nach dem von England übernommenen Hochdruckverfahren bei 1500 ata erfolgte, erfuhr nach dem Kriege eine wesentliche Bereicherung durch die drucklose Polymerisation mit Titanchlorid-Aluminiumalkyl-Katalysatoren bei niederen Temperaturen (Ziegler, 1953). Nachdem auch, wie oben geschildert, die Gewinnung des Äthylens aus Erdöl schon sehr weit ausgebaut ist, gilt es als einer der aussichtsreichsten Massenkunststoffe.

In diesem kurzen Kapitel, bei dem zudem der Gesichtspunkt des Chemical Engineering vorangestellt werden soll, ist es leider nicht möglich, alle die vielfältigen sonstigen deutschen Leistungen zu behandeln, wie Polyesterharze, Harnstoffharze, Isocyanate, Polycarbonate usw. Insgesamt zeigt sich auf dem Kunststoffgebiet in Deutschland heute wieder eine sehr lebendige Entwicklung, die auf den obengenannten grundsätzlichen Erfindungen aufbaut. Die Produktionshöhe in Westdeutschland, die 1936, das ist vor Beginn der Buna-produktion, etwa 60000 t betrug, wurde nach dem Zusammenbruch erst um 1948 wieder erreicht und stieg bis 1956 auf 520000 t.

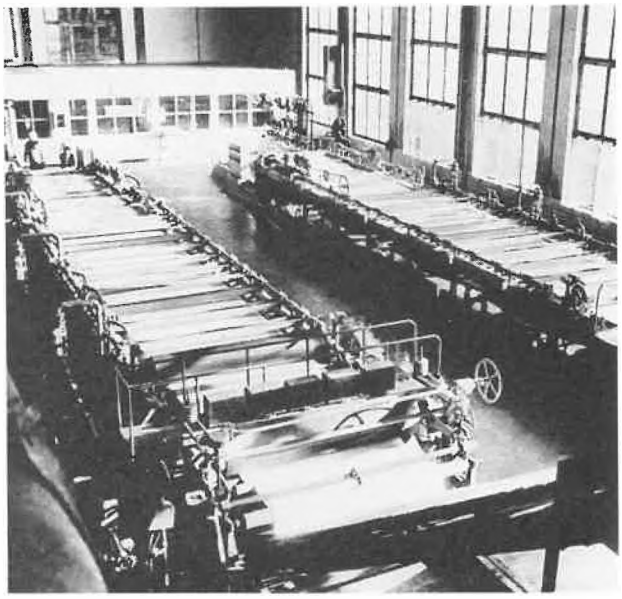


Abb. 25. Buna-Bandaufarbeitungsmaschine

VIII. Zahlreiche weitere eigenständige Entwicklungen

Ein Hauptcharakteristikum der deutschen Chemiewerke, die Vielseitigkeit ihres Produktionsprogamms und die starke Verflechtung ihrer Produktionen, die eine schnelle Anpassung an den Wechsel in der Absatz- wie der Rohstoffversorgungslage gestatten, kann hier, der gebotenen Kürze wegen, nicht seiner Bedeutung entsprechend geschildert werden.

Die Ursachen liegen schon in den frühesten Produktionszielen der einzelnen Werke begründet. Eines der durchsichtigsten Beispiele ist die in dem folgenden Schema (Abb. 26) dargestellte Entwicklung von heute aktuellen Großproduktionen aus den aufeinanderfolgenden Synthesen des Indigos, deren neueste mittels Blausäure sich ihrerseits durch sekundäre Entwicklungen aus der bei der ersten angewandten Katalyse ergab.

Auch zufällige Entdeckungen, wie die der Bildung von Eisenpentacarbonyl, sind zu wichtigen Produktionen entwickelt, wie zum Beispiel der Herstellung von reinstem Nickel über Nickeltetracarbonyl aus dessen metallurgischem Vorkonzentrat und von reinstem Eisen für elektromagnetische Zwecke; die Übertragung der auf Magnetit führte zur Fabrikation der heute in aller Welt bekannten Tonbänder (BASF).

Andere Verfahren gehen einfach auf den Zwang zur Rationalisierung zurück. So umgeht bei der Herstellung

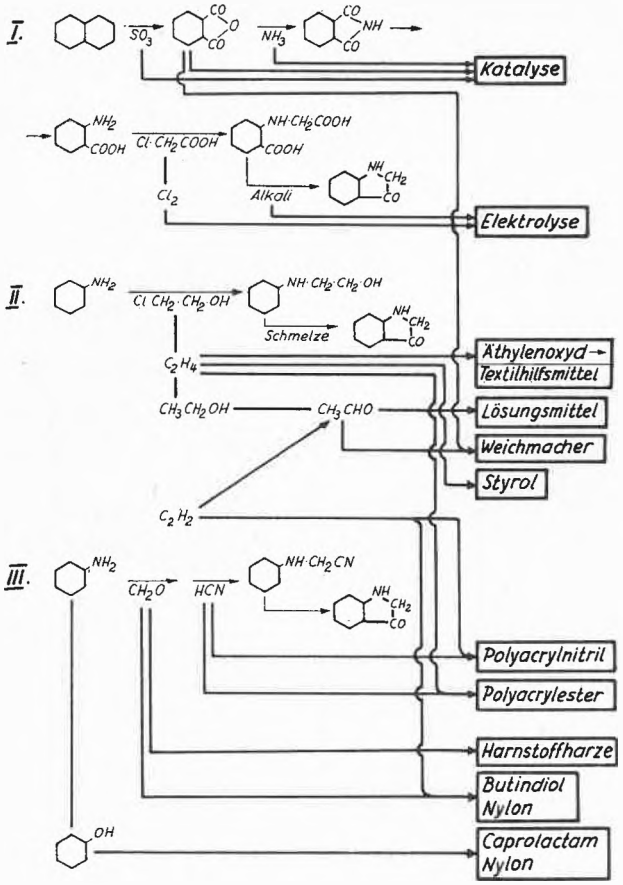


Abb. 26. Die Entwicklung aktueller Verfahren aus den Indigo-Synthesen (BASF)

der hochkonzentrierten Salpetersäure das Pintsch-Bamag-Verfahren die schwierige Absorption der Stickoxyde, das Abdestillieren des Wassers und die teure Regeneration der Schwefelsäure dadurch, daß die Verbrennungsgase des Ammoniaks als Stickstofftetroxyd kondensiert und nach Zusatz der stöchiometrischen Menge Wasser mit Sauerstoff im Autoklav in einem Schritt zu 99,9prozentiger Salpetersäure oxydiert werden. Bei der Pyritröstung ist das Wirbelschichtverfahren dank seiner hohen Leistung von 2300 kg S/m³ h im Begriff, das bisherige Drehrohrverfahren mit nur 120 kg S/m³ h zu verdrängen (Abb. 27, BASF, 1950). Sieben Jahre nach Abschluß der Versuche sind 59 Anlagen in Betrieb und weitere 42 im Bau mit Kapazitäten bis zu 250 t Pyrit je Ofen und Tag.

Immer wieder wurden in Deutschland Verfahren wegen der Rohstoffknappheit entwickelt. So führte zum Beispiel im Ersten Weltkriege die Knappheit an Schwefel und Pyrit zur Herstellung von Schwefelsäure durch Reduktion von Gips im Drehrohrofen mit Kohle unter Zugabe von Sand und Ton zu Schwefeldioxyd, wobei ein wertvoller Portlandzement als Nebenprodukt erhalten wurde (Bayer, Leverkusen). 1938 wurde eine Anlage für täglich 400 t Schwefelsäure errichtet. Ammonsulfat wird von jeher vorwiegend durch Umsetzung von Ammoniak und Kohlensäure mit einer wäßrigen Suspension von Gips erzeugt.

Der Mangel an pflanzlichen und tierischen Fetten für technische Zwecke wurde durch die Oxydation von Paraffin mit Luft zu Fettsäuren weitgehend behoben.

Ein großes Gebiet, das in Zukunft noch sehr bedeutsam für die übrige Welt werden wird, ist die Verhüttung armer Erze, ihre Anreicherung durch Flotation und ihre Vorbereitung durch Sinterung.

Von den zahlreichen weiteren Entwicklungen, die teilweise in Deutschland schon recht früh einen hohen Stand erreichten und heute von allgemeiner Bedeutung sind, seien hier nur noch die folgenden kurz erwähnt:

Die deutsche Kaliindustrie ist heute rund hundert Jahre alt. Bei ihren komplizierten Kristallisationsverfahren wurde wohl zum erstenmal die für das moderne Chemical Engineering selbstverständliche Methodik der Berechnung der fraktionierten Kristallisation mit Hilfe der Phasengleichgewichte von Mehrstoffsystemen angewandt.

Auf der Ammoniaksynthese basiert die weite Ausbreitung der Düngemittelindustrie mit der schon 1926 entwickelten Harnstoffsynthese. Eine wesentliche Voraussetzung für die heute wohl selbstverständliche Anwendung des Kunstdüngers war die in diesen Jahren verfeinerte Düngelehre. Zu dieser kamen in den dreißiger Jahren noch Theorie und erste Praxis der Verfütterung von Harnstoff an Wiederkäuer als Ersatz für Futtereiweiß, die in den letzten Jahren in den USA eine weite Verbreitung gefunden hat.

Die Farbstoff- und pharmazeutische Industrie hatte schon immer eine große Bedeutung, da hier die Kunst des organischen Chemikers, die in Deutschland wohl seit jeher am höchsten geschätzt wurde, ihr weitestes Betätigungsfeld fand.

IX. Wandel der Technik erfordert Verstärkung der chemischen Technologie

Vom Gesichtspunkt der modernen chemischen Technologie muß es erstaunlich erscheinen, daß alle die geschilderten deutschen Leistungen, denen man ohne weiteres einen ausgesprochen technologischen Charakter zuerkennen wird, von klassisch ausgebildeten Chemikern und Maschineningenieuren entwickelt worden sind. Bis vor wenigen Jahren gab es in Deutschland keine technologische Ausbildung im Sinne des Chemical Engineering, die halbwegs der amerikanischen gleichkam. Vielmehr haben einzelne dafür begabte Chemiker wie Ingeni-

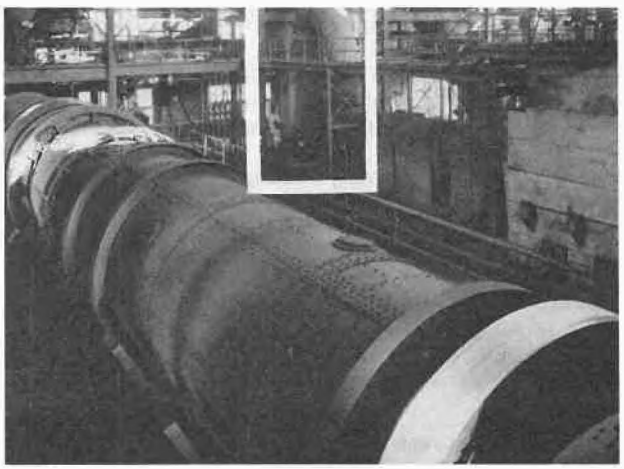


Abb. 27. Größenvergleich der Wirbelschichtröstung von Pyrit (125 t H_2SO_4 / Tag; eingerahmt) mit der üblichen Drehrohrröstung (70 t H_2SO_4 / Tag)

eure sich in der Praxis ein Mindestmaß an moderner Methodik selbst erworben und sich im übrigen bei Neuentwicklungen auf die in den Werken vorhandenen Erfahrungen und Vorbilder gestützt. Diese beruhten allerdings zum großen Teil auf ausgezeichneten theoretischen Grundlagen; so war zum Beispiel die Ende der zwanziger Jahre von der IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft durchgeführte Zusammenfassung des durch NUSSELT erreichten hohen Standes der Erforschung des Wärmeübergangs in Vier-Parameter-Diagrammen ein ausgezeichnetes Hilfsmittel für die breite Anwendung in der Praxis. Die Möglichkeit, die komplizierten Vorgänge des Stoffübergangs in Analogie zum Wärmeübergang zu erfassen, wurde wohl klar erkannt, aber diese Erkenntnis blieb auf einen kleinen Kreis von Wissenschaftern beschränkt und wurde nicht, wie später in den USA durch LEWIS, COLBURN u.a., zum Kernstück der modernen Verfahrenstechnik und Reaktionskinetik ausgebaut.

Nachdem noch vor wenigen Jahren das Chemical Engineering (in viel zu enger Auslegung des amerikanischen Begriffes Engineering) von seiten der Industrie wie der klassischen Chemie an den Hochschulen in Deutschland fälschlich als ein unglückliches Zwittergebilde zwischen Chemiker und Maschineningenieur angesehen und daher abgelehnt wurde, sind führende Persönlichkeiten heute bereit, es als Lehrfach für die Hochschule anzuerkennen. Die großen Fachverbände Dechema und VDI (Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen und Verein Deutscher Ingenieure) haben sich der Verbreitung des Chemical Engineering angenommen.

In der Tat ist durch die Verlagerung des Schwergewichts der chemischen Industrie auf die kontinuierlich-katalytischen Verfahren eine neue Situation entstanden. Die Katalyse hat so viele Synthesemöglichkeiten geschaffen, daß die Chemieproduktion, wie die statistischen Kurven der Abb. 28 zeigen, seit Ende der dreißiger Jahre in allen Ländern der Welt einen ungeheuren Aufschwung genommen hat. Durch die Schnelligkeit des technischen Fortschritts ist die Nutzungsdauer der Verfahren stark herabgesetzt. Die führenden deutschen Chemiewerke berichten, daß 40 % ihres Umsatzes auf Produkte entfallen, die erst während der letzten zehn Jahre auf den Markt gebracht worden sind. Daher müssen neue Verfahren sehr viel schneller und rationeller entwickelt werden als bisher.

Die moderne technische Reaktionskinetik, welche die komplexe Abhängigkeit des chemischen Umsatzes von der Reaktionsgeschwindigkeit, der Konzentration und vor allem von den physikalischen Faktoren des Stoff- und Wärmeübergangs sowie der Strömung und Verweilzeit mathematisch erfaßt, ermöglicht es nun, Typ, Form und Größe des Reaktors recht sicher vorauszuberechnen. Durch die Wahl des Reaktors, bei der meist Kompromisse in bezug auf Umsetzungsgrad, Fehlreaktionen usw. gemacht werden müssen, werden auch die anschließenden Trennprozesse festgelegt. Damit wird eine

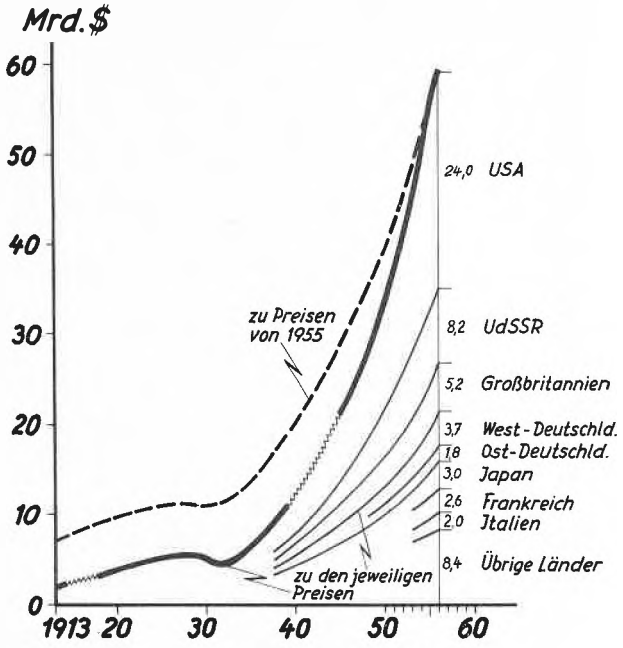


Abb. 28. Chemieweltproduktion

Abschätzung der Herstellungskosten des Produkts und seiner wirtschaftlichen Aussichten möglich. Da bei einer solchen Vorausprojektierung die chemischen Gesichtspunkte entscheidend sind und oftmals recht komplizierte chemische Auswege gegen den Apparateaufwand abgeglichen werden müssen, ist es logischer und erfolgversprechender, daß die Lücke zwischen Laborversuch und Großapparatur mehr von der Seite des Chemikers überbrückt wird als von der Seite des Maschineningenieurs.

Dessen Spezialausbildung für die chemische Industrie, die auf einzelnen Gebieten der Verfahrenstechnik, insbesondere der Destillation, durch E. KIRSCHBAUM schon seit Anfang der dreißiger Jahre systematisch entwickelt ist, wird neuerdings stärker gefördert; die Zahl der Ingenieurabsolventen, die eine Ausbildung in Verfahrenstechnik erhalten, ist, je nach dem Grad der Ausbildung, auf jährlich 100 bis 300 zu schätzen.

Die deutsche Zurückhaltung gegenüber der Ausweitung der Chemikerausbildung auf das Chemical Engineering beruht auf der Befürchtung – wenngleich dies bisher nie klar ausgedrückt wurde –, daß die schöpferische Phantasie des klassischen Chemikers, die durch das unmittelbar empirische Arbeiten zweifellos gefördert wird, durch die dem Chemical Engineering eigene Systematik beeinträchtigt werden könnte.

In Wirklichkeit hat jedoch jede der beiden Richtuntungen bei Überbetonung ihren Nachteil: Einerseits führt die beste mathematische Erfassung des Gesamtgeschehens in einem System zu einem falschen Ergebnis, wenn die rein chemische Aufklärung unzureichend, zum Beispiel der zugrunde gelegte Reaktionsmechanismus anders ist als angenommen wurde. Andererseits läßt die am Experiment haftende klassisch-intuitive Arbeitsweise die für die großtechnische Ausführung wirk

lich entscheidenden Faktoren meist nicht richtig erkennen und an den optimalen Bedingungen lange vorbeigehen, was bei der zunehmenden Schnelligkeit des technischen Fortschritts (Abb. 28) zu einem sehr schwerwiegenden Nachteil wird. Es kommt also bei der Ausbildung des Chemikernachwuchses auf eine Synthese zwischen der traditionellen Ausbildung und der modernen chemischen Technologie an. In Anerkennung der großen Erfolge der klassischen Chemie ist die richtige Mittellage: wesentlich mehr chemische Technologie als bisher, aber nicht mehr als notwendig.

In dieser Richtung wirken schon die finanziellen und personellen Schwierigkeiten, das bestehende Unterrichtssystem auszuweiten. Moderne chemische Technologie im Sinne des amerikanischen Chemical Engineering wird in Westdeutschland an den 17 Universitäten, aus denen jährlich 500 bis 600 junge Chemiker hervorgehen, praktisch überhaupt nicht und an den 7 technischen Hochschulen, von denen 300 bis 400 kommen, nur als eines der vier obligatorischen Teilgebiete der Chemie (anorganische, organische, physikalische und technologische Chemie) gelehrt. Diese Ausbildung für alle Chemiker der technischen Hochschulen dauert, über mehrere Semester verteilt, insgesamt, an den einzelnen Hochschulen verschieden, mindestens ein, höchstens zwei Semester. Etwa 70 Chemiker wählen Technologie als Hauptfach, in welchem sie während zweieinhalb Jahren ihre Diplom- und Doktorarbeit machen.

Dies bedeutet, daß von der nachrückenden Chemikergeneration ungefähr ein Drittel in chemischer Technologie so weit ausgebildet ist, daß es die wichtigsten Gebiete, wie Material- und Energiebilanzen, die Grundlagen der technischen Reaktionsführung und Reaktorberechnung, die wichtigsten Trennprozesse, die Gesetze des Stoff- und Wärmeübergangs sowie die Grundlagen der Wirtschaftlichkeitsprüfung nicht nur kennt, sondern auch anwenden kann; ein Teil sogar bis zu den kompliziertesten Problemen, die die moderne Technik überhaupt stellt. In Verbindung mit der sehr gründlichen Ausbildung in den klassischen Fächern der Chemie stellt dies den typisch deutschen Weg dar. Im Gegensatz zu Amerika hat meist nur ein einziger Professor mit Hilfe von Assistenten das ganze Gebiet zu vertreten. Die Arbeits- und Lebensbedingungen sind wenig befriedigend. Trotz mancherlei Förderung der Richtung des Chemical Engineering kann man bei der allgemein konservativen Einstellung nicht erwarten, daß sich diese gegenwärtige Struktur sehr schnell ändern wird.

Die Auffassung des Faches chemische Technologie wird sehr stark durch den Entwicklungsgang des Professors bestimmt. So betont der Verfasser, der den Vorzug hatte, auf mehreren Gebieten der oben geschilderten deutschen Entwicklung und in engem Kontakt mit den großen Pionieren zu arbeiten, die Projektierung von Verfahren, aber mehr als Leitgedanken und Ordnungsprinzip für den im übrigen systematisch dagebotenen Lehrstoff: Eine richtig durchgeführte Projektierung ist, angefangen von der industriellen Zielsetzung, über die wissenschaftlichen Grundlagen der Reaktion, die Berechnung der Apparate und des Energieverbrauchs, die Abschätzung der Herstellungskosten bis zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit und der Zukunftsaussichten, das umfassendste und logisch bestaufgebaute Schema all der vielfältigen Gesichtspunkte der chemischen Industrie.

Der Verfasser dankt seinem Assistenten, Herrn Dipl.-Chem. W. Raskob, für die wertvolle Hilfe bei der Abfassung.

KURZE MITTEILUNG

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über die Reaktion von Ascorbinsäure mit salpetriger Säure*

Wie Karrer und Bendas[1] feststellten, wird HNO_2 durch Ascorbinsäure zu NO reduziert. Wir fanden, daß die Reaktion in saurem Milieu quantitativ der Bruttogleichung

$$\text{Ascorbinsäure} + 2\,HNO_2 \rightarrow \text{Dehydroascorbinsäure} + 2\,NO + H_2O$$

folgt. Andere Endiole, z. B. Phenyl-hydroxytetronsäure[2], reagieren gleich. Die Reaktion wurde teils in Wasser, teils in Dioxan-Wasser (40 : 60) bei 0° kinetisch verfolgt.

In mäßig saurer Lösung (etwa 0,02 bis 0,05-$n \cdot HClO_4$) ist die Reaktion 1. Ordnung in Ascorbinsäure und 2. Ordnung in HNO_2 und folgt der Reaktionsgleichung

$$v = k\,[\text{Asc.}]\,[HNO_2]^2.$$

Die Abhängigkeit von der Säurekonzentration ist komplizierter und zeigt, daß undissoziierte Ascorbinsäure und Ascorbationen nebeneinander reagieren, und zwar letztere viel rascher.

Bei höherem pH – zur Vermeidung der Katalyse durch fremde Pufferanionen wurde mit überschüssigem $NaNO_2$, d.h. im Puffergebiet der HNO_2 gearbeitet – wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Ascorbinsäurekonzentration unabhängig (0. Ordnung), ferner unabhängig von der Struktur des reagierenden Reduktons; sie bleibt jedoch 2. Ordnung in HNO_2, d.h.

$$v = k_2\,[HNO_2]^2.$$

k_2 mißt offenbar die Geschwindigkeit einer Reaktion, die der eigentlichen Oxydation vorgelagert ist und die sich

[1] P. Karrer und H. Bendas, *Helv. Chim. Acta 17* (1934) 743.
[2] H. Dahn und J. S. Lawendel, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1318.

* Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich. Eingegangen am 19. November 1958.

nur zwischen zwei Molekeln HNO_2 (oder deren Äquivalent) abspielt, vermutlich

$$2\ HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O$$

Für diese Bildung von N_2O_3 wurde k_2 in Wasser zu 0,47 $mol^{-1}\,l\,sec^{-1}$ gefunden; unter gleichen Bedingungen fanden HUGHES, INGOLD und RIDD[3,4] bei der Diazotierung von Anilin für die Bildung von N_2O_3 $k_2 = 0{,}67$, BUNTON *et al.*[4] beim Austausch von HNO_2 mit $H_2{}^{18}O$ $k_2 = 0{,}53$. Die Übereinstimmung zwischen diesen mit so verschiedenen Methoden gewonnenen Werten ist sehr befriedigend.

Vermutlich liegen in den geschilderten beiden *p*H-Bereichen die nachstehenden Reaktionen vor. In saurem Milieu ist Stufe 2 geschwindigkeitsbestimmend, und N_2O_3 liegt in Gleichgewichtskonzentration vor; bei höherem *p*H findet sich neben Ascorbinsäure das viel nukleophilere Ascorbation in merklicher Konzentration und fängt N_2O_3 so rasch weg, wie es sich bildet, d.h. Stufe 1 wird nunmehr geschwindigkeitsbestimmend. Aus dieser Abhängigkeit wird geschlossen, daß Ascorbinsäure und Ascorbat am 3-ständigen Sauerstoff nitrosiert werden.

In stärker saurem Milieu (0,1- bis 1-$n\cdot HClO_4$) folgt die Nitrosierungsreaktion der Gleichung

$$v = k_3^{oH}\,[HNO_2]\,[H^+]\,[\text{Ascorbinsäure}]$$

$k_3^{oH} = 7{,}5\ mol^{-2}\,l^2\,sec^{-1}$ (0°, Dioxan-Wasser). In diesem säurekatalysierten Gebiet herrscht offenbar die Reaktionsfolge

$$HNO_2 + H^+ \underset{\text{rasch}}{\rightleftharpoons} H_2NO_2^+$$

$$H_2NO_2^+ + \text{Ascorbinsäure} \xrightarrow{\text{langsam}} \text{Nitrosierungsprodukt}$$

$$2\ HNO_2 \underset{(1)}{\rightleftharpoons} N_2O_3 + H_2O$$

$$N_2O_3 + \text{Ascorbinsäure} \xrightarrow{(2)} \text{Nitrosierungsprodukt} + HNO_2$$

$$\text{Nitrosierungsprodukt} + HNO_2 \xrightarrow[(3)]{\text{rasch}} \text{Dehydroascorbinsäure} + 2\ NO + H_2O$$

Dieser Befund bestätigt, daß die quadratische Abhängigkeit von $[HNO_2]$ bei höherem *p*H auf ein vorgelagertes Salpetrigsäuregleichgewicht und nicht auf zwei sukzessive Nitrosierungsstufen an der Ascorbinsäure zurückzuführen ist.

[3] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD und J. H. RIDD, *J. Chem. Soc. 1958*, 65.

[4] C. A. BUNTON, D. R. LLEWELLYN und G. STEDMAN, *Nature 175* (1955) 83.

H. DAHN und LOTTE LOEWE
Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

Chronique Chronik Cronaca

Eidgenössische Technische Hochschule. Am *103. Jahrestag* vom 15. November sprach der Rektor, Professor A. FREY-WYSSLING, über das aktuelle Thema *Naturschutz und Technik.* Dem Bericht des Rektors über das Studienjahr 1957/58 war unter anderem zu entnehmen, daß die Zahl der neuaufgenommenen Studierenden auf 1055 (im Vorjahr 749) angestiegen ist. Auf Antrag der Abteilung für Kulturingenieur- und Vermessungswesen verlieh die Hochschule LUDWIG BERTELE (Wildhaus) in Würdigung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Photogrammetrie die Würde eines *Doktors der technischen Wissenschaften ehrenhalber.*

Universität Bern. An der Stiftungsfeier der Universität vom 22. November wurde Prof. Dr. MARTIN JULIAN BUERGER aus Cambridge (USA) zum Ehrendoktor ernannt, in Anerkennung seiner großen Verdienste um die Entwicklung der neueren Kristallographie und Kristallstrukturlehre in theoretischer und experimenteller Hinsicht, als Erforscher zahlreicher Kristallstrukturen und als Verfasser von Lehrbüchern neuartiger Richtung.

Universität Lausanne. Der Waadtländer Staatsrat ernannte Privatdozent Dr. H. ISLIKER, zurzeit Oberassistent am Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Bern und Lehrbeauftragter an der Universität Neuenburg, zum außerordentlichen Professor für physiologische Chemie an der Universität Lausanne.

Universität Zürich. PD Dr. HEDI FRITZ-NIGGLI, Dozentin für angewandte Biologie und Strahlenbiologie an der Universität Zürich, wurde zum Titularprofessor befördert.

Die Rockefeller Foundation, New York, hat der Universität Zürich den Betrag von 50000 Dollar zur Verfügung gestellt. Diese Zuwendung ist bestimmt für die Ausrüstung der Forschungslaboratorien des Zoologisch-Vergleichend-Anatomischen Instituts.

Marcel-Benoist-Preis. Die Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung verlieh den Preis für das Jahr 1957 im Betrage von 20000 Franken an Dr. JAKOB SEILER, gewesenen Professor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, für seine entwicklungsphysiologischen Studien, die einen außerordentlich wichtigen Beitrag an das Intersexualitätsproblem darstellen.

Sachverständigen-Ausschuß für die Begutachtung internationaler abgekürzter Sachbezeichnungen von Arzneistoffen. Das Eidgenössische Gesundheitsamt bestellte einen Sachverständigen-Ausschuß für die Begutachtung internationaler abgekürzter Sachbezeichnungen von Arzneistoffen (DCI-Ausschuß genannt) mit Sekretariat bei der pharmazeutischen Sektion des Eidgenössischen Gesundheitsamtes in Bern. Aufgabe dieses Ausschusses ist die Begutachtung von Vorschlägen für Kurzbezeichnungen von wichtigen Arzneistoffen und gegebenenfalls deren Weiterleitung an die Weltgesundheitsorganisation. Der Ausschuß besteht gegenwärtig aus den Herren: Dr. J. P. BERTSCHINGER, Chef der pharmazeutischen Sektion des Eidgenössischen Gesundheitsamtes (Vorsitz); Dr. L. ANKER, Vorsteher des Eidgenössischen Pharmakopöelaboratoriums; L. EGGER, Chef der Markenabteilung des Eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum; E. WALKER, Apotheker in der Interkantonalen Kontrollstelle für Heilmittel, und Dr. W. WINTER, Direktor der Firma Hoffmann-La Roche & Co.

Schweizerische Vereinigung für Atomenergie. Am 19. November fand in Bern auf Initiative des Schweizerischen Ingenieur- und Architektenvereins und der Allgemeinen Treuhand AG die Gründungsversammlung der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie statt. Sie bezweckt den Zusammenschluß

aller an der Nutzbarmachung der Atomenergie interessierten Kreise aus Wissenschaft und Wirtschaft in einer privatwirtschaftlichen Organisation. Die Ziele der Vereinigung sind vor allem die Förderung des Informations- und Erfahrungsaustausches, die Unterstützung der Bestrebungen zur Förderung eines qualifizierten wissenschaftlichen und technischen Nachwuchses und die Pflege der Zusammenarbeit mit ausländischen und internationalen Organisationen. Dr. h. c. E. CHOISY, der Vorsitzende des Arbeitsausschusses, wurde mit Akklamation zum Präsidenten der Vereinigung gewählt.

Kriegstechnische Abteilung. Als Nachfolger für den wegen Erreichens der Altersgrenze auf Ende des Jahres zurücktretenden Obersten A. KRADOLFER hat der Bundesrat Ing. O. ZELLWEGER, Direktor der Eidgenössischen Munitionsfabrik Thun, als neuen Stellvertreter des Chefs der Kriegstechnischen Abteilung gewählt.

Gertrud Woker 80jährig. In ihrem Heim in Merligen am Thunersee kann Prof. Dr. GERTRUD WOKER am 16. Dezember 1958 ihren 80. Geburtstag feiern. Sie war bis 1951 außerordentlicher Professor für Geschichte der Chemie und Physik sowie physikalisch-chemische Biologie an der Universität Bern.

Lise Meitner 80jährig. LISE MEITNER, Prof. Dr. phil. Dr. h. c. vieler in- und ausländischer Hochschulen, Stockholm, Trägerin des Otto-Hahn-Preises für Chemie und Physik, feierte am 7. November 1958 den 80. Geburtstag.

† *Dr. Louis Veillon.* In Erlenbach (Zürich) starb am 10. November 1958 Dr. LOUIS VEILLON im Alter von 84 Jahren. Der Verstorbene war seinerzeit Direktor und Vizepräsident der Monsanto Chemical Co. in St. Louis (Missouri) und gehörte jener Gruppe Schweizer Chemiker an, die an der Entwicklung der genannten Firma maßgebend mitgewirkt hatten.

† *William Perrard.* In Brüssel, wo er seit mehr als 40 Jahren lebte, starb am 8. November WILLIAM PERRARD, Präsident des Verwaltungsrates der Nestlé und Präsident des Internationalen Verbandes der Handelsdirektoren.

† *Niels Bjerrum.* Am 30. September starb in Kopenhagen im Alter von 79 Jahren Prof. Dr. phil. Dr. h. c. NIELS BJERRUM, bekannt durch seine großen Verdienste um die Theorie der starken Elektrolyte und seine Arbeiten über die Theorie der Säure-Basen-Titration sowie seine Untersuchungen auf dem Gebiet der Komplexchemie.

Informations Informationen Notizie

Vortrag

Photographisches Kolloquium ETH. 15. Januar: H. FINSLER (ehemals Lehrer an der Kunstgewerbeschule der Stadt Zürich), *Das Verhältnis der Photographie zur Realität.*

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft findet Samstag, den 28. Februar 1959, in Bern statt. Anmeldungen wissenschaftlicher Mitteilungen sind bis spätestens 20. Dezember 1958 an den Präsidenten, Prof. Dr. TH. POSTERNAK, Ecole de Chimie, Genf, zu richten.

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

Generalversammlung

Samstag, den 31. Januar 1959, in Freiburg im Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität

Thema

Stand und Tendenzen der Mikroanalyse

10.15 Uhr: Dr. H. WAGNER, Leiter des mikroanalytischen Laboratoriums der Firma J. R. Geigy, Basel: *Quantitative organische Elementaranalyse* (30 Min.)

Dr. W. SCHÖNIGER, Leiter des mikroanalytischen Laboratoriums der Firma Sandoz, Basel: *Quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen organischer Verbindungen* (30 Min.)

Dr. H. WALDMANN, Leiter der analytischen Abteilung der Firma Hoffmann-La Roche, Basel: *Qualitative Mikroanalyse und chemische Mikroskopie* (30 Min.)

Dr. H. GUBSER, Analytische Abteilung der Ciba, Basel: *Quantitative Spurenanalyse und Chromatographie* (30 Min.)

15.00 Uhr: Dr. H. LEHNER, Leiter des mikroanalytischen Laboratoriums der Firma Wander, Bern: *Reinheitsprüfung pharmazeutischer Rohstoffe mit Hilfe von Mikromethoden* (30 Min.)

Dr. M. SANZ, Leiter des Zentrallaboratoriums des Kantonsspitals Genf: *Physiko-chemische Grundlagen und apparative Neuentwicklungen in der quantitativen Ultramikroanalyse* (40 Min.)

Dr. H. GYSEL, Leiter der analytischen Abteilung der Ciba, Basel: *Mikroanalyse und angewandte Psychologie* (40 Min.)

Anschließend geschäftliche Sitzung. Den Mitgliedern wird eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte zugestellt. Eine persönliche Einladung ergeht auch an die Mitglieder der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker, die als Gäste zur Teilnahme an der wissenschaftlichen Tagung eingeladen sind. Weitere Interessenten melden sich bei der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerisches Register der Ingenieure, Architekten und Techniker

In Bern tagte die Aufsichtskommission des Schweizerischen Registers der Ingenieure, Architekten und Techniker unter dem Vorsitz von Oberingenieur H. C. Egloff (Winterthur). Sie nahm Einblick in die Musterexemplare der demnächst erscheinenden zweiten Ausgabe des heute sehr umfangreichen Registers und stellte mit Genugtuung fest, daß der innere Aufbau des schweizerischen Registers zu einem gewissen Abschluß geführt werden konnte. Im weiteren wurde die Aufsichtskommission über die bisherige Tätigkeit der verschiedenen Fachausschüsse orientiert. Ferner nahm sie Kenntnis von den Vorschlägen des Arbeitsausschusses, die geeignet sind, eine breitere Öffentlichkeit mit Ziel und Zweck des schweizerischen Registers vertraut zu machen.

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Licht für die Umnachteten. Von Paul de Kruif. 224 Seiten. Verlag Orell Füßli, Zürich 1958. Gebunden Fr. 15.–. – In diesem neuen Werk schildert der durch seine früheren Bücher über medizinische Forschungsgebiete bekannte Autor in leichtverständlicher Form neueste, aufsehenerregende Erfolge chemotherapeutischer Behandlungsmethoden bei Geisteskrankheiten. Spannend wie ein Roman liest sich die abenteuerliche Lebensgeschichte des amerikanischen Arztes John T. Ferguson. Ohne speziell in Psychiatrie ausgebildet zu sein, aber mit der Erfahrung seines eigenen geistigen Zusammenbruchs, erzielt er als Abteilungsarzt eines großen staatlichen Irrenhauses sensationelle Heilerfolge. Einleuchtend werden seine Überlegungen geschildert, die ihn zur Auffassung führen, daß Geisteskrankheit auf einem gestörten Chemismus der Gehirnzellen beruhe, daß diese Störungen jedoch reversibel und durch Chemikalien beeinflußbar seien. Es gelingt ihm tatsächlich in vielen Fällen, das gestörte Verhalten seiner Patienten durch Medikamente zu normalisieren. Dabei erweist sich eine gleichzeitige Verabreichung von Substanzen, die dämpfend und anregend auf das Nervensystem wirken, als notwendig. In den Text geschickt eingeflochten, ergibt sich gleichzeitig ein Überblick über die Geschichte der Psychiatrie der letzten Jahrzehnte. Der medizinische und chemische Forscher wird aus dem Buch manche Anregung schöpfen. Vielleicht eröffnet die Chemie hier über die vielversprechenden Heilmöglichkeiten hinaus einen Weg, um Licht in das Dunkel zu bringen, das immer noch die Ursachen der Schizophrenie, der häufigsten Form von Geisteskrankheit, verhüllt. *B.*

Introduction to Protein Chemistry. Von S. W. Fox und J. F. Foster. VI + 459 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 9.50. – Die Autoren haben sich zum Ziel gesetzt, die Grundbegriffe der Eiweißchemie gleichsam als Einleitung für Vorlesungen über speziellere Kapitel zu vermitteln. Dieses Ziel ist weitgehend erfüllt worden: Es wird nicht versucht, ein möglichst weites Gebiet zu decken, sondern die Materie ist nach ihrer Wichtigkeit ausgewählt und wird gründlich behandelt. Das Buch eignet sich sowohl für Mediziner, Biologen und Chemiker, die sich in das Gebiet der Eiweißchemie einarbeiten wollen, bietet aber auch dem Spezialisten eine große Menge wertvoller Hinweise für seine laufenden Untersuchungen. – Etwa 100 Seiten behandeln die Chemie der Aminosäuren, 40 Seiten die Polypeptide und über 250 Seiten die physikalische Chemie und die biologischen Eigenschaften der Eiweiße. Spezielles Gewicht wird auf strukturelle Fragen gelegt, wobei das Problem der Eiweißdenaturierung – ein Spezialgebiet von Dr. Foster – sehr eingehend erörtert wird. – Im letzten Teil wird auf spezielle Proteine eingegangen: Bluteiweiße, Hormone, Enzyme, Viren, die immunologischen Eigenschaften von Antigenen und Antikörpern. Auch hier werden nicht bloß Tatsachen aneinandergereiht, sondern die Materie ist nach Gesichtspunkten des Wirkungsmechanismus und ihrer biologischen Bedeutung verarbeitet. Die kurzen Sätze und die klare Darstellung machen das Buch für jeden naturwissenschaftlich interessierten Leser verständlich. – Jedes Kapitel schließt mit einer Liste sorgfältig ausgewählter Referenzen zu Übersichtsartikeln und einschlägigen Originalarbeiten. – Es sei darauf hingewiesen, daß Figuren 8 bis 10 (Darstellung eines Apparates für Papierelektrophorese) nicht auf Seite 133 in die Behandlung der Papierchromatographie, gehören. Auf eine Behandlung der Struktur der Nukleoproteine wurde wohl absichtlich verzichtet. Angesichts der großen Fortschritte auf dem Gebiet der Biosynthese der Eiweiße wäre eine etwas eingehendere Behandlung von Interesse gewesen. *H. Isliker*

Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique, sixième série. Publié sous la direction de J. A. Gauthier. 172 pages. Masson & Cie, Paris 1958. Broché 2600 fr.fr. – Cette collection a déjà été présentée par *Chimia* dans un fascicule précédent. Le présent volume, sixième de la série, comporte les chapitres suivants: Analyse des produits sucrés industriels et commerciaux (P. Devillers), Applications analytiques de la thermogravimétrie (Cl. Duval), Chimie analytique et contrôle des médicaments (J. A. Gauthier), Le dosage des radioéléments en biologie et radiotoxicologie (H. Renault), Le tétraphénylborure de sodium comme réactif analytique (J. Renault), Méthodes physico-chimiques d'analyse des corps gras (J. P. Wolff). – Dans chacun des chapitres cités ci-dessus, les auteurs s'efforcent de poser clairement le problème à résoudre, font le point des résultats acquis, mentionnent les difficultés éventuelles qui restent à surmonter et terminent par l'indication de sources bibliographiques souvent abondantes. De cette manière, le chimiste s'intéressant à l'un des sujets traités dispose d'une vue d'ensemble précieuse, ce qui justifie pleinement la parution d'un tel ouvrage, d'ailleurs agréablement présenté.

R. Brochon

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Ergänzungswerk, herausgegeben von O. Eichler und A. Farah. 12. Band: *Morphin und morphinähnlich wirkende Verbindungen.* Von O. Schaumann. VIII + 367 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Geheftet DM 72.– – Die Charakterisierung des Morphins als Pflanzenbase durch Sertürner (1817) stellt den Beginn der Alkaloidforschung dar. Die endgültige chemische Formulierung durch Gulland und Robinson (1924) und die Totalsynthese durch Gates und Tschudi (1952) bildete aber nicht den Abschluß der Morphinarbeiten. Eine Substanz mit so wertvollen klinischen Eigenschaften mußte zu Versuchen der Herstellung von Abwandlungsprodukten und schließlich von vollsynthetischen Verbindungen anreizen. Der erstmalige Nachweis morphinähnlicher pharmakologischer Eigenschaften an einem vollsynthetischen Stoff, dem Pethidin, ist Schaumann zu verdanken. Aus seiner Feder stammt denn auch der vorliegende Band. Er umfaßt die Literatur von 1940 bis Anfang 1957 möglichst vollständig, während von früheren Arbeiten nur die heute noch Geltung besitzenden besprochen werden – insgesamt mehr als 2000 Literaturzitate! – Die den Chemiker direkt interessierenden Kapitel sind jene über die Chemie, Konstitution und Wirkung, Nomenklatur, Produktion und Verbrauch und die Analytik der natürlichen und synthetischen Verbindungen. Dem sich mit der Synthese morphinähnlich wirkender Verbindungen befassenden Chemiker ist aber auch das Studium der pharmakologischen Kapitel, die der Zielsetzung des Buches entsprechend eingehender behandelt werden, sehr zu empfehlen. Die besonderen Wirkungen des Morphins und morphinähnlicher Verbindungen bringen es mit sich, daß allgemein interessierende Probleme, wie Schmerz, Schmerzbekämpfung, Sucht, Toleranz (Gewöhnung), Abstinenzerscheinungen, somatische Folgen (Dauerfolgen der Barbituratsucht sollen z.B. noch weit schädlicher sein), besprochen werden und zu einem vertieften Verständnis des Suchtproblems und einer gerechten Beurteilung der Suchtkranken führen. Gerade diese Kapitel bieten dem auf dem Gebiete der Sedativa, Hypnotika und Analgetika Tätigen Grundlegendes. Für die umfassende Behandlung des Stoffes zeugt es, wenn schließlich auch moralische Probleme in bezug auf die Erleichterung des Todeskampfes durch morphinähnliche Verbindungen sowie die Frage der schmerzlosen Geburt zur Sprache kommen. *E. Steinegger*

Current Trends in Heterocyclic Chemistry. Proceedings of a Symposium held at The John Curtin School of Medical Research, Australian National University, Canberra, 2nd–4th September, 1957. Herausgeber: A. ALBERT, G. M. BADGER, C. W. SHOPPEE. IX + 170 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 30 s. – Angesichts der zunehmenden Bedeutung der heterozyklischen Chemie in Biochemie und Arzneimittelsynthese ist das Erscheinen dieses zwanzig Arbeiten umfassenden Berichtes sehr zu begrüßen. Dieser repräsentiert die Entwicklung der Chemie der heterozyklischen Verbindungen der letzten Jahre in Australien. – Die von den australischen Forschern mitgeteilten Ergebnisse betreffen u.a. die Einwirkung verschiedener Reagenzien auf Heterozyklen, neue Ringschlußreaktionen, Diensynthesen, welche zu mehrkernigen Heterozyklen führen, Isolierung neuer Alkaloide, neue Wege zu Phenanthridinen und Nukleosiden, ein neuer Typ natürlich vorkommender quaternärer Basen usw. – Der synthetisch und biochemisch arbeitende Chemiker wird dem Bericht eine Fülle von Anregungen entnehmen können, wozu die am Schluß jeder Arbeit angeführten Diskussionsbeiträge mithelfen mögen. – Abgesehen von der oben genannten Bedeutung der Heterozyklen für die Biochemie und Arzneimittelforschung dürfte das Buch auch für Farbstoffsynthesen und zur Auffindung neuer analytischer Reagenzen interessant ein.

H. Schaltegger

An Introduction to the Chemistry of Fats and Fatty Acids. Von F. D. GUNSTONE. X + 161 Seiten. Chapman & Hall, Ltd., London 1958. Gebunden 32 s. – Mit diesem Buch wird der Versuch gemacht, den Mangel an kurzen prägnanten Einführungen in dieses Spezialgebiet zu überbrücken. Es ist damit keineswegs beabsichtigt, die großen ausgezeichneten Monographien auf dem Fettgebiet zu ersetzen. Das Buch wendet sich vielmehr an die Studenten und Dozenten der Universitäten sowie an alle diejenigen, welche rasch einen Ein- und Überblick in das umfangreiche Gebiet der Fettchemie erhalten wollen. – Das erste Kapitel behandelt die Fettsäuren als die wichtigsten Struktureinheiten der Fette. Es folgt ein Kapitel über die chemische Natur derselben. Nach einem kurzen Abriß über die physikalischen Eigenschaften findet sich eine längere Abhandlung über die chemischen Eigenschaften (etwa 50 Seiten) der Fette und Fettsäuren. Als Abschluß finden sich zwei kurze Kapitel über Biosynthese und Fettstoffwechsel einerseits und über die technische Verwendung der Fette andererseits. – Da das Werk als Einführung gedacht ist, hat der Autor bewußt auf Einzelheiten verzichtet und sich vielmehr bemüht, prägnante neue Erkenntnisse herauszustellen. Das Buch ist daher mehr *up to date*, als es die großen fünf bis zehn Jahre alten Monographien sein können. – Professor HILDITH bezeichnet diese Monographie Dr. GUNSTONES als einen klaren geradlinigen Lehrgang über die Chemie der Fette. Diesem Urteil schließt sich der Rezensent gerne an. Besonders möchte er z.B. die saubere Behandlung der *cis-trans*-Addition an ungesättigten Fettsäuren auf S. 104 ff. erwähnen. – Die Kapitel sind übersichtlich gestaltet und mit zahlreichen Tabellen ausgestattet. Klare übersichtliche Formelbilder und schöner Druck vervollständigen den Wert des Buches, das allen Interessenten warm empfohlen werden kann. *H. Schaltegger*

Physikalische Abhandlungen und Vorträge. Par MAX PLANCK. Vol. I, XVII + 776 pages; Vol. II, XIV + 716 pages: Vol. III, XII + 426 pages. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1958. Les trois volumes reliés DM 150.–. – A l'occasion du centenaire de la naissance de MAX PLANCK, les Sociétés de Physique d'Allemagne réunies et la Max-Planck-Gesellschaft ont publié l'ensemble des travaux du grand physicien allemand, à savoir: ses mémoires scientifiques et les exposés qu'il a faits au cours de sa longue carrière, à l'exception des ouvrages de librairie. De la sorte se trouve mis à la disposition immédiate des lecteurs l'œuvre considérable d'un homme qui a joué un rôle décisif dans le développement de la science au tournant du siècle et qui a affirmé avec vigueur les relations qui lient la science exacte avec la philosophie, la morale et même la religion. – MAX PLANCK est universellement connu comme le fondateur de la théorie des quanta (1900). Toutefois, et l'œuvre dont nous présentons au public le compte rendu le révèle très clairement, il ne faut croire ni que PLANCK ait concentré la majeure partie de ses efforts sur l'élaboration des théories quantiques ni que ce soit à lui qu'on doive cette théorie sous sa forme moderne. – La première publication de PLANCK date de 1879. Vingt-et-un ans se passèrent donc avant qu'il publie ses deux *Essais sur une amélioration de la formule de Wien* et sa *Théorie de la répartition de l'énergie du spectre normal*. Ce sont les travaux numérotés 38, 40, et 41. Jusque là, il avait consacré tout son temps à la Thermodynamique, en particulier à la dissociation des solutions et aux problèmes d'irréversibilité rattachés au second principe. Il n'a jamais quitté ce domaine: PLANCK a été l'un des plus grands en même temps que l'un des derniers thermodynamiciens de l'époque classique. Même les problèmes quantiques qu'il a attaqués sont envisagés dans la perspective de la thermodynamique. – Des mémoires scientifiques du domaine de la physique théorique proprement dite remplissent les deux premiers volumes, au total 1492 pages, reproduisant des articles parus principalement dans les *Annalen der Physik* (à l'origine éditées par WIEDEMANN) et dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Berlin*. – Les trois derniers travaux, numérotés 119 à 121 et datant de 1940/41, présentent la tentative qu'il fit à un âge très avancé (il est né en 1858) d'une synthèse entre la mécanique ondulatoire et la mécanique corpusculaire. Mais il fut dépassé par les événements. D'ailleurs cinq ans d'un repos mérité avaient passé depuis son précédent travail scientifique, qui concernait encore les électrolytes. – Dans cette foison de travaux, il nous faut relever, à part les numéros déjà cités, les travaux sur la valeur absolue de l'entropie (1915/16) et sa liaison avec la constante chimique (1926) et ses contributions à la théorie de la relativité restreinte (1906–1910) où il a lié à la relativité restreinte la mécanique analytique et surtout la thermodynamique du premier et du second principe. On retrouve toujours le thermodynamicien! – Le volume III (426 pages) est divisé en trois parties. La première réunit des conférences, discours et allocutions prononcés en divers occasions et en divers lieux. C'est là qu'on trouve les idées générales sur le principe de NERNST (No 126), sur la vision du Monde que donne la physique moderne, sur la théorie de la connaissance et en particulier sur la causalité. La seconde partie comprend les nécrologies et les articles biographiques que l'on doit à PLANCK. Ils sont tous intéressants, venant d'un tel maître; le plus significatif est peut-être son autobiographie, longue de 27 pages, qu'il écrivit à l'âge avancé de 80 ans. La troisième partie enfin est composée d'allocutions prononcées à diverses occasions en l'honneur de PLANCK. – Un portrait au début du premier volume nous rappelle la sympathique personnalité de grand savant. – Il faut féliciter les éditeurs, et tout particulièrement MAX VON LAUE, pour la belle présentation de cet œuvre inestimable. *André Mercier*

General Biochemistry. 2. Auflage. Von J. S. FRUTON und S. SIMMONDS. XII + 1077 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1958. Gebunden $ 18.00. – Die Biochemie von heute ist in einer außerordentlich rapiden Entwicklung begriffen, weshalb das Verlangen nach einer zuverlässigen Darstellung der allgemeinen Biochemie (die also gleichzeitig das chemische Geschehen im menschlichen, tierischen und pflanzlichen Organismus in Betracht zieht) sehr groß. Ein solches Werk stellt aber an den Verfasser beträchtliche Anforderungen. Neben einer umfassenden und tiefgreifenden Kenntnis über Biochemie schlechthin muß ein kritischer Sinn zwischen Wesentlichem und Unwesentlichem, zwischen Endgültigem und Fraglichem entscheiden können. Diesen Anforderungen werden die Herausgeber des vorliegenden Werkes, J. S. FRUTON und seine Gemahlin S. SIMMONDS, weitgehend gerecht. Das in zweiter Auflage erschienene Buch ist, der starken Entwicklung der letzten Jahre Rechnung tragend, gegenüber der vor fünf Jahren erschienenen ersten Auflage bedeutend umgearbeitet worden. Schon nach dem ersten Durchlesen dieses sorgfältig redigierten Buches bleibt ein ausgezeichneter Eindruck, dies wohl nicht zuletzt durch das Bestreben der Verfasser, auch die Zusammenhänge zwischen den chemischen Vorgängen, die sich in den verschiedenen lebenden Organismen abspielen, zur Darstellung zu bringen. Die Stoffeinteilung erfolgte nach rein biochemischen Gesichtspunkten, die weitgehend von der in der organischen Chemie üblichen Anordnung abweicht. So stellen die Verfasser die Proteine, als die eigentlichen «Lebensträger», an den Ausgangspunkt ihrer allgemeinen Biochemie. Ihrer einzigartigen Bedeutung entsprechend, erfahren diese eine eingehende Besprechung. Daran schließt sich eine allgemeine Betrachtung der wohl biologisch aktivsten Proteine und Proteide, der Enzyme, an. Nach der Charakterisierung einzelner Enzymklassen und einzelner Enzyme folgt die Besprechung der intermediären Stoffwechselvorgänge, die durch das Zusammenwirken einer großen Zahl einzelner Enzyme zustande kommen. In diese Betrachtungen sind sowohl die energieliefernden Abbauprozesse als auch die energiebenötigenden Aufbauprozesse (Biosynthesen) eingeschlossen. Chemiker, Biochemiker und auch biochemisch Interessierte, die über die grundlegenden Kenntnisse der organischen Chemie verfügen, werden dieses Buch mit Genuß und Gewinn lesen. *E. C. Grob*

Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe (exclusive Alkaloide). Von W. KARRER. 1207 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1958. Gebunden Fr. 136.–. – Im vorliegenden Werk sind rund 2700 in höheren und niederen Pflanzen vorkommende organische Verbindungen registriert. Ihre Anordnung erfolgte im allgemeinen nach der chemischen Zugehörigkeit, einzig biologisch besonders wichtige Verbindungen, wie Vitamine, Cofermente und

Pflanzenhormone sind nach ihrer biologischen Bedeutung zusammengefaßt worden. Das letzte Kapitel enthält Pflanzenstoffe, die nicht ohne weiteres einer bestehenden Verbindungsklasse zugeordnet werden können (z. B. viele Antibiotika). Der Wert eines Buches, das, wie das vorliegende, vor allem Nachschlagewerk sein will, hängt in erster Linie von der klaren, prägnanten Fassung des Textes, der Auswahl der zu zitierenden Originalarbeiten, aber auch von einer sinnfälligen Gliederung des Textes ab. Diese Anforderungen sind hier sowohl textlich als auch drucktechnisch in höchstem Maße erfüllt. Als Einleitung zu den einzelnen Kapiteln gibt der Verfasser eine knappe chemische Charakterisierung sowie Hinweise auf das Vorkommen und die biochemische Bedeutung der zu behandelnden Verbindungsklasse. Den einzeln aufgeführten Verbindungen wird die Bruttoformel und wenn immer möglich die Konstitutionsformel beigefügt. Auch sind die wichtigsten physikalischen Daten (Schmelzpunkt, Siedepunkt, optische Drehung, Farbe und Kristallform) angegeben. Über jeden Naturstoff finden wir die wichtigsten Originalarbeiten (bis 1956 berücksichtigt), die in erster Linie Bezug nehmen auf Vorkommen, Reindarstellung, Konstitutionsermittlung und Synthese. Angenehm empfunden wird die stichwortartige Inhaltsangabe bei jeder zitierten Originalarbeit. Ohne Zweifel wird dieses Werk all denen, die sich mit Naturstoffchemie befassen, bald ein unentbehrlicher Helfer sein. Eine kleine kritische Bemerkung sei mir noch erlaubt: Es ist nicht recht einzusehen, warum bei der Formulierung der Pyrimidine, im Gegensatz zu der der andern 6gliedrigen N-haltigen Heterozyklen, immer noch auf die Schreibweise als Sechsring verzichtet wird. *E. C. Grob*

Neuere Ergebnisse aus Chemie und Stoffwechsel der Kohlenhydrate. 8. Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie, 1957, in Mosbach/Baden. IV + 190 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Geheftet DM 29.80. – Trotz den erfolgreichen jahrelangen Forschungen auf dem Gebiete des Kohlenhydratstoffwechsels harren noch viele Probleme der Lösung. Daß gerade die Bemühungen der letzten Jahre zu neuen und wichtigen Ergebnissen geführt haben, zeigt sehr eindrücklich das vorliegende Bändchen. In ihm sind die am 8. Kolloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie in Mosbach (Baden) gehaltenen Vorträge über «Neuere Ergebnisse aus Chemie und Stoffwechsel der Kohlenhydrate» sowie auch die abgegebenen Diskussionsvoten vereinigt. Aus jahrelanger Erfahrung berichtet F. Leuthardt über die Stellung der Fructose im intermediären Stoffwechsel. Einen gewichtigen Beitrag liefert B. L. Horecker mit seinem Vortrag über die Pentosephosphate und Heptulosephosphate, deren Bedeutung erst vor kurzem erkannt wurde. Es folgt ein kurzer Bericht von K. Felix über die Bildung der Ascorbinsäure. Auch in der Beziehung zwischen aerober Gärung und Wachstum ist man zu neuen Erkenntnissen gelangt, worüber H. Holzer referiert. In seinem Vortrag geht O. Wieland den so wichtigen Beziehungen zwischen Kohlenhydrat- und Fettsäurestoffwechsel nach. Sodann weisen E. Lederer und auch K. Lauenstein auf die Bedeutung der Kohlenhydrate als Bestandteile der Glykolipide hin. Abschließend kommt das alte und bis dahin schwer deutbare Problem des Pasteureffektes zur Sprache. Diesen Effekt sucht F. Lynen auf Grund eingehender experimenteller Untersuchungen mit dem Phosphatkreislauf in Beziehung zu bringen. Da die Vorträge von anerkannten Fachleuten gehalten wurden, die aktiv mit den zur Diskussion stehenden Problemen verbunden sind, vermittelt dieses Buch einen unmittelbaren Eindruck vom derzeitigen Stand der Forschung. *E. C. Grob*

Applied Statistics for Engineers. Von W. Volk. XII + 354 Seiten. McGraw-Hill Book Company, London 1958. Gebunden 74 s. – Die zunehmende Bedeutung der Mathematik in der chemischen Forschung zeigt sich unter anderem auch in der immer häufigeren Anwendung mathematisch-statistischer Methoden bei der Planung und Auswertung von Versuchen. Sie ermöglichen, bei gleichbleibendem experimentellem Aufwand, die subjektive Beurteilung weitgehend auszuschalten und ein Maximum an Informationen über den Einfluß bestimmter Faktoren auf einen chemischen oder mechanischen Vorgang zu erhalten. – Das vorliegende Werk dient der Einführung in das Gebiet der Statistik, sowohl für den Studierenden wie für den Chemiker oder den Ingenieur in der Praxis, der mit diesen neueren Methoden noch nicht vertraut ist. Der Einführung in die Elemente der Statistik dienen die ersten Kapitel über Wahrscheinlichkeitsrechnung, Permutationen, Kombinationen und Verteilungsfunktionen. Sie führen über zu den verschiedenen in der Statistik angewandten Testen, zur Varianzanalyse und der Korrelation, welche die Wechselbeziehungen zwischen den einzelnen Faktoren erklärt. Die Theorie der statistischen Methoden ist nur soweit berücksichtigt, als es für das Verständnis notwendig ist; hingegen wird das Hauptgewicht auf Zahlenbeispiele und praktische Anwendungen gelegt. Als Vorzug des Buches ist es zu betrachten, daß jedes Kapitel eine Abhandlung für sich darstellt, so daß der Leser sich über bestimmte Fragen orientieren kann, ohne sich in das ganze weite Gebiet der Statistik einzuarbeiten. *A. Bieler*

Organische Chemie. Sammlung Göschen, Band 38/38a. 7. Auflage. Von W. Schlenck. 269 + 16 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1957. Geheftet DM 2.40. – Das bekannte und bewährte kleine Lehrbuch der *Organischen Chemie* von W. Schlenck aus der Sammlung Göschen hat seine 7. Auflage erlebt. Die bisherige Stoffeinteilung ist auch in der neuen Auflage beibehalten worden. Ohne den bisherigen Rahmen zu sprengen, haben wesentliche Erkenntnisse der neueren Forschung, vor allem aus dem Gebiete der Naturstoffchemie und der Biochemie, Berücksichtigung gefunden. Trotz seines kleinen Umfanges weist das Bändchen eine lückenlose Darstellung der wichtigsten Grundkenntnisse der organischen Chemie auf. Wie seine Vorläufer wird auch dieses Bändchen einer großen Zahl von Chemiestudenten als erste Einführung und als Repetitorium seine guten Dienste erweisen. *E. C. Grob*

Cahiers de Synthèse organique, méthodes et tableaux d'application, Vol. IV, cahiers 9, 10 et 11. Par J. Mathieu et A. Allais. 272 pages. Masson & Cie, Paris 1958. Relié fr.fr. 5500.–. – Nous avons déjà eu récemment l'occasion *(Chimia 12* [1958] 222–3) de dire tout le bien que nous pensions de cet ouvrage. Le volume présenté, le quatrième de la série, contient trois cahiers qui, comme les précédents du reste, traitent de l'élaboration des structures. Sous le titre d'acylation en série aliphatique, le cahier 9 réunit les réactions qui permettent d'introduire au niveau d'un atome de carbone aliphatique, un acyle ou un reste iminé hydrolysable en acyle; le cahier 10 s'intéresse au même problème en série aromatique et le cahier 11 aux condensations bifonctionnelles, c'est-à-dire aux condensations qui aboutissent à la création d'une liaison simple carbone-carbone unissant deux chaînons fonctionnels vicinaux. Composés selon le même schéma que les précédents, ces cahiers comptent chacun trois parties: 1° principes, 2° mécanismes, 3° applications classées d'après la même systématique que nous avons déjà décrite dans la discussion des cahiers précédents. Il est évident, qu'il n'est pas possible de citer tous les travaux réalisés dans un domaine considéré et pour chaque type de réaction les auteurs ont dû faire un choix. Celui-ci nous a semblé, en général, fort judicieux mais, dans le cas de la réduction des cétones en pinacols par exemple (page 222), nous n'avons trouvé aucune mention de travaux nombreux, récents et très importants puisqu'il s'agit de la synthèse des composés œstrogènes par réduction de propiophénones substituées en pinacols correspondants (cf. *Chem. Abstr.* 7880c [1950], 3874f [1951], etc.). Il s'agit là de détails qui n'enlèvent rien à la très grande valeur de l'ouvrage et nous ne pouvons qu'admirer et profiter de l'immense travail de synthèse réalisé par les auteurs. Les prochains cahiers traiteront de la dégradation des structures et nous attendons leur publication avec le plus vif intérêt. *H. Chardonnens*

Achema. Vortragstagung, Referate der Vorträge. 168 Seiten. Dechema, Frankfurt am Main 1958. Broschiert. – Das Heft enthält die nach Sachgebieten geordneten und vervielfältigten Autorenreferate, welche von der Dechema für die Presse zusammengestellt worden sind.

Achema. Ausstellungstagung, Presseberichte. 18 Hefte. Dechema, Frankfurt am Main 1958. Broschiert. – Die Presseberichte sind vervielfältigte Manuskripte, die von den ausstellenden Teilnehmern bearbeitet wurden. Die Hefte handeln von Laboratoriums-, Betriebs-, Meß-, Werkstofftechnik usw. *A. Bieler*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Chemie der Azofarbstoffe. Von H. Zollinger. 308 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1958. Gebunden Fr. 36.35.

Chemie und Fabrikation der tierischen Leime und der Gelatine. Von E. Sauer. VIII + 335 Seiten (+ 13 Seiten Industrie-Anhang). Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 40.50.

Verlauf von Azetylenexplosionen in Rohren bei Gegenwart von porösen Massen. Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 383. Von P. Hölemann und R. Hasselmann. 55 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1958. Geheftet.

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage. Baud XI/2: *Stickstoffverbindungen II und III.* Herausgegeben von E. Müller. XLVIII + 840 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1958. Gebunden DM 155.–.

Quantitative organische Mikroanalyse. Von PREGL / ROTH, bearbeitet von H. ROTH. IV + 361 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1958. Gebunden Fr. 49.10.

Handbuch der Papierchromatographie, Band I: *Grundlagen und Technik.* Von I.M. HAIS und K. MACEK. XXIV + 860 Seiten. VEB Verlag Gustav Fischer, Jena 1958. Gebunden DM 58.40.

Phosphorus and Its Compounds, Band I: *Chemistry.* Von J.R. VAN WAZER. XIII + 954 Seiten. Interscience Publishers, New York 1958. Gebunden $ 27.50.

Physikalisch-Chemische Rechenaufgaben. Sammlung Göschen, Band 445. 3. Auflage. Von E. ASMUS. 96 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1958. Broschiert DM 2.40.

Annual Reports of the Progress of Chemistry for 1957, Band LIV. Herausgegeben von The Chemical Society. 445 Seiten. The Chemical Society, London 1958. Gebunden £ 2.

Radioaktive Isotope in der Biochemie, Band III. E. BRODA. VIII + 326 Seiten. Verlag Deuticke, Wien 1958. Gebunden Fr. 49.–.

Kurze Anleitung zur Maßanalyse, Band II. 15. Auflage. Von L. MEDICUS und W. POETHKE. XII + 400 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1958. Gebunden DM 11.–.

Biochemical Preparations, Vol. 6. Von C.S. VESTLING. IX + 105 Seiten. John Wiley & Sons, NewYork 1958. Gebunden $ 5.25.

Strength of Chemical Bonds. 2. Auflage. Von T.L. COTTRELL. X + 317 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 32 s.

Einführung in die Verarbeitung von PVC. Von A. MORETTI und R. HINDEN. Herausgegeben durch den Schweizerischen Verein für Schweißtechnik. 74 Seiten. Verlag Aargauer Tagblatt, Aarau 1958. Broschiert Fr. 9.40.

Nomography. Von L.I. EPSTEIN. X + 134 Seiten. Interscience Publishers, New York 1958. Gebunden $ 4.50.

Process Dynamics. Von D.P. CAMPBELL. XIX + 316 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden $ 10.50.

Les Peroxydes Organiques. Von V. KARNOJIZKI. 142 Seiten. Editions Hermann, Paris 1958. Broschiert ffr. 1200.–.

Die Keramik. Physikalische und chemische Grundlagen. 4., verbesserte Auflage. Von H. SALMANG. VIII + 351 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 29.40.

Männer und Moleküle. Von C.R. THEILER. 203 Seiten. Verlag Orell Füßli, Zürich 1958. Gebunden Fr. 19.50.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Oktober 1958, verglichen mit Oktober 1957, sowie kumulativ für Januar bis Oktober 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppe	Oktober 1958	Oktober 1957	Januar bis Oktober (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	51 331	53 364	495 417	482 021
b) Chemikalien*	18 564	16 272	161 010	156 852
c) Farbwaren	27 958	24 338	228 817	265 342
d) Fette, Öle usw.**	3 837	3 092	28 778	30 426
Total	101 690	97 066	914 022	934 641

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Oktober 1958, verglichen mit Oktober 1957, sowie kumulativ für Januar bis Oktober 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Kategorien	Oktober 1958	Oktober 1957	Januar bis Oktober (kumulativ) 1958	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Maschinen	142 149	123 176	1 284 971	1 215 827
Fahrzeuge	10 154	5 736	74 030	56 924
b) Uhren	119 075	130 735	902 099	1 039 973
Instrumente und Apparate	47 084	41 673	434 046	398 923
c) Chemische Erzeugnisse	101 690	97 066	914 022	934 641
d) Textilien	79 685	86 708	764 790	822 519
e) Erzeugnisse diverser Industrien	140 968	122 022	1 079 396	1 041 232
Total	640 805	607 116	5 453 354	5 510 039

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat Oktober 1958, verglichen mit Oktober 1957, sowie kumulativ für Januar bis Oktober 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

Warengruppe	Oktober 1958	Oktober 1957	Januar bis Oktober (kumulativ) 1958	1957
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	11 711	10 837	106 939	103 856
b) Chemikalien*	33 913	37 023	302 329	318 248
c) Farbwaren	4 602	5 194	42 019	55 604
d) Fette, Öle usw.**	7 986	7 238	67 178	84 321
Total	58 212	60 292	518 465	562 029

Schweden: Durch ein von der schwedischen und schweizerischen Regierung am 30. Oktober 1958 unterzeichnetes Protokoll wurde die Geltungsdauer des im Jahre 1951 geschlossenen Handelsabkommens unverändert um ein weiteres Vertragsjahr, bis zum 30. September 1959, verlängert.

Ungarn: Auch mit Ungarn wurde durch Protokoll vom 24. Oktober 1958 der Handelsvertrag vom Jahre 1953, welcher in der Zwischenzeit mit einer Gültigkeitsdauer von jeweils einem Jahr unverändert übernommen wurde, um ein weiteres Jahr, bis zum 30. September 1959, verlängert.

Iran: Exportgeschäfte von pharmazeutischen Spezialitäten nach Iran dürften von dem am 21. November 1958 in Kraft getretenen iranischen Regierungsdekret nicht unberührt bleiben, gemäß welchem die bewilligte Gewinnmarge von 45% auf 30% herabgesetzt wurde. Eine Marge von 30%, bei welcher der Ankaufspreis des Importeurs als Berechnungsgrundlage dient, entspricht in Wirklichkeit nur etwa 22% des Verkaufspreises an den Konsumenten. Bemühungen, die seitens der Importeure der pharmazeutischen Branche bei den iranischen Behörden unternommen wurden, um dieses Regierungsdekret rückgängig zu machen, haben bisher leider zu keinem Erfolg geführt.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, die im vergangenen Jahre unter der rührigen Leitung ihres Präsidenten, Dr. A. WILHELM, ihr 75jähriges Bestehen feiern konnte, legt den Tätigkeitsbericht für die Zeitspanne 1957/1958 vor. Dem ausführlichen Bericht sind die folgenden wichtigsten Angaben zu entnehmen:

Gewerblicher Rechtsschutz

Der Einführung der im neuen Patentgesetz von 1954 zunächst für die Textil- und Uhrenindustrie vorgesehenen *Vorprüfung* kommt schon deshalb besondere Bedeutung zu, weil sie die Aufhebung des Textilparagraphen nach sich zieht. Die Beseitigung des Textilparagraphen ist von gesamtschweizerischem Interesse, da die gegenwärtige Ausnahmebehandlung der Textilerfindungen dem internationalen Ansehen unseres Landes schadet. Um die baldige Einführung der Vorprüfung zu gewährleisten, hat der Bundesrat den Eidgenössischen Räten den Beitritt unseres Landes zum Internationalen Patentinstitut im Haag beantragt. Nach anfänglichem Widerstreben sprachen sich die Räte zugunsten des Beitrittes aus, so daß mit der Einführung der Vorprüfung und damit der Abschaffung des Textilparagraphen innert absehbarer Zeit zu rechnen ist.

Patentschutz für Pharmazeutika in Italien. Die schon seit Jahren anhängige unerfreuliche Angelegenheit fand auch in der Berichtsperiode keine Verbesserung. Es bleibt also zunächst dabei, daß die Verfahren zur Herstellung pharmazeutischer Produkte in Italien nach wie vor des Patentschutzes entbehren.

Konferenz zur Revision des Madrider Markenabkommens. Die Konferenz, die im Juni 1957 in Nizza tagte, nahm den schweizerischen Einspruch der fakultativen territorialen Beschränkung der internationalen Markeneintragung in das Abkommen auf. Ferner wurde der Grundsatz der relativen Unabhängigkeit der Marke festgelegt, wonach die Marken nach fünf Jahren seit ihrer internationalen Hinterlegung von der Eintragung im Ursprungslande unabhängig werden.

Zwangslizenzen. Der Kongreß der AIPPI, der in Stockholm abgehalten wurde, beschloß, daß die Erteilung von Zwangslizenzen auf weitere als die bisherigen Bedingungen (Mißbrauch, Nichtausübung) ausgedehnt werden kann, woran die Schweiz sehr interessiert ist.

Kartellgesetzgebung

Die Gesellschaft gelangte zur Ansicht, daß eine Kartellgesetzgebung im Sinne einer privatrechtlichen Regelung zu begrüßen sei. Nicht annehmbar wäre aber eine etatistische Lösung, welche Verbote bestimmter Kartellformen oder Maßnahmen an sich vorsehen und unter Zurückdrängung der zivilrechtlichen Regelung vorweg weitgehende Eingriffsrechte der Bundesverwaltung statuieren würde. Es bleibt zu hoffen, daß die Expertenkommission, welche mit der Ausarbeitung der Kartellgesetzgebung beauftragt ist, eine Lösung finden wird, welche den Bedürfnissen der schweizerischen Wirtschaft gerecht wird.

Bundesrechtliche Ordnung der Erdölschürfung und -ausbeutung

Das Eidgenössische Volkswirtschaftsdepartement legte den beteiligten Organisationen der Wirtschaft den Vorschlag vor, die Grundlage für eine gesetzgeberische Regelung zu schaffen. Wenngleich die Notwendigkeit einer vernünftigen Koordinierung auf diesem Gebiete zur Wahrung der Landesinteressen unbestritten ist, schlug die Gesellschaft doch vor, daß die Befugnisse des Bundes nicht über eine begrenzte normitative Gesetzgebung hinausgehen sollten, innerhalb welcher die Kantone ihre Handlungsfreiheit behalten würden. Es wird weiter darauf hingewiesen, daß die Industrie, in der die Erdölprodukte als Ausgangs- und Rohstoffe eine ganz bedeutende Rolle spielen, sich mit der Unterstellung der daraus gewonnenen Erzeugnisse unter die Oberaufsicht des Bundes niemals abfinden könnte.

Wegfall der Umsatzsteuer auf Medikamenten

Die Eidgenössische Steuerverwaltung berücksichtigte erfreulicherweise die von den interessierten Kreisen ausgearbeiteten Vorschläge zur Umschreibung und Abgrenzung der Medikamente. Die vorgebrachten Anregungen stützten sich in erster Linie auf die in Betracht fallenden Definitionen der Interkantonalen Kontrollstelle für Heilmittel und sehen die Befreiung sämtlicher medikamentös verwendeter Präparate und Stoffe vor, sofern diese nicht gleichzeitig auch eine technische Verwendung finden können.

Revision des Bundesgesetzes über die berufliche Ausbildung

Die Gesellschaft vertritt die Auffassung, daß eine eigentliche Revision der Bestimmungen des Gesetzes nicht unerläßlich sei und daß mit einigen Ergänzungen sowie bei einer etwas extensiveren Verwaltungspraxis die Möglichkeit geschaffen wäre, den bestehenden Wünschen Rechnung zu tragen. Eine allfällige Neufassung könnte wohl nur im Hinblick auf die steigende Bedeutung der Anlernberufe in Betracht fallen, die wegen der zunehmenden Spezialisierung und Automation eine immer größere Rolle spielen. Die Fragen der Weiterbildung sollten im Zuständigkeitsbereich der Kantone verbleiben, wobei auch die private Initiative ihre maßgebliche Rolle spielt.

Weitere Anregungen der Gesellschaft beziehen sich auf die Ausbildung der überdurchschnittlich begabten Lehrlinge, der Laboranten und der Angelernten sowie auf die Ausgestaltung der Berufsschulen.

Wirtschaftliche Landesverteidigung

Der Eindeckungsgrad der Industrie an den erforderlichen Ausgangs- und Hilfsprodukten war auch in der Berichtsperiode mehrheitlich hinreichend, und die Kontrolle der Pflichtlager bei zehn Unternehmungen gab keinen Grund zu besonderen Bemerkungen.

Zolltarifrevision

Der bundesrätliche Entwurf vom 1. November 1957 zum neuen schweizerischen Zolltarif fand allgemeine Beachtung und mehrheitliche Zustimmung. Immerhin wird darauf hingewiesen, daß der Entwurf nicht als Gebrauchs-, sondern als *Verhandlungs*tarif zu betrachten ist, so daß keinerlei Gewähr dafür besteht, daß jeder Ansatz einmal *tale quale* zur praktischen Anwendung gelangen wird.

Fremdenpolizei

Die Zahl der Gesuche ausländischer Staatsbürger, die in unserem Lande eine industrielle oder kaufmännische Tätigkeit aufzunehmen wünschen, hat gegenüber früheren Jahren im gesamten eher abgenommen. Sie ist aber für die Angehörigen jener Staaten gestiegen, in denen zurzeit unsichere politische und wirtschaftliche Verhältnisse herrschen. Nach eingehender Prüfung der Unterlagen mußte die Gesellschaft die Befürwortung der Bewilligungen indessen vom Vorliegen eines tatsächlichen volkswirtschaftlichen Interesses abhängig machen, was durchaus nicht in allen Fällen zutraf.

Fragen um die Atomenergie

Die große Zahl und die Tragweite der Fragen, die sich im Zusammenhang mit der Atomenergie immer wieder stellen, veranlaßten die Gesellschaft, eine Spezialkommission zu bilden, die sich mit der Angelegenheit eingehend befaßte.

Einem Aufruf der Initianten zur Gründung einer «Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie» kann die Gesellschaft als solche nicht entsprechen, sie beschloß, den Entscheid über

den Beitritt zu dieser Vereinigung den Mitgliedern zu überlassen.

Industriesprit

Bei unverändertem Abgabepreis hat der Verbrauch von Industriesprit um rund 10 % auf 66000 hl zugenommen. Der steile Preisanstieg für die Importware wirkte sich während der ganzen Berichtsperiode aus. Wenn auch gegen deren Schluß eine Rückbildung eingetreten ist, so hat der Durchschnittspreis franko Grenze für die Einfuhren des Monats Juni 1958 gegenüber dem Mittelwert des Jahres 1957 einen Rückgang von gegen 30 % erfahren. Die Gesellschaft beabsichtigt, an die Eidgenössische Alkoholverwaltung mit dem Antrage auf eine Senkung der Abgabepreise heranzutreten, sobald sich die Importverhältnisse wieder günstiger gestalten.

Eidgenössische Arzneimittelkommission

Da in dieser Kommission wohl die Wissenschaft, die Verteiler und die Krankenkassen, nicht aber die Hersteller von Arzneimitteln vertreten sind, sollte auch diesen die Möglichkeit geboten werden, ihre Auffassungen zum Ausdruck zu bringen. Mit Genugtuung wird festgestellt, daß diesem Wunsche Verständnis entgegengebracht wird; es besteht Hoffnung, daß eine Lösung gefunden werden kann, die auch den Interessen der Heilmittelerzeuger angemessen Rechnung trägt.

Außenwirtschaft

Im Jahre 1957 verzeichnete die Ausfuhr chemischer Erzeugnisse eine weitere Steigerung und erreichte den Betrag von 1114,7 Millionen Franken, was einer Zunahme von 101,7 Millionen Franken gegenüber dem Vorjahre entspricht. Die chemische Industrie steht damit an dritter Stelle hinter der Metall- und Uhrenindustrie.

Die Chemieausfuhren nach den Ländern des EZU-Raumes erreichten 665,6 Millionen Franken (59,7 % der Totalchemieausfuhr). Im Jahre 1956 belief sich die Chemieausfuhr auf 633,6 Millionen Franken, daraus folgert, daß die Expansion insbesondere vermehrten Exporten nach Nicht-EZU-Ländern zu verdanken ist.

Die Chemieexporte nach den 16 OECE-Staaten (ohne die dazugehörigen Währungsgebiete) erreichten 554 Millionen Franken oder rund 50 % der Totalchemieausfuhr.

Nach den sechs Ländern der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft (ohne überseeische Länder und Hoheitsgebiete) tätigte die chemische Industrie Ausfuhren im Betrage von 367,9 Millionen Franken (Vorjahr: 349,2 Millionen Franken).

Die wichtigsten Abnehmer chemischer Erzeugnisse waren die Bundesrepublik Deutschland, Frankreich, Italien, Großbritannien, die USA und Belgien in dieser Reihenfolge.

Die Einfuhr von Chemikalien nahm von 591 Millionen Franken auf 672 Millionen Franken im Berichtsjahre zu, wobei aus den Ländern des Gemeinsamen Marktes Importe im Betrage von 386 Millionen getätigt wurden.

Wirtschaftsbeziehungen mit den einzelnen Ländern

Bundesrepublik Deutschland. Der Warenverkehr erfuhr im Jahre 1957 eine erneute Steigerung. Die Importe von chemischen Erzeugnissen aus Deutschland erreichten im Jahre 1957 den Betrag von 213 Millionen Franken (Vorjahr: 175 Millionen), während sich die Ausfuhr im Chemiesektor auf 119 Millionen Franken bezifferte (Vorjahr: 107 Millionen). Die weitere Zollsenkung, welche Deutschland im August 1957 vornahm, hat zu einer merklichen Ermäßigung der Zollbelastung geführt.

Frankreich. Im Sektor Chemie hat die Schweiz Einfuhren im Betrage von 81 Millionen Franken (1956: 68 Millionen) getätigt, die Ausfuhren nach Frankreich erreichten 87 Millionen Franken (1956: 84 Millionen), dabei machte der Anteil der chemischen Industrie an der Gesamtausfuhr nach Frankreich 16,9 % gegenüber 15,6 % im Vorjahre aus.

Italien. Der Wert der Importe aus Italien stieg von 726 Millionen Franken im Vorjahre auf 936 Millionen im Jahre 1957, d.h. einer Zunahme von 210 Millionen Franken entsprechend. Die schweizerische Ausfuhr erreichte den Betrag von 540 Millionen Franken. Auf den Chemiesektor bezogen, erreichten die Bezüge aus Italien den Betrag von 29 Millionen Franken (1956: 20 Millionen), während sich unsere Ausfuhr an chemischen Erzeugnissen auf 86,6 Millionen Franken bezifferte (Vorjahr: 87,8 Millionen).

Für die Festsetzung der Verkaufspreise für neu in Italien eingeführte ausländische Spezialitäten traten in letzter Zeit einige Schwierigkeiten auf. Das «Alto Commissario per l'Igiene e la Sanità» (ACIS) vergleicht die angemeldeten Importprodukte preislich mit den als identisch bezeichneten nationalen Erzeugnissen, so daß die auf den ausländischen Produkten lastenden Unkosten völlig ignoriert werden. Bestrebungen zur Lösung dieses unhaltbaren Zustandes sind im Gange.

Österreich. Der Import chemischer Produkte aus Österreich erreichte den Wert von 2,6 Millionen Franken, während für 31,6 Millionen Franken Ausfuhren getätigt wurden. Auch im Verkehr mit diesem Lande bestehen Schwierigkeiten für den Absatz einzelner chemischer Produkte, indem diese – zum Schutze der österreichischen Inlandindustrie – teilweise nicht oder nur in bescheidenen Mengen zur Einfuhr zugelassen werden. Der neue österreichische Zolltarif trat am 1. September 1958 in Kraft.

Sterlinggebiet. Im Chemiesektor wurden nach *Großbritannien* Ausfuhren für 65,4 Millionen Franken (1956: 60,7 Millionen) getätigt. Die Importe erreichten den Betrag von 45 Millionen Franken (Vorjahr: 42 Millionen). Im schweizerisch-britischen Handelsverkehr ist es gelungen, für gewisse Farbstoffzwischenprodukte und Textilapplikationsmittel eine Erhöhung der Kontingente zu erreichen. Der neue Generalzolltarif (The Import Duties General Order 1958) wird am 1. Januar 1959 in Kraft treten.

Unter den Ländern, die für die chemische Industrie von besonderer Bedeutung sind: Indien, Australien, Südafrikanische Union, Pakistan, entstanden im Verkehr mit Indien Importschwierigkeiten zufolge der dort herrschenden Devisenverhältnisse. Das Einfuhrresultat für 1957 zeigt denn auch im Vergleich zum Vorjahre einen Rückgang um 7 Millionen Franken, wobei die volle Auswirkung der Einfuhrbeschränkung erst im kommenden Jahre bemerkbar sein wird.

Benelux-Länder. Im Gegensatz zum Vorjahr hat die Zunahme des Austauschvolumens mit diesen Ländern eine Verlangsamung erfahren. Eine geringe Steigerung der Exportwerte von chemischen Produkten war im Berichtsjahre nach dem Belgischen Kongo mit 4,3 Millionen Franken (1956: 3,9 Millionen) festzustellen.

Skandinavische Staaten. Die Ausfuhrzunahmen im Chemiesektor erreichten den Wert von 8 Millionen Franken, wobei Schweden, Dänemark und Finnland Hauptabnehmer unserer Produkte waren, dagegen sanken die Ausfuhren nach Norwegen beinahe auf die Hälfte des letztjährigen Betrages.

Spanien. Im Rahmen der Importe im Betrage von 62,1 Millionen Franken und der Ausfuhren im Ausmaße von 156 Millionen Franken erreichten die Chemieexporte nach Spanien eine Zunahme von 6,1 Millionen Franken. Die Nachfrage nach Erzeugnissen unserer Industrie war auch im Berichtsjahr groß, doch konnte mangels genügender Einfuhrlizenzen nur ein Teil davon befriedigt werden. Die im Frühjahr 1957 erstmals vereinbarten zusätzlichen Lieferungen von chemischen Erzeugnissen auf Kreditbasis wurden im Berichtsjahre weitergeführt.

Türkei. Die Ausfuhr chemischer Erzeugnisse nach der Türkei erreichte nur noch den Betrag von 8,7 Millionen Franken (1956: 16,9 Millionen). Der Waren- und Zahlungsverkehr mit dem Lande befindet sich in einer schwierigen Lage. Die indu-

striell in Entwicklung befindliche Türkei leidet zurzeit an einer ausgesprochenen Wachstumskrise. Die für den Export bestimmten türkischen Waren sind größtenteils Agrarprodukte; die witterungsbedingte Ernte reicht gegenwärtig nicht aus, um den großen Importbedarf des Landes zu decken. Die Folge hiervon sind Zahlungsverzögerungen und Importrestriktionen, was zu einer fast untragbaren Verknappung in der Versorgung mit pharmazeutischen Spezialitäten geführt hat. Die Schwierigkeit der Beschaffung von Einfuhrlizenzen und der benötigten Zahlungsmittel zur Deckung der Exportforderungen veranlaßte die Gesellschaft, den Interessenten bei der Durchführung ihrer Exporte größte Vorsicht zu empfehlen.

Iran. An den schweizerischen Ausfuhren partizipierte die chemische Industrie mit 12 Millionen Franken (Vorjahr: 9,6 Millionen). Die persischen einfuhrbeschränkenden Maßnahmen für pharmazeutische Spezialitäten wurden zeitweilig aufgehoben, dann aber durch neue administrative Bestimmungen wieder verschärft. Die Gesellschaft steht mit den schweizerischen Behörden zwecks einer weiteren Abklärung und Einleitung allfälliger Demarchen in Verbindung.

Ägypten. Entgegen der allgemeinen rückläufigen Tendenz konnten die Chemieausfuhren im Berichtsjahre um 8,5 Millionen auf 26,3 Millionen Franken gesteigert werden. Die Schwierigkeiten im Zahlungsverkehr hofft man durch gegenseitige Abkommen beheben zu können.

Israel. Am Handel mit diesem Lande ist die chemische Industrie mit 1,9 Millionen Franken (1956: 1,6 Millionen) beteiligt. Die vertraglichen Beziehungen zwischen den beiden Staaten erfuhren keine Änderung.

Japan. Die schweizerischen Ausfuhren von chemischen Produkten erreichten im Berichtsjahre den Betrag von 26 Millionen Franken oder 27,9% des Gesamtexportes. Im Vorjahre beliefen sie sich auf 26,7 Millionen bzw. 39,4% der Gesamtausfuhr.

Jugoslawien. Die schweizerische Einfuhr von chemischen Produkten bezifferte sich auf 3,2 Millionen Franken, die Ausfuhr auf 15 Millionen Franken. Durch Abkommen vom 30. August 1957 wurde im Rahmen einer OECE-Empfehlung mit Jugoslawien eine Vereinbarung getroffen, wonach dieses Land ermächtigt wird, über maximal 10% der Einzahlungen im schweizerisch-jugoslawischen Clearing innerhalb der Europäischen Zahlungsunion frei zu verfügen.

Europäische Oststaaten. Der Gesamtimport aus den Oststaaten ging im Vergleich mit dem Vorjahre um 34,3 Millionen Franken zurück, während die schweizerische Ausfuhr um 19,2 Millionen Franken anstieg. Trotzdem führt unser Land immer noch mehr aus diesen Gebieten ein, als es liefert.

Lateinamerika. Die Einfuhren haben um 13,8 Millionen Franken zugenommen, die Ausfuhren um 74,7 Millionen Franken. An dieser Zunahme partizipiert die chemische Industrie in einem ganz beträchtlichen Maße, indem sie ihre Ausfuhren von 132 Millionen auf 155 Millionen Franken steigern konnte.

Kanada. Die Ausfuhr von chemischen Erzeugnissen blieb auch im Berichtsjahre mit 12,4 Millionen Franken (1956: 11,5 Millionen Franken) bescheiden, eine Folge der starken amerikanischen Konkurrenz.

Vereinigte Staaten von Amerika. Im Sektor der chemischen Industrie haben unsere Bezüge im Vergleich zum Vorjahre von 145,1 Millionen auf 153,6 Millionen Franken zugenommen, der Export chemischer Erzeugnisse stieg von 44,8 auf 50,4 Millionen Franken an.

Gemeinsamer Markt und Europäische Freihandelszone

Im Jahresbericht für 1956/1957 wurde die Bedeutung und Ausgestaltung der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft ausführlich besprochen und über die Bemühungen um die Errichtung einer Freihandelszone der 17 OECE-Staaten berichtet. Die grundsätzlich positive Einstellung zur letztgenannten Organisation hat, unter Aufrechterhaltung der Stellungnahme zu den wesentlichen Fragen, die sich bei der Ausgestaltung des Statuts ergeben, keine Änderung erfahren. Hingegen ist die Gesellschaft angesichts der bisherigen Erfahrungen von Besorgnis erfüllt, daß die vorgesehene Freihandelszone eine Gestalt annehmen könnte, die für die schweizerische Wirtschaft nicht tragbar wäre.

Auftragsgemäß hat sich das Gesellschaftssekretariat mit den bezüglichen Problemen befaßt, mit den interessierten Mitgliedfirmen Fühlung genommen und in verschiedenen Eingaben an den Vorort und die Behörden Stellung bezogen. Ferner setzte es sich in Zusammenarbeit mit einzelnen Chemievereinigungen Europas sowie durch Experten in Arbeitsgruppen der OECE dafür ein, tragbare Lösungen für die Ausarbeitung der chemisch-technischen Fragen zu finden.

Der EWG-Vertrag (Römer Vertrag) vom 25. März 1957 wurde von allen sechs Staaten ratifiziert und ist am 1. Januar 1958 in Kraft getreten. Die Wirkungen dieser Wirtschaftsgemeinschaft werden auch über die Grenzen der sechs Staaten hinausgehen. Als unmittelbarste Auswirkung ist der 10prozentige Zollabbau zu erwähnen, den sich die sechs Staaten ab 1. Januar 1959 gegenseitig gewähren. Diese Maßnahme hätte zur Folge, daß die sechs Staaten die übrigen 11 Mitglieder der OECE zollmäßig diskriminieren. Diese Diskriminierung durch den EWG-Vertrag muß, grundsätzlich betrachtet, als eine schwerwiegende Störung der wirtschaftlichen Zusammenarbeit in Europa angesehen werden.

Die Auswirkungen des Zollabbaus hätten für unsere Wirtschaft sehr nachteilige Folgen. Die Ausfuhren der chemischen Industrie gehen zu 33% nach Ländern des EWG-Vertrages. Da sich unsere Konkurrenten in diesen Ländern befinden, wären sie durch den zollbegünstigten Verkehr während der Übergangsperiode von 12 bis 15 Jahren und hernach durch den zollschrankenfreien Handel unter sich derart begünstigt, daß konkurrenzfähige Lieferungen aus der Schweiz nur noch unter sehr erschwerten Bedingungen möglich wären. Unseren Behörden stehen einmal die handelspolitischen Mittel zur Wahrung der schweizerischen Interessen zur Verfügung. Die Exportindustrie würde zur Abwehr eine weitere Verlagerung der Produktion nach den Römer-Vertrags-Staaten ins Auge zu fassen haben oder die Übertragung der Produktion an ausländische Unternehmen im Rahmen von Verfahrenslizenzen vornehmen müssen. Schließlich müßte eine Kompensation für die verminderte Ausfuhr nach diesen Ländern durch Intensivierung unserer Bemühungen auf anderen Märkten angestrebt werden. Die Folge wäre vermutlich auch, daß unsere Industrie die Bezüge von Rohstoffen und Zwischenprodukten in vermehrtem Maße von außerhalb der EWG-Staaten vornehmen müßte.

Die schweizerische chemische Industrie ist nach wie vor positiv für die Errichtung einer Freihandelszone eingestellt. Diese darf aber nicht zur Blockbildung mit Abschließung nach außen führen, sondern muß frei nach innen, aber auch aufgeschlossen und offen gegenüber der ganzen Welt sein. Sollte sich die positive Einstellung zur wirtschaftlichen Integration zu einer negativen wandeln, dann müssen alle positiven Kräfte mobilisiert werden, um der Schweiz und unserer Industrie ein Durchhalten außerhalb einer Freihandelszone so lange zu ermöglichen, bis die wirtschaftliche Vernunft in Europa wieder in vermehrtem Maße Einzug hält.

Organisation Européenne de Coopération Economique

Sozusagen alle Länder meldeten übereinstimmend eine gewisse Knappheit an Arbeitskräften. Das «Comité de la Main-d'œuvres» hatte sich anerboten, helfend zum Ausgleich beizutragen. Immerhin wird man sich der Schwierigkeiten einer derartigen Lösung des Problems der Chemiearbeiter bewußt sein müssen, und verschiedene Länder, darunter auch die Schweiz, haben ihre Bedenken in bezug auf die Durchführbarkeit des Projektes zum Ausdruck gebracht.

Verunreinigung von Luft und Wasser. Die Experten der OECE-Kommission, welche sowohl die USA wie eine Reihe

westeuropäischer Länder bereist haben, stellen sich beratend und helfend zur Lösung dieser Frage zur Verfügung. Die Produktivitätsagentur wird an die zuständigen Organisationen herantreten und ihnen mögliche Wege zur Zusammenarbeit vorschlagen.

Fühlungnahme mit europäischen Chemievereinigungen

Die Nützlichkeit der seit 1951 periodisch stattfindenden Besprechungen zwischen den Geschäftsführern der westeuropäischen Vereinigungen der chemischen Industrie hat sich in der Berichtsperiode wiederholt erwiesen. Die Kontakte mit den Chemie-Organisationen fanden bisher in völlig loser Form statt. Die beherrschende Rolle, welche die Gespräche über die europäische Integration spielen, lassen es als gerechtfertigt erscheinen, daß es angesichts der Tragweite der behandelten Probleme an der Zeit wäre, die Frage einer auch formell zweckmäßig konstituierten Zusammenarbeit aufzugreifen.

Fragen des Arbeitsverhältnisses

Der Meinungsaustausch mit verschiedenen regionalen Arbeitgeberorganisationen zeigte, daß keine Notwendigkeit danach besteht, einen straffen verbandsmäßigen Zusammenschluß herbeizuführen. Die Unterschiede der Tätigkeitsgebiete und Standorte der einzelnen Unternehmen sind ein Ausfluß der wirtschaftlichen Gegebenheiten. Dagegen wurde der Wunsch nach einem Meinungsaustausch zur Erörterung grundsätzlicher Fragen geäußert, dem entsprochen werden wird.

Im Zusammenhang mit den europäischen Integrationsbestrebungen wird künftighin auch die Frage der «Sozialen Harmonisierung», d.h. der Annäherung der Arbeits-, Lohn- und Versicherungsverhältnisse von Land zu Land, eine erhebliche Rolle spielen. Besprechungen mit den Arbeitgebern der chemischen Industrie in internationalen Organisationen sind aufgenommen worden.

Die «Commission des Industries Chimiques» der Internationalen Arbeitsorganisation, die im Februar 1958 in Genf tagte und an welcher die Gesellschaft vertreten war, faßte Resolutionen, welche die Verhütung von Krankheiten und Vergiftungen in der chemischen Industrie, die Kenntlichmachung gefährlicher Stoffe, die Verkürzung der Arbeitszeit, den Schutz der in Betrieben der Atomenergie Beschäftigten und die Berufsausbildung betrafen.

Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen

Die Föderation entfaltete eine rege Tätigkeit durch die Veranstaltung von Zusammenkünften, die dem internationalen Gedankenaustausch gewidmet waren. Das Interesse, das den Bestrebungen der Föderation entgegengebracht wird, ergibt sich auch aus dem Beitritt mehrerer neuer Mitgliedvereinigungen.

Chemikernachwuchs

Durch eine umfangreiche Enquête über den jährlichen Bedarf an Wissenschaftern und Technikern wurde festgestellt, daß sich die Nachfrage wegen der steigenden Bedeutung der Forschung, der ständig zunehmenden Spezialisierung und wissenschaftlichen Durchdringung des Produktionsprozesses in Zukunft erhöhen wird. Bemerkenswert ist, daß die unteren Chemiesemester (namentlich an der ETH) eine stärkere Besetzung aufweisen, weil nun die geburtenreichen Jahrgänge in das Studienalter gelangt sind.

Um in die materielle Seite des Chemiestudiums einen Einblick zu erhalten, wurde bei sämtlichen schweizerischen Hochschulen eine Umfrage über die verfügbaren Stipendien oder anderen finanziellen Studienerleichterungen durchgeführt. Die gebotenen Möglichkeiten sind zahlreich, doch ist die Entlastung im allgemeinen im Vergleich zu den Gesamtkosten für das Studium bescheiden und bildet keinen wesentlichen Anreiz für das Chemiestudium.

Vergabungen des Schweizerischen Chemiesyndikats

An verschiedene Hochschulen unseres Landes wurden Vergabungen im Betrage von rund 8600 Franken ausgerichtet. Sie dienten zur Deckung der Reise- und Aufenthaltskosten von ausländischen Wissenschaftern, die zu Vorträgen eingeladen worden waren, für Studentenexkursionen sowie Auslandreisen von Mitarbeitern der Institute, zur Ergänzung der wissenschaftlichen Literatur, Erneuerung der Einrichtungen usw.

Dr. A. Ebert

Die OECE studiert die Situation der chemischen Industrie in Europa

Das Komitee für chemische Produkte der OECE versammelte sich unter dem Vorsitz von M. DE SCHRIJVER (Belgien) und setzte einen Bericht über die Situation der chemischen Industrie in Europa während des laufenden Jahres fest.

Die chemische Produktion der Mitgliedstaaten nahm, nach einem leichten Rückgang 1956, im Jahre 1957 um 10% zu, während die gesamte industrielle Produktion sich um 5% vermehrte. Für das Jahr 1958 verzeichnete die chemische Produktion erneut ein Anwachsen, sehr wahrscheinlich jedoch schwächer als im Vorjahr. Für das erste Halbjahr 1958 belaufen sich die Zahlen auf 6% für die chemische und 3% für die gesamte industrielle Produktion. Die Sektoren mit der stärksten Zunahme sind wie im Vorjahr Petrochemie, Plastik und Stickstoffdünger.

Das 1957 in der chemischen Industrie investierte Kapital wird auf 1000 Millionen Dollar geschätzt, was einem Anstieg von ungefähr 7% gegenüber dem vorangegangenen Jahr entspricht. Der Austausch chemischer Produkte ist ebenfalls in starkem Steigen begriffen, besonders der Export nach Staaten, die nicht Mitglied der OECE sind.

Unter den andern vom Komitee behandelten Punkten ist die Studie, welche über die technische und administrative Reglementierung betreffend die pharmazeutischen Produkte gemacht werden soll, zu erwähnen.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Synthese von Steroiden

C.N.R.D. Patent Holdings Ltd., London:

328744 und **329714** (P 53). 2,4-Dibrom-17-oxy-21-acyloxy-3,11,20-triketo-allopregnan. Aus dem entsprechenden 2,2-Dibrom-Isomeren durch Umlagerung mittels Bromwasserstoff.

332330 (P 53). 3-Oxy-11-keto-steroide. Einwirkung von Alkali- oder Erdalkalimetallen in Gegenwart von flüssigem Ammoniak auf 3,12-Dioxy-11-keto-steroid-diester.

332655 (P 53). In 4,5-Stellung ungesättigte 3-Keto-steroide. Man behandelt 3-Keto-2,4-dibrom-allosteroide mit überschüssigem Alkalijodid und reduziert die erhaltenen 4,5-ungesättigten 3-Keto-2-jodsteroide mit Jodwasserstoff.

N.V. Organon, Oss (Niederlande):

329036 (P 53). Pseudosapogeninester. Einwirkung von Acylierungsmitteln auf Steroidsapogenine unter 150 °C in Gegenwart von Hydrohalogeniden von tertiären Aminen.

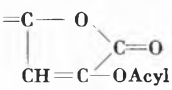
The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

329194 (52) und **332650** (P 50). Einführung einer Oxygruppe in 11-Stellung von Steroiden mittels *Mucorales-* bzw. *Streptomyces*-Arten oder entsprechenden Enzymen.

329201 (P 53). $\Delta^{4,17(20)}$-3-Keto-steroid-21-säureester. Aus den entsprechenden 2-Halogenverbindungen.

329568 (P 52). 17α-Oxy-20-keto-pregnane und -allopregnane. Man epoxydiert 21-Normethyl-23-acyloxy-17(20),22-choladien- oder -allocholadien-24(20)lactone und hydrolysiert die erhaltenen 17,20-Oxidoverbindungen.

330308 (P 52). In 17-Stellung durch den zweiwertigen Rest



substituierte Steroide. Acylierung von 20-Keto-21-oxalyl-pregnanen oder -allopregnanen.

331998 (P 52). Selektive Reduktion von 3-Keto-steroiden mit weiteren Ketogruppen zu den entsprechenden 3-Keto-oxy-steroiden unter Schutz der 3-Ketogruppen durch Bildung eines Enaminderivates.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

329200 (P 53). 17-Keto-steroide. Einwirkung von die Beckmannsche Umlagerung bewirkenden Mitteln auf 17-Oxy-20-keto-steroidoxime.

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

329566 (P 51). 7,11-Diketo-steroide. Hydrierung der Doppelbindung von $\Delta^{8(9)}$-7-Keto-11-oxy-steroiden und Oxydation.

329567 (P 52). $\Delta^{14(15)}$-16-Keto-steroide. Aus 1-Keto-2-methallylhydrophenanthrenen durch Oxydation der Seitenkette zum Acetonylrest und Ringschluß.

330659 (P 52). Δ^{5}-3,11,16,20-Tetraketo-pregnen. Einwirkung stark basischer Stoffe auf 7-Ketale von 1-Carbalkoxymethyl-2-acetonyl-2,4b-dimethyl-4,7-diketo-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dodecahydrophenanthrenen.

331975 (P 52). 3,20-Diacyloxy-5,6-dichlor-17,20-epoxy-pregnane. Man behandelt 3-Acyloxy-5,6-dichlor-20-keto-pregnane mit einem Carbonsäureanhydrid oder -halogenid und läßt auf die erhaltene Δ^{17}-3,20-Diacyloxy-Verbindung eine Persäure einwirken.

331981 (P 53). $\Delta^{8(9)}$-7-Keto-allosteride. Man halogeniert Δ^{7}-Allosteroide und behandelt die erhaltenen $\Delta^{8(9)}$-7,11-Dihalogenallosteroide in Gegenwart von Wasser mit Verbindungen von Metallen, deren Halogenide in Wasser schwer löslich sind.

332008 (P 52). Organische Sulfonsäureester von $\Delta^{5,16}$-16-Oxy-3,11,20-triketo-pregnadien. Einwirkung von Sulfonylhalogeniden auf Δ^{5}-3,11,16,20-Tetraketo-pregnen.

Ciba AG, Basel:

329570 (54). Einführung von 17-Oxygruppen in Steroide mittels aerober Kulturen von Pilzen der Ordnung *Moniliales* oder entsprechenden Enzymen.

330120 (54). $\Delta^{12(13)}$- und $\Delta^{13(14)}$-16-Acyloxy-17β-methyl-20-keto-18-nor-steroide. Einwirkung von Acylierungsmitteln auf 16,17α-Oxydo-20-keto-steroide.

330672 (54). In 13-Stellung durch einen organischen Rest (z.B. –CN) substituierte 11-ungesättigte Steroide. Behandlung von in 13-Stellung unsubstituierten, in 17a-Stellung durch den betreffenden organischen Rest sowie durch eine freie oder veresterte Oxygruppe substituierten D-homo-12,18-bisnor-Steroiden mit wasser- bzw. säureabspaltenden Mitteln.

330675 (52). 11,12β-Oxido-steroide. Abspaltung von Halogenwasserstoff aus 11α-Halogen-12β-oxy-steroiden.

331974 (53). Im Ring A ungesättigte 17-Keto-steroide. Behandlung von Verbindungen der Pregnan- oder Allopregnanreihe, welche in 3-Stellung und einer der Stellungen 17 und 20 freie oder funktionell abgewandelte Oxy- oder Oxogruppen aufweisen, mit Kulturen von Eumyceten oder entsprechenden Enzymen, wobei gleichzeitig oxydative Abspaltung der Seitenkette und Dehydrierung im Ring A stattfindet.

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

331365 (53). Substituierte *trans*-anti-*trans*-13-Methyl-1-keto-perhydrophenanthrene. Man unterwirft substituierte *trans*-13-Methyl-5,6,7,8,9,10,13,14-octahydro-1-phenanthrole einer katalytischen Kernhydrierung, oxydiert und behandelt die erhaltenen Ketone mit Alkali.

Lepetit S.p.A., Mailand:

332478 (P 54). $\Delta^{5,16}$-3-Acetoxy-20-keto-pregnadien. Behandlung von Δ^{5}-3β-Acytoxy-16-(γ-methyl-δ-acetoxy-valeroxy)-20-keto-pregnen mit Alkalicarbonat.

2. Kunststoffzwischenprodukte

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

328743 (P 53). Bis-(β-oxy-äthyl)-terephtalat. Man setzt *p*-Toluylsäure mit Äthylenoxyd um, oxydiert das erhaltene Äthylen-di-*p*-toluat mit Sauerstoff und erhitzt das gebildete Gemisch von sauren Estern mit Äthylenglykol.

Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, Luzern:

329040 (53). ε-Caprolactam. Katalytische Hydrierung von Adipinsäurediamid bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in flüssiger Phase.

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

329359 (P 53). Terephtalsäure. Oxydation von *p*-Diisopropylbenzol.

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München:

329364 (P 53). Divinyläther. Abspaltung von Chlorwasserstoff aus α,α'-Dichlor-diäthyläther.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

329371 (P 52). Cycloalkanonoxime. Reduktion von Nitrocycloalkanen mit Oxymethansulfinsäuresalzen in neutralem bis schwach saurem Medium.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

329374 (P 53). *p*-Aminomethyl-benzoesäure. Aus *p*-Halogenmethyl-benzoesäure und flüssigem Ammoniak.

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf-Holthausen:

330477 (P 54). Terephtalsäure. Erhitzen von Alkalisalzen von Benzoldicarbonsäuren, bei denen die beiden Carboxylgruppen nicht in *p*-Stellung stehen, in Gegenwart von cadmium- oder zinkhaltigen Katalysatoren.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

330819 (P 53). Halogencarbonsäurenitrile. Aus Olefinen und Halogencyan in Gegenwart von Radikale bildenden Katalysatoren, z.B. Peroxyden.

Rohm & Haas Company, Philadelphia (USA):

332470 (P 52). Ureidoalkyl-vinyl-äther. Aus Aminoalkyl-vinyläthern und Harnstoff.

E.I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington (USA):

332473 (54). Tetracyanäthylen. Einwirkung von Schwefelmonochlorid auf Malonsäuredinitril.

3. Synthese von Carotinoiden

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

328747 und **328750** (54). 2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(1)-yl-acetaldehyd und 4-[2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-(1′)-yl]-2-methyl-buten-(2)-al-(1) sowie die entsprechenden Cyclohexadien-(1,3)-yl-Verbindungen. Man führt die entsprechenden Cyclohexyliden- bzw. Cyclohexen-(2)-yliden-Verbindungen in Enolester über und hydrolysiert diese.

330475(55). 4-[2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-(2′)-yliden]-2-methyl-buten-(2)-al-(1). Man behandelt 4-[2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-(1′)-yl[-2-methyl-buten-(2)-al-(1) mit einem N-Brom-carbonsäureamid oder -imid und erwärmt die gebildete Halogenverbindung mit einer tertiären Stickstoffbase (Allylumlagerung und Halogenwasserstoffabspaltung).

4. Verschiedenes

Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul (USA):

328742 (P 53). Perfluorierte Carbonsäurefluoride. Elektrolyse von Gemischen von Kohlenwasserstoffsulfonsäurehalogeniden und Fluorwasserstoff.

Farbenfabrik Bayer AG, Leverkusen:

328751 (P 53). Thioisonicotinsäurehydrazide. Aus Dithioisonicotinsäure und gegebenenfalls einseitig substitutiertem Hydrazin.

331851 (P 53). Azomethine von Pyridinaldehyden. Umsetzung von Salzen von Pyridinthiocarbonsäuren mit einseitig substituierten Hydrazinen in alkoholischer Lösung.

331853 (P 54). C-Substituierte 2-Amino-5-iminopyrrolenine. Man setzt mono- oder disubstituierte Malein- oder Fumarsäuredinitrile in Lösung mit einem Alkohol und trockenem Halogenwasserstoff um und behandelt die erhaltenen Iminoäther mit Ammoniak.

J. R. Geigy AG, Basel:

329039 (54). Thioalkohole und Thioäther. Einwirkung von organischen Halogeniden und Schwefel auf aliphatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Halogenwasserstoff.

331207 (54). Iminodibenzyl. Man oxydiert *o*-Nitro-toluol in Gegenwart eines Alkalialkoholates mit einem Alkylformiat, reduziert das erhaltene o,*o'*-Dinitro-dibenzyl zur Diaminoverbindung und erhitzt das Diphosphat der letzteren auf 280 bis 320 °C.

331515 (54). Den 2-Oxy-cyclohexyl-Rest enthaltende N-Essigsäuren; Komplexbildner.

331849 (55). Hexahydrobenzylamin. Katalytische Hydrierung von Tetrahydrobenzonitril in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Verseifung.

Union Carbide Corporation, New York:

329368 (P 53). Peressigsäure, Perpropionsäure. Man behandelt Acet- oder Propionaldehyd unterhalb von 15 °C mit Sauerstoff und zersetzt das erhaltene Persäure-Aldehyd-Additionsprodukt in der Wärme.

332134 (P 54). Butadiendioxyd. Man chloriert Butadien, führt das gebildete 1,4-Dichlor-buten-(2) in das 1,4-Dichlor-2,3-epoxy-butan über, hydrolysiert und spaltet aus dem erhaltenen 1,4-Dichlorbutandiol-(2,3) Chlorwasserstoff ab.

Ciba AG, Basel:

329369 (54). Benzonitril. Man leitet Phtalimid bei 360 bis 500 °C über Silicagel.

330125 (54). Chinuclidin-2-carbonsäure. Erhitzen von α-Halogen-β-piperidyl-(4')-propionsäure mit säurebindenden Mitteln.

332481 (P 53). Veresterung von Reserpsäure (durch alkalische Verseifung aus Reserpin erhältliche Oxycarbonsäure) in der Carboxylgruppe.

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

329372 (53). 1-Methyl-4,5-dioxy-naphtalin. Man chlormethyliert 1,8-Dioxy-naphtalin und reduziert im erhaltenen 1-Chlormethyl-4,5-dioxy-naphtalin die Chlormethyl- zur Methylgruppe (unter intermediärem Schutz der Oxygruppen).

330479 und **331509** (P 54). 6,10-Dimethyl-undecan-2-on (Hexahydropseudojonon). Man lagert an 6-Methyl-heptanon-(2) oder 6-Methyl-hepten-(5)-on-(2) Acetylen an und hydriert die Dreifachbindung des erhaltenen Acetylencarbinols partiell, worauf man das gebildete Vinylcarbinol entweder mit Diketen kondensiert, das erhaltene Acetoacetat zwecks Decarboxylierung und Umlagerung erhitzt und die Doppelbindungen vollständig hydriert oder aber das Vinylcarbinol mit wässerigem Halogenwasserstoff behandelt, die Halogenverbindung mit Acetessigester kondensiert, den erhaltenen substituierten Acetessigester einer Ketonspaltung unterwirft und im erhaltenen ungesättigten Keton die Doppelbindungen vollständig hydriert.

332475 (P 54). 3,7-Dimethyl- und 3,6,7-Trimethyl-octen-(2)-ol-(1). Man führt 3,7-Dimethyl- bzw. 3,6,7-Trimethyl-octen-(2)-ol-(3) mit Halogenwasserstoff in Dimethyl- bzw. Trimethyl-1-halogen-octen-(2) über, ersetzt das Halogen durch einen Acyloxyrest und verseift.

Metal & Thermit Corporation, Rahway und Carteret (USA):

329713 (53). Alkylzinnverbindungen. Man aktiviert Magnesium mit einer geringen Menge eines Alkylhalogenids und Äther und läßt auf eine Lösung des so erhaltenen aktivierten Magnesiums gleichzeitig ein Zinntetrahalogenid oder ein Alkylzinnhalogenid und ein Alkylhalogenid einwirken.

Kali-Chemie AG, Hannover:

330474 (P 53). Organosiliciumverbindungen. Man setzt Siliciumverbindungen mit an das Silicium gebundenem Fluor mit Organoaluminiumverbindungen um, wobei ein Austausch von organischen Resten der Aluminiumverbindungen gegen Fluoratome der Siliciumverbindungen stattfindet.

Parke, Davis & Co., Detroit:

330822 (53). *o*-Glycyl-serin. Man behandelt N-Carbobenzoxyserin mit einem Glycylierungsmittel und reduziert.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

331204 (P 54). *p*-Xylylendihalogenide. Man läßt auf Benzol eine Anlagerungsverbindung aus einem Zinkhalogenid, Formaldehyd und Halogenwasserstoff einwirken.

L. Givaudan & Cie. S.A., Vernier:

331205 (P 54). *cis*- und *trans*-Pseudoiron. Man erhitzt 3 Methyldehydrolinalol mit einem Überschuß an Acetessigester.

Uclaf S.A., Paris:

331208 (P 54). Peptidsynthese. Einwirkung des Hydrochlorids eines N-Benzyl- oder N,N-Dibenzyl-aminocarbonsäurechlorids auf eine Aminosäure oder ein Peptid mit geschützter Carboxylgruppe.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

331507 (P 53). Aromatische Kohlenwasserstoffe. Man leitet 2,4,4-Trimethyl-penten bei 450 bis 650 °C über Chrom-, Molybdän- oder Wolfram-Katalysatoren.

Aktiebolaget Pharmacia, Uppsala (Schweden):

331508 (P 53). γ,γ,γ-Trialkyl-buttersäurenitrile. Umsetzung von 3,3,3-Trialkyl-propylhalogeniden mit Cyaniden.

Emery Industries Inc., Cincinnati (USA):

332129 (P 53). Aliphatische Carbonsäuren. Man ozonisiert Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen und behandelt die erhaltenen Ozonide über der Spaltungstemperatur mit gasförmigem Sauerstoff.

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

332479 (P 53). 2-Amino-4-R'-6-di-R-methyl-pteridin (R = Alkoxy, Aryloxy oder Aralkoxy, R' = wie R oder Oxy); Zwischenprodukt für Vitamin B_C. Man kondensiert einen 2-Halogen-3,3-di-R-propionaldehyd mit 2,4,5-Triamino-6-R'-pyrimidin und behandelt mit einem milden Dehydrierungsmittel.

W. Hemmeler

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibalanbordeaux EL*, ein Originalprodukt der CIBA, ist in der Nuance dem bekannten Cibalanbordeaux GRL sehr ähnlich, zeichnet sich jedoch durch ein ganz hervorragendes Egalisiervermögen aus. Die Echtheiten entsprechen dem Cibalanstandard, wobei auf die besonders hohe Lichtechtheit auch hellster Färbungen hingewiesen sei, daher sowohl als Selbstfarbstoff und auch als Nuancierkomponente in Modetönen zu empfehlen. Cibalanbordeaux EL dient zum Färben von Wolle, Polyamidfaserstoffen und Naturseide, in allen Verarbeitungsstadien, sowie für den Direktdruck und für den Vigoureuxdruck.

® *Uvitex A*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein optisches Aufhellmittel, das auf Polyacrylnitril-Stapelfasern neutrale Weißeffekte von sehr guter Lichtechtheit und ausgezeichneter Waschbeständigkeit ergibt.

Chromechtbraun BR und Chromechtblau BA, zwei ausgiebige Farbstoffe, die für das Färben der Wolle in jedem Verarbeitungsstadium nach dem Nachchromierverfahren empfohlen werden. Sie weisen gute Gesamtechtheiten auf, welche den an Chromfärbungen gestellten Anforderungen gerecht werden. Beide Marken können auch auf Vorbeize, nicht aber nach dem Synchromatverfahren gefärbt werden. Sie sind gut löslich und haben daher im Vigoureuxdruck Eingang gefunden. *Chromechtbraun BR* liefert ein volles, etwas rotstichiges Braun, das besonders als Grundlage für mittlere bis dunkelste Brauntöne geeignet ist. Die Carbonisierechtheit genügt den meisten Ansprüchen. *Chromechtblau BA* gibt ein blumiges Marineblau, das unter anderem zum Färben von Beamtentüchern und Schüleruniformen verwendet wird.

® Registrierte Marke