

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. 13 · 1959

VERLAG H. R. SAUERLÄNDER & CO. AARAU

Buchdruckerei H. R. Sauerländer & Co. Aarau

Originalarbeiten / Liste des publications originales

| | Heft Fasc. | Seite Page |
|--|---------------|---------------|
| BACK G. / H. ZOLLINGER: Färbemechanismus von Säurefarbstoffen auf Polyamidfasern | 4 | 100 |
| BEER H. / K. BERNHARD: Einfluß von Bilirubin und Vitamin E auf die Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch UV-Bestrahlung | 9 | 291 |
| BENZING E.: Über α, α' -disubstituierte Azoalkane | 3 | 89 |
| BERNEIS K. / R. SIGNER: Messungen der Oberflächenspannung bei verschiedener Oberflächenbildungsgeschwindigkeit | 10 | 332 |
| BONSMAN G. F. / W. NOWACKI: Die Kristallstruktur von 2,3-Diphenylbutan (Mesoform) | 4 | 112 |
| BRAUN D. / R. C. SCHULZ: Über Harnstoff-Einschlußverbindungen von Acrylsäure- <i>n</i> -alkylestern | 5 | 165 |
| BRUNISHOLZ G. / J. P. QUINCHE: Procédé chromatographique pour la détermination des terres rares, en particulier des terres cériques | 10 | 331 |
| BUCHER H.: Der Aufschluß von Holz zu Zellstoff als topochemisches Problem | 12 | 397 |
| ČERVINKA O.: Über die asymmetrische Reduktion mittels optisch aktiver Alkoxyolithiumaluminiumhydride | 10 | 332 |
| CHAMPY C. / SIMONE HATEM: Vérification <i>in vivo</i> sur l'histamine des nerfs | 5 | 160 |
| COSSLETT V. E.: Röntgenmikroskopie, ihre Möglichkeiten und Grenzen | 3 | 73 |
| D'ALELIO G. F. / R. HÄBERLI: Zur Radiationschemie synthetischer Polymerer im festen Zustande | 10 | 309 |
| DALL'ASTA L. / ANNA MARIA SPIALINI: Nitrobenzaldoxime, Darstellung aus diazotierten aromatischen Aminen und Untersuchung ihrer Cu^{++} -Komplexe | 11 | 368 |
| FAJANS K.: Quantikel-Theorie in der chemischen Bindung | 11 | 349 |
| FEITKNECHT W. / H. R. OSWALD / H. E. FORSBERG: Über die Struktur der Hydroxichloride MeOHCl | 4 | 113 |
| FELDER E. / S. MAFFEI / S. PIETRA / D. PITRÈ: Über die katalytische Hydrierung von Pyrazincarbon säuren | 8 | 263 |
| FELDER E. / D. PITRÈ: Mentylester der Pantothen säure | 5 | 168 |
| FLATT R.: Sur la teneur en chrome des ciments | 3 | 80 |
| FLATT R.: Sur l'hydratation des cations alcalins et alcalinoterreux | 10 | 333 |
| FLATT R. / J. BONNET: Sur l'équilibre liquide-vapeur du système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$. Les trajectoires de distillation des mélanges composés d'acide phosphorique, d'acide nitrique, de nitrate de calcium et d'eau | 2 | 41 |
| GUBSER H.: Quantitative Spurenanalyse und Chromatographie | 8 | 245 |
| GUYER H.: Ein neuer Extraktionsapparat für Flüssigkeiten für die Metallanalyse | 5 | 163 |
| GUYER P. / H. R. FRIEDLI / A. GUYER: Über die Oxoreaktion mit aliphatischen Alkoholen | 10 | 331 |
| GYSEL H.: Mikroanalyse und angewandte Psychologie | 8 | 253 |
| HATEM SIMONE: Histamine et cancérisation par les substances chimiques organiques | 5 | 158 |
| HOPFF H. / J. VON DER CRONE: Untersuchungen in der Thiophenreihe | 4 | 107 |
| HOPFF H. / A. HEER: Zur Kenntnis des Triphenylbenzols und seiner Derivate (II) | 4 | 105 |
| HOPFF H. / H. R. SCHWEIZER: Studien in der Perylen- und Coronenreihe | 4 | 102 |
| HOPFF H. / P. THALMANN: Über Derivate des 2-Phenylnaphtalins | 4 | 101 |
| HUBER P.: Physikalische Grundlagen der magnetischen Kernresonanz | 1 | 1 |
| JAGGI H. / W. NOWACKI: Die Kristall- und Molekülstruktur des Lactons der β -Methyl (cis $\alpha\beta$)-Mucon säure | 4 | 109 |
| KISS J.: Beiträge zur Struktur des Kerasins und der Synthese des Dihydrokerasins | 4 | 115 |
| KISS J. / E. HARDEGGER / H. FURTER: Beiträge zur Stereochemie der Chitarsäure | 10 | 336 |
| KISS J. / F. SIROKMAN: Eine stereospezifische Synthese von erythro-2-Amino-1,3,4-trihydroxybutan | 4 | 114 |
| KOFLER M. / L. CHOPARD-DIT-JEAN / C. V. PLANTA: Die Bedeutung spektroskopischer Methoden bei der Konstitutionsaufklärung natürlicher Chinone mit isoprenoider Seitenkette | 4 | 116 |
| KOFLER M. / A. LANGEMANN / R. RÜEGG: Die Struktur eines pflanzlichen Chinons mit isoprenoider Seitenkette | 4 | 115 |

| | Heft Fasc. | Seite Page |
|--|---------------|---------------|
| KOVÁCS E. / H. GUYER: Ein Beitrag zur photometrischen Bestimmung geringer Mengen Kupfer, Wismut, Antimon und Zinn in Metallen und Legierungen mit Na-Pyrrolidindithiocarbamat . . . | 5 | 164 |
| KÜNDIG S.: Über eine neue tragbare Apparatur zur Automatisierung von Luftanalysen in Betrieben | 3 | 84 |
| LAUTSCH W. und Mitarbeiter: Peptidstruktur und ihre Bedeutung für katalytische und biochemische Vorgänge | 5 | 129 |
| LEHNER H.: Reiaheitsprüfung pharmazeutischer Rohstoffe mit Hilfe von Mikromethoden | 8 | 248 |
| LINDENMANN A.: Über Synthesen von Scopin-benzhydryläthern | 4 | 114 |
| LUKEŠ R. / J. JARÝ und J. NĚMEC: Über die Konfiguration des aus Parasorbinsäure hergestellten 4,6-Didesoxyhexonsäurelactons | 10 | 336 |
| LUKEŠ R. / ALENA ZOBÁČOVÁ: Über Nebenprodukte der Pyrrolonsynthese | 10 | 333 |
| LÜSCHER E.: Spektrographen und Monochromatoren für die Vakuumspektroskopie | 9 | 277 |
| LÜSCHER E.: Lichtdetektoren der Vakuumspektroskopie | 9 | 284 |
| LYSSY G. H. / P. F. SOMMER / W. SIMON: Korrosionsbeständiges Dreiweg-Schieberventil mit pneumatischer Betätigung | 10 | 328 |
| MEIER J.: 2-(1-Pyrrolidinyl)-methyl-testosteron | 2 | 65 |
| MERIAN E.: Die Chemie der Aminonaphthochinone | 6 | 181 |
| MINETTI MARIA / E. MORISI: Préparation et analyse des sels de la phosphoglycccyamine | 11 | 369 |
| MOHNHAUPT D.: Betriebsinhalt von Rektifiziersäulen | 2 | 47 |
| MOLNÁR I. / W. TATERKA: Über ein neues Vitamin-B ₁₂ -Analogon | 9 | 292 |
| MONNIER D.: L'analyse des traces et ses applications | 10 | 314 |
| NEUKOM H. / P. HUI: Über die Farbreaktion von Anthron mit Uronsäuren | 10 | 330 |
| NOWACKI W. / V. KUNZ: Untersuchungen an Sulfosalzen | 9 | 294 |
| PACKTER A.: A Study of the Factors that Determine the Crystal Size and Shape of Precipitates of Organic Compounds from Mixed Solvent Systems | 5 | 161 |
| PIATTI L. / A. KÜNG / S. GÜLLER: Das Abdecken von Wasseroberflächen durch Kunststoffperlen . . | 8 | 264 |
| PRIMAS H.: Anwendungen der magnetischen Kernresonanz in der Chemie | 1 | 15 |
| ROSEIRA A. N. / O. A. STAMM / A. ZENHÄUSERN / H. ZOLLINGER: Über Protolysengleichgewichte von Hydroxyazoverbindungen und eine basizitätserhöhende Wirkung von azidifizierenden Substituenten | 11 | 366 |
| ROYER R. / E. BISAGNI: Sur la pyrodécomposition des aryloxy-acétophéncnes | 10 | 335 |
| SANZ M. C.: Physiko-chemische Grundlagen und apparative Neuentwicklungen in der quantitativen Ultramikroanalyse | 6 | 192 |
| SCHÖNIGER W.: Quantitative mikroanalytische Bestimmung funktioneller Gruppen organischer Verbindungen | 7 | 220 |
| SCHUBERT J.: Einige Betrachtungen zur Chemie und Biochemie des Berylliums | 10 | 321 |
| SCHULZ R. C. / P. ELZER / W. KERN: Polyacrylsäurechlorid und seine Umsetzungen mit Aminen . . | 7 | 235 |
| SCHULZ R. C. / P. ELZER / W. KERN: Reduktion von Polyacrylsäurederivaten und die Gewinnung polymerer Allylalkohole | 7 | 237 |
| SCHWABE K.: Der pH-Wert als Aziditätsmaß | 12 | 385 |
| SEIDEL C. F. / A. STORNI: Über die flüchtigen Bestandteile des grauen Ambra (4. Mitteilung) . . . | 2 | 63 |
| SUTER R. / TH. HAEFELI: Diazofarbstoffe in der Kintotechnik | 7 | 230 |
| TAMM CH. / ALICE GUBLER: Mikrobiologische Umwandlung von herzaktiven Glykosiden und Aglykosen | 4 | 116 |
| VUILLEUMIER J.-P. / P. KÖRTGE: Zur Beteiligung der Lunge am Fettstoffwechsel | 9 | 293 |
| WAGNER H.: Quantitative organische Mikroelementaranalyse | 7 | 213 |
| WALDMANN H.: Explosionsgefährlichkeit von Tollens' Reagens | 9 | 297 |
| WALDMANN H.: Qualitative Mikroanalyse und chemische Mikroskopie | 7 | 224 |
| WEGMANN L.: Der apparative Aufbau eines Kerninduktionsspektrometers | 1 | 24 |
| WILLI A. V.: Der Einfluß von Substituenten auf die chemische Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen 1. Teil | 8 | 257 |
| 2. Teil | 9 | 285 |
| WIZINGER R. / H. REMBOLD: Über Farbstoffe aus Thiodiphenylamin und deren farbertheoretische Bedeutung | 5 | 156 |
| ZIPPERMAYR M.: Über die Vorgänge bei der Initiierung flüssiger Sprengstoffe | 2 | 56 |

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

- A**
- Allais A. B 242
 Asmus E. B 123
 Astle M. J. B 207
- B**
- Bachmann P. B 342
 Back G. 100; V 171
 Bahrdt W. B 341
 Baumann M. V 372
 Beer H. 291; V 299
 Benedetti-Pichler A. A. B 301
 Benzing E. 89; V 372
 Berneis K. 332; V 373
 Bernhard K. 291; V 172, 299
 Bersin Th. B 376
 Bisagni E. 335; V 373
 Blasius E. B 122
 Blum R. E. B 175
 Bockris J. O'M. B 377
 Boedefeld E. 129
 Bollenback G. N. B 175
 Bonnet J. 40; V 373
 Bonsma G. F. 112; V 171
 Boroschewski G. 142
 Braun D. 165
 Brezina M. B 302
 Broda E. B 122
 Bossi A. V 372
 Brötz W. B 174
 Brunisholz G. 331; V 371
 Bucher H. 397
 Buerger M. J. B 376
 Buijle R. V 373
 Bunton C. A. V 67
 Burkhard W. P. V 173
 Buser W. M 32
- C**
- Campbell D. P. B 123
 Červinka O. 332; V 373
 Chamot M. B 123
 Champy C. 160
 Charlesby H. B 206
 Chopard-dit-Jean L. 116; V 174
 Christen H. B 124
 Coates V. J. B 122
 Colonge J. B 174
 Cook J. W. B 69
 Cooper D. G. B 375
 Cosslett V. E. 73
 Crone J. von der, 107; V 171
- D**
- Dahn H. V 173
 D'Alelio G. F. 309
 Dall'Asta L. 368; V 371
 Demoll D. B 242
 Denis-Papin M. B 124
 Druoy J. V 171, 172
 Dünkelberg E. A. M 34; N 338
 Dyson G. M. B 417
- E**
- Ebnöther A. V 173
 Eckman D. P. B 123
 Eichenberger K. V 171
 Eley D. D. B 341
 Elliott J. F. B 207
 Elzer P. 235, 237
 Errera M. B 121
 Eschmann H. V 417
- F**
- Fagerson I. S. B 122
 Fajans K. 349; Corrigendum, 420
 Fallab S. V 300
 Feitknecht W. 113; V 172
 Felder E. 168, 263
 Feuchter H. B 341
 Finkelnburg W. B 69
 Fischer E. O. V 205
 Flatt R. 40, 80, 333; V 371
 Flückiger E. V 416
 Foerst W. B 242
 Forsberg H. E. 113; V 172
 Frankenburg W. G. B 341
 Franzen V. B 121
 Frauenfelder P. B 94
 Fresenius W. B 69
 Friedli H. R. 331; V 373
 Furter H. 336; V 372
- G**
- Gante J. 142
 Gartenmann E. V 172
 Gey F. V 300
 Gloor U. V 299
 Gordon L. B 376
 Gray G. W. B 340
 Greenstein J. P. B 124
 Gregorig R. B 206
 Grignard R. B 174
 Grignard V. B 174
 Grigull U. B 341
 Grimm W. 142
- H**
- Häberli R. 309
 Haddow A. B 124
 Haefeli Th. 230
 Hanisch E. L. B 374
 Happel J. B 123
 Haraldsen H. B 69
 Hardegger E. 336; V 372
 Hargitay B. V 373
 Hatem Simone, 158, 160; V 173
 Hausen J. B 35
 Heer A. 105; V 171
 Hegedüs B. V 371
 Heilbrunn L. V. B 121
 Heinicke D. 153
 Hinden R. B 35
 Hoffmann K. V 172
 Honigmann B. B 340
 Hopff H. 101, 102, 105, 107;
 V 171
 Huber G. V 172
 Huber P. 1; B 94
 Hubert A. V 373
 Hui P. 330
 Hünig S. V 204
- I**
- Imhoff K. B 301
 Iselin B. V 299
 Ivanovsky L. B 271
- J**
- Jaggi H. 109; V 171
 Jander G. B 69, 122
 Jarý J. 336; V 373
 Jaunin R. V 371
 Jeanloz Dorothee A. V 372
 Jeanloz R. W. V 372
 Jenny W. B 375
 Jöhl A. V 172
 Jones A. G. B 301
 Jucker E. V 173
 Julius H. J. 129
- K**
- Kaltofen R. B 123
 Kantorowitsch S. B. B 342
 Kappeler H. V 299
 Karnojizki V. B 377
 Kaßner B. V 170
 Kebrle J. V 172
 Kern W. 235, 237
 Kiss J. 114, 115, 336; V 174, 372
 Kofler M. 115, 116; V 174
 Köhlmoos K. V 373
 Koller P. M 91, 414
 Kolmeschate G. J. van, B 69
 Komarevsky V. I. B 341
 Körtge P. 293; V 300
 Kovács E. 164
 Kritchevsky D. B 375
 Kückler L. B 93, 301
 Kündig S. 84
 Küng A. 264
 Kunz V. 294
- L**
- Langemann A. 115; V 174
 Lauber E. V 417
 Lautsch W. 129, 142, 153
 Lawson W. D. B 340
 Lehner H. 248
 Leithe W. B 69
 Liebmann H. B 242, 271, 302
 Lindenmann A. 114; V 173
 Lüdecke C. B 271
 Lukeš R. 333, 336; V 373
 Lüscher E. 277, 284
 Lüthi Max, M 32
 Lüttringhaus A. V 67
 Lyssy G. H. 328
- M**
- Maffei S. 263
 Maier L. V 372
 Malissa H. B 301
 Manegold E. B 376
 Mare P. B. D. de la, B 377
 Mason C. W. B 123
 Mathieu J. B 242
 Medicus L. B 121
 Megson N. J. L. B 341
 Meier J. 65
 Mergenthaler E. B 94
 Merian E. 181
 Meyerhans K. V 415
 Mießner H. B 341
 Miserez A. V 416

VI

Mika J. B 176
 Minder W. B 206
 Minetti Maria, 369; V 371
 Mohler H. B 206
 Mohnhaupt D. 47
 Moll H. V 173
 Molnár I. 292; V 300
 Monnier D. 314
 Moretti A. B 35
 Morisi E. 369; V 371
 Mouron J. V 373
 Müller E. B 378; V 119
 Müller H. B 374
 Murray A. B 375

N

Némec J. 336; V 373
 Ness H.C. van, B 302
 Neukom H. 330
 Neukomm S. V 373
 Nielsen S. B 340
 Noebels H.J. B 122
 Nordmann J. B 375
 Nowacki W. 109, 112, 294; V 171

O

Oswald H.R. 113; V 172

P

Packter A. 161
 Paetzke I. 142
 Pagels I. B 123
 Paquin A.P. B 122
 Paris A. B 302
 Pasedag R. 129
 Paskell E. B 242
 Pedrazzini M.M. B 175
 Perry H.A. B 375
 Piatti L. 264
 Pierc W.C. B 374

Pietra S. 263
 Pincus G. B 377
 Pittrè D. 168, 263
 Planta C.v. 116; V 174
 Pletscher A. V 300
 Poethke W. B 121
 Pregl F. B 121
 Primas H. 15

Q

Quinche J.P. 331; V 371

R

Rauhut H. 142
 Rembold H. 156
 Rentschler H. V 416
 Ridd J.H. B 377
 Rimpler M. 142
 Rissi E. V 173
 Rittel W. V 299
 Roseira A.N. 366; V 371
 Roth H. B 121
 Royer R. 335; V 373
 Rüegg R. 115; V 174

S

Salmang H. B 123
 Salutsky M.L. B 376
 Samec M. V 171
 Sanz M.C. 192
 Sauer E. B 68
 Sawyer D.T. B 374
 Scheer R. B 341
 Scheichl L. B 176
 Schenck G.O. B 206
 Schenker K. V 172
 Schiemann G. V 241
 Schmeiser K. B 175
 Schmid H. C 117
 Schmid K. V 172
 Schmidt P. V 171
 Schneeberger H. V 416
 Schnider O. V 372
 Schön M. B 301
 Schönberg A. B 206
 Schöninger W. 220
 Schubert J. 321
 Schulz G. 129
 Schulz R.C. 165, 235, 237
 Schulze W. B 340
 Schumann K. B 123
 Schürch A. V 416
 Schwabe K. 385
 Schwarz R. B 207
 Schweizer H.R. 102; V 171
 Schwyzer R. V 299
 Seel F. B 375
 Shingte R. 142
 Shoppee C.W. B 121
 Sierp F. B 377
 Signer R. 332; B 375; V 373
 Simon H. B 340
 Simon W. 328
 Sirk H. B 208
 Sirokman F. 114; V 174
 Smith J.M. B 302
 Sommer I. 129
 Sommer P.F. 328
 Souci S.W. B 94
 Speidel C.F. 63
 Spialtini Anna Maria, 368; V 371
 Staab H.A. B 175
 Stamm O.A. 366; V 371
 Staudinger H. B 374
 Stein S. B 206
 Steiner R. V 173
 Stodola F.H. B 375
 Stoll W.G. V 172
 Storni A. 63
 Strong F.M. B 69
 Studer A. V 174
 Süeß R. V 173
 Suhrmann R. B 340
 Suter R. 230

T

Tamm Ch. 116; V 174
 Taterka W. 292; V 300
 Thalmann P. 101; V 171
 Theiler C.R. B 35

V

Vestling C.S. B 207
 Vogel A. V 173
 Vuilleumier J.-P. 293; V 172, 300

W

Wagner H. 213
 Waldmann H. 224, 297
 Wanger O. V 415
 Wawzonek S. B 302
 Weber F. B 121
 Wegmann L. 24
 Weisz P.B. B 341
 Welker H. B 301
 Wilhelm L. V 171
 Willard H.H. B 376
 Willi A.V. 257, 285
 Williams D.L. B 375
 Winnacker K. B 93, 301
 Winterstein A. V 174
 Wiß O. V 299
 Wizinger R. 156; V 171
 Wyckoff R.W.G. B 340

Z

Zeller E.A. V 173
 Zenhäusern A. 366; V 371
 Ziemann J. B 123
 Zippermayr M. 56
 Zobáčová Alena, 333; V 373
 Zollinger H. 100, 366; B 175;
 V 171, 371
 Zuber H. V 299
 Zuman P. B 302

Sachverzeichnis / Table des matières

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

Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

- A**
- Abdecken von Wasseroberflächen durch Kunststoffperlen, Das -, 264
- Abstracts, Semiconductor -, Vol. IV, B 242
- Abwässer, Beseitigung und Reinigung industrieller -, B 301
- Abwässer, Gewerbliche und industrielle -, B 377
- Abwasser-Biologie, Handbuch der Frischwasser- und -, Band II, Lfg. 1 B 271, Lfg. 2 B 302
- Abwasserbiologischer Kurs, München 1960, N 414
- Abwasserfachleute, Verband Schweizerischer -, V 205, 300
- Abwasserreinigung, Tagung über -, V 205, 300
- Achema-Tagung 1961, N 118
- Acrylsäure-*n*-alkylestern, Über Harnstoff-Einschlußverbindungen von -, 165
- Adhesive Bonding of Reinforced Plastics, B 375
- Advances in Cancer Research, Vol. V, B 124
- Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. X, B 341
- AEBI F. C 240
- AEBI H. N 203
- AEBI M. C 31
- Aglykonen, Mikrobiologische Umwandlung von herzaktiven Glykosiden und -, 116; V 174
- Akademie der medizinischen Wissenschaften, Schweizerische -, C 118
- Aktivität, Synthese und biologische - von geschützten Polypeptidsequenzen des β -melanophorenstimulierenden Hormons, V 299
- ALBERT PH. 347; M 238
- aldéhydes formique et acétique, Action des - sur les D,L- et méso-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthanes, V 371
- ALESSANDRI H. C 118
- Alkaloide, Die Konstitution der - aus dem Feuersalamander (*Salamandra maculosa* LAUR), N 370
- Alkoholen, Über die Oxoreaktion mit aliphatischen -, 331; V 373
- Alkoxyolithiumaluminiumhydride, Über die asymmetrische Reduktion mittels optisch aktiver -, 332; V 373
- Allgemeine Laboratoriumspraxis, Band 1, Teile 1 und 2 der Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), B 378
- Allgemeine und angewandte Kolloidkunde, Band 2, B 376
- Allylalkohole, Reduktion von Polyacrylsäurederivaten und die Gewinnung polymerer -, 237
- Alterung von Kunststoffen, Internationales Symposium über -, Düsseldorf 1959, N 119
- Aluminium-Industrie-AG, C 203
- Ambra, Über die flüchtigen Bestandteile des grauen -, 4. Mitteilung, 63
- American Cyanamid Company, Forschungsinstitut in Genf-Cologne, C 118
- Aminen; Nitrobenzaldoxime: Darstellung aus diazotierten aromatischen - und Untersuchung ihrer Cu^{++} -Komplexe, 368; V 371
- Aminen, Polyacrylsäurechlorid und seine Umsetzungen mit -, 235
- 3-Amino-3-D-idose et 3-Amino-3-D-gulose, V 372
- erythro-2-Amino-1,3,4-trihydroxybutan, Eine stereospezifische Synthese von -, 114; V 174
- Aminonaphtochinone, Die Chemie der -, 181; C 118
- Amino-pyrazolo-pyrimidine als Struktur-analoge der Purine, V 171
- Aminoxydasen, Über den Wirkungsmechanismus von Iproniazid und verwandten Hydrazinderivaten auf -, V 173
- 1-Aminozucker und ihre Derivate, Über -, V 172
- AMMANN H. N 338
- analyse des traces, L' - et ses applications, 314
- Analyse, Die chemische -, Band 10, B 122
- analyse organique qualitative, Introduction à l' -, B 374
- Analyse, Physiko-chemische Grundlagen und apparative Neuentwicklungen in der quantitativen Ultramikro-, 192
- analyse, Préparation et - des sels de la phosphoglycoeyamine, 369; V 371
- Analysis, Quantitative -, B 374
- Analytical Chemistry, B 301
- analytischen Chemie, Handbuch der -, B 69
- analytische Meßmethoden, Spektropolarimetrie und -fluorimetrie als -, N 169
- analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für -, V 415
- angewandte Kolloidkunde, Allgemeine und -, Band 2, B 376
- angewandte Psychologie, Mikroanalyse und -, 253
- ANKLI P. C 31
- Annalen, Was nicht in den - steht, B 35
- Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1957, Vol. LIV, B 302
- anorganischen Chemie, Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen -, unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher, B 122
- Anorganische qualitative Mikroanalyse, B 301
- Anorganische Technologie, Band 2 der Chemischen Technologie, B 301
- Anpassung der Arbeit an den Menschen, Vortragstagung in der ETH, N 338
- Anthron, Über die Farbreaktion von - mit Uronsäuren, 330
- Antimon und Zinn; Ein Beitrag zur photometrischen Bestimmung geringer Mengen Kupfer, Wismut, - in Metallen und Legierungen mit Na-Pyrrolidindithiocarbamat, 164
- Anwendungen der magnetischen Kernresonanz in der Chemie, 15
- Apparate und Maschinen für die chemische Industrie, Die Festigkeit der -, B 342
- apparative Aufbau eines Kerninduktions-spektrometers, Der -, 24
- apparative Neuentwicklungen in der quantitativen Ultramikroanalyse, Physikochemische Grundlagen und -, 192
- Apparatur zur Automatisierung von Luftanalysen in Betrieben, Über eine neue tragbare -, 84
- Applied Chemistry, Reports on the Progress of -, Vol. XLII, B 174
- Arbeitsplatzgestaltung, N 338
- Argininhydrazides, Über die Synthese des -, V 371
- Argonne National Laboratory, Lemont (USA), 321
- Aromatic Fluorine Compounds, Recent Advances in the Chemistry of -, N 371
- Aromatic Substitution-Nitration and Halogenation, B 377
- aromatische Systeme, Komplexe - mit Metallen, N 66; V 205
- aromatischer Verbindungen, Der Einfluß von Substituenten auf die chemische Reaktionsfähigkeit -, 257; 285
- Aroxyle, Über Sauerstoffradikale (-), N 119
- arts chimiques, Conférence internationale des -, Paris 1959, N 90
- aryloxyacétophénones, Sur la pyrodécomposition des -, 335; V 373
- Arzneimittel, Patente 36, 271
- Arzneistoffe, Internationale abgekürzte Sachbezeichnungen für -, Wirtschaft 303

VIII

- asymmetrische Reduktion, Über die – mittels optisch aktiver Alkoxyolithiumaluminiumhydride, 332; V 373
- «Atom für den Frieden»-Preis, C 31
- Atombau und chemische Bindung, B 375
- Atomenergie, Ausstellung für Ingenieurwesen, Marine, Schweißtechnik und –, London 1959, N 32
- Atomenergie, Eidgenössische Kommission für –, C 66
- Atomenergie, Europäische Konferenz über industrielle Perspektiven der –, N 66
- Atom-Energie-Organisation, Internationale –, C 414
- Atomfragen, Neuer Delegierter des Bundesrates für –, C 66
- Atomphysik, Einführung in die –, B 69
- Ausstellung für Ingenieurwesen, Marine, Schweißtechnik und Atomenergie, London 1959, N 32
- Austausch USA-Schweiz, Stiftung für wissenschaftlichen –, C 90
- Automatic Process Controll, B 123
- Automatik, Fachtagung über – (ILMAC), 345; M 91, 92, 238, 414; N 66, 338; V 417
- Automatik, Schweizerische Gesellschaft für –, 345; M 91, 92, 238, 414; N 66, 338; V 417
- Automatisierung von Luftanalysen in Betrieben, Über eine neue tragbare Apparat zur –, 84
- 2,4-Azetidindionen; Synthese, physikalische und chemische Eigenschaften einer Reihe von neuen, am N-Atom unsubstituierten –, V 372
- Azetidin-2,4-dionen, Über Synthesen von neuartigen –, V 173
- azidifizierenden Substituenten, Über Protolysengleichgewichte von Hydroxyazoverbindungen und eine basizitätserhöhende Wirkung von –, 366; V 371
- Azidität, Ionenaustausch und Oxoniumverbindungen wäßriger Magnesiumchlorid- und Magnesiumbromidlösungen, V 171
- Aziditätsmaß, Der pH-Wert als –, 385; N 66
- Azoalkane, Darstellung und Reaktionen neuer α, α' -disubstituierter –, V 372
- Azoalkane, Über α, α' -disubstituierte –, 89
- Azofarbstoffe, Chemie der –, B 175
- Azofarbstoffen, Neue Wege zu heterozyklischen –, N 32; V 204
- B**
- Bakteriochemie, B 340
- BALZAN EUGENIO, C 298
- Balzan-Preis, Ergänzung zur Nobel-Stiftung, C 298
- Bankwesens, Die elektronische Datenverarbeitung im Dienste des –, ILMAC 348; M 239
- BARFUSS F. M 91, 414
- BARTON D. H. R., V 171
- basizitätserhöhende Wirkung von azidifizierenden Substituenten, Über Protolysengleichgewichte von Hydroxyazoverbindungen und eine –, 366; V 371
- Basler Chemische Gesellschaft, N 32, 66, 118, 169, 203, 338, 371, 414; V 67, 92, 119, 204, 205
- Basler Naturforschende Gesellschaft, V 92
- BATES R. G. 347; M 238
- Bauchemie, Eine Schule für –, C 66
- BAUMGARTNER E. V 417
- Baumwolle und Nylon, Die Prüfung von Kunstharzausrüstungen von –, M 170
- BECHTIGER K. 348
- Belebungsbecken, Tropfkörper und –, Band 5 der Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, B 271
- Benzo(a)chinolizine, Zum Hofmannschen Abbau substituierter –, V 372
- BER (Berliner Reaktor), Chemische Forschungsarbeiten mit dem –, N 371
- BERCHTOLD M. C 269
- BERNAUER K. C 118
- Berner Chemische Gesellschaft, N 32, 66, 169, 203, 371, 414
- Berylliums, Einige Betrachtungen zur Chemie und Biochemie des –, 321
- Beseitigung und Reinigung industrieller Abwässer, B 301
- Betriebsinhalt von Rektifiziersäulen, 47
- Bibliography of Papers, published by L. Zechmeister and Co-authors in the Fields of Chemistry and Biochemistry 1913 to 1958, B 207
- BIGA, Arbeitsärztlicher Dienst, 84
- Bildausgleich, Über elektronisch gesteuerten –, N 66
- Bilirubin und Vitamin E, Einfluß von – auf die Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch UV-Bestrahlung, 291; V 299
- BILLETER E. P. 348; M 239
- Bindung, Atombau und chemische –, B 375
- Bindung, Quantikel-Theorie der chemischen –, 349; Corrigendum, 420
- Biochemical Preparations, Vol. 6, B 207
- Biochemie des Berylliums, Einige Betrachtungen zur Chemie und –, 321
- Biochemie der Hormone, B 376
- Biochemie der Insektenwelt, Aus der –, V 92
- Biochemie, Radioaktive Isotope in der –, B 122
- Biochemie, Schweizerische Gesellschaft für –, V 299
- Biochemische Vereinigung, Berner –, N 169, 203
- biochemische Vorgänge, Peptidstrukturen und ihre Bedeutung für katalytische und –, 129; N 66
- Biochemistry and Pharmacy; Polarography in Medicine, –, B 302
- biochimiques, Aspects –, B 121
- Biologie und Ernährung, Fünfter Internationaler Kongreß für –, Konstanz 1959, C 370
- biologischer Vorgänge, Analyse technischer und – durch Photographie und Kinematographie unter besonderer Berücksichtigung photographischer Fragen, N 371
- Biosynthese, Über die Beeinflussung der Ubichinon- – durch Vitamin-A-Mangel, V 299
- Biosynthesis of Porphyrin, The –, V 299
- BLASER J.-P. C 240
- Blitzlicht, Analyse schneller photochemischer Reaktionen einschließlich der Photosynthese bei Anregung mit –, N 371
- BOCKRIS J. O. M. N 299
- BÖHI J. C 31
- Bonding, Adhesive – of Reinforced Plastics, B 375
- BONNARD D. C 413
- ROSCHE J. 348; M 239
- BOURQUIN J.-P. C 31
- BOVERI W. C 269
- Bracco Industria Chimica, Milano, 168, 263
- Brandlehre und chemischer Brandschutz, B 176
- BRILL F. N 371
- BRINER E. C 65
- Brown, Boveri & Cie. AG, Baden, C 413
- BRUNISHOLZ G. C 337
- Bücherbesprechungen, B 35, 68, 93, 121, 174, 206, 242, 271, 301, 339, 374, 417
- Bücher, Weitere eingegangene –, B 35, 69, 94, 124, 176, 208, 243, 271, 302, 342, 378, 418
- Bücherrezensenten:
- ACKERMANN H. 175
- AEBI H. 121, 124, 207, 376, 377
- AEGLER H. U. 208
- AMMANN H. 68, 242, 376
- BAUMGARTNER W. 340
- BERNAUER K. 378
- BIELER A. 93, 123, 124, 174, 206, 207, 301, 302, 341, 342, 417
- BLUM A. V. 207
- BORTH R. 377
- BRITT F. 207
- BÜRGI K. 176
- BUSER W. 35, 69
- BUSSMANN GERTRUD, 121, 207
- CHARDONNENS H. 242
- DAHN H. 122, 340
- DREIDING A. S. 378
- ESCHMANN H. 94
- EUGSTER C. H. 340
- FEITKNECHT J. 94
- GERBER W. 374
- GROB E. C. 69, 375
- HALLAUER C. 340
- HEUSSER H. 175
- HOPFF H. 122, 341, 375

- HUBER G. 175
 HUBER K. 68, 122, 123, 377
 KOLLER P. 271
 LÜSCHER E. 175
 MINDER W. 123
 MISEREZ A. 206
 MÜLLER A. 242, 301
 NOWACKI W. 340, 376
 PORTWICH F. 124
 PROFOS P. 176, 301
 REY E. 340, 341, 374, 375
 SCHMIDT E. 302
 SCHUMACHER E. 122
 SCHÜRCH A. 35
 STAMM O. A. 69
 TAMM CH. 121
 URECH P. 176, 301
 WILLI A. V. 341
 ZEHENDER F. 242, 271, 301, 302, 377
 ZOLLINGER H. 121, 175, 206, 375, 377
- BÜCHI J. C 370; N 371
 BÜHLER P. M 92
 BUKOWIECKI A. C 31
 BURCKHARDT J. C 66
 BURGERMEISTER E. 348; M 239
 BURRI W. M 91, 414
 BUSER W. 346, 348; M 92; N 339
 BUTENANDT A. V 92
- C**
- ⁴⁷Ca, Herstellung von -, C 298
 Ca⁺⁺-H⁺-NO₃⁻-PO₄⁻⁻⁻-H₂O, Sur l'équilibre-vapeur du système quaternaire -. Les trajectoires de distillation des mélanges composés d'acide phosphorique, d'acide nitrique, de nitrate de calcium et d'eau, 41
 Cahiers de synthèse organique, vol. V, cahiers 12 et 13, B 242
 Cancer Research, Advances in -, Vol. V, B 124
 cancérisation par les substances chimiques organiques, Histamine et -, 158
 Carotinoid-Chemie, Neuere Ergebnisse aus der -, N 371
 Carotinoidverbindungen, Protonenresonanzspektren von Vitamin-A- und -, V 372
 CASTAN P. M 91, 414
 Catalysis, Advances in - and Related Subjects, Vol. X, B 341
 cations alcalins et alcalinoterreux, Sur l'hydratation des -, 333; V 371
 Cellulosefabrik Attisholz AG, 397
 Centre National de Recherche Scientifique, Paris, 158, 160
 chaleur, Transmission de -, B 342
 CHAMBERLAIN O. C 413
 CHARDONNENS H. M 92; V 416
 Chelsea College of Science and Technology, London, 161
 Chemical Engineering Thermodynamics, Introduction to -, B 302
 Chemical Literature, A Short Guide to -, B 417
 Chemical Microscopy, Handbook of -, Vol. I, B 123
 Chemical Process Economics, B 123
 Chemical Transformations by Microorganisms, B 375
 Chemie der Aminonaphtochinone, Die -, 181; N 118
 Chemie der Azofarbstoffe, B 175
 Chemie; XVI. Internationaler Kongreß für reine und angewandte -, Paris 1957, Hauptvorträge, B 35
 - XVII. Internationaler Kongreß für reine und angewandte -, München 1959, N 118
 Chemie, Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte -, V 415
 Chemie, Tabellenbuch -, B 123
 Chemie und Biochemie des Berylliums, Einige Betrachtungen zur -, 321
 Chemie und Fabrikation der tierischen Leime und der Gelatine, B 68
 Chemie und Mineralogie, Beziehungen zwischen -, N 32
 Chemie-Dissertationen 1958, 267
 Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation für -, Jahresbericht 1957, N 90
 Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation für -, 22. Veranstaltung; ILMAC, Basel 1959, M 414
 Chemiestudierender der ETH, Vereinigung Ehemaliger -, V 241, 417
 Chemiker, Der -, B 375
 Chemiker schweizerischer Techniken, Vereinigung diplomierter -, V 242
 Chemiker-Anekdoten, B 35
 Chemiker-Coloristen, Internationaler Verein der -, C 32
 Chemiker-Verband, siehe Schweizerischer Chemiker-Verband
 chemische Bindung, Atombau und -, B 375
 chemischen Bindung, Quantikel-Theorie der -, 349; Corrigendum, 420
 chemischer Brandschutz, Brandlehre und -, B 176
 Chemische Gesellschaft, Schweizerische -, N 270; V 170, 371
 Chemische Gesellschaft Zürich, N 66, 169, 203, 338, 371; V 241
 chemische Industrie, Die Festigkeit der Apparate und Maschinen für die -, B 342
 chemischen Industrie, Die Prüfung der Lage in der - bei den Mitgliedstaaten der OECE durch Arbeitsgruppen der Kommission für chemische Produkte, Wirtschaft 342
 chemische Industrie, Schweizerische -, Wirtschaft 35, 70, 94, 124, 176, 208, 243, 270, 303, 343, 379, 418
 Chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für -, C 169; Wirtschaft 35, 70, 94, 124, 176, 208, 243, 270, 303, 342, 379, 418
 chemische Mikroskopie, Qualitative Mikroanalyse und -, 224
 Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen, B 206
 chemischen Reaktionstechnik, Grundriß der -, B 174
 chemischen Technik, Grundlagen der -, Band 4, B 206
 Chemische Technologie, Band 1: Anorganische Technologie I, B 93; Band 2: Anorganische Technologie II, B 301
 chemischen Verfahrensindustrie, Gesichtspunkte zur Anwendung der Automatisierung in der -, ILMAC 348
 Chemistry, Annual Reports on the Progress of - for 1957, Vol. LIV, B 302
 Chemistry of the Steroids, B 121
 Chemistry, Qualitative Testing and Inorganic -, B 375
 CHERBULIEZ E. V 170
 Chimia, 348; M 33, 91; N 338
 Chimie minérale, Patente 127, 381
 Chimie Organique, Précis de -, B 174
 Chimie, Résumés de -, Sciences expérimentales, B 124
 Chinone, Die Bedeutung spektroskopischer Methoden bei der Konstitutionsaufklärung natürlicher - mit isoprenoider Seitenkette, 116; V 174
 Chinons, Die Struktur eines pflanzlichen - mit isoprenoider Seitenkette, 115; V 174
 Chitarsäure, Beiträge zur Stereochemie der -, 336; V 372
 Cholesterol, B 375
 Chromatographie, Quantitative Spurenanalyse und -, 245
 Chromatographie, Über den Einsatz der Gas- im organisch-chemischen Laboratorium, ILMAC 347; M 238
 chromatographiques et colorimétriques, Méthodes - pour l'identification et le dosage des quinones naturelles à chaîne latérale isoprénique, V 174
 chromatographique, Procédé - pour la détermination des terres rares, en particulier des terres cériques, 331; V 371
 Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher, B 122
 Chromatographische Trennung von Oligonukleotiden, V 299
 Chromatography, Gas -, B 122
 chrome, Sur la teneur en - des ciments, 80
 Chronik, C 31, 65, 90, 117, 169, 203, 239, 269, 298, 337, 370, 412
 Ciamician-Medaille, C 370
 CIBA AG, Basel, 245, 253; C 118, 169, 413, 414; Mitteilungen 98, 212, 308, 344; V 299
 CIBA als Aktiengesellschaft, Zum 75jährigen Bestehen der -, 99
 ciments, Sur la teneur en chrome des -, 80
 Cinétechnik AG, Zürich, 230

- Cinétique, Comité International de Thermodynamique et de - Electrochimiques, Wien 1959, N 169
- GLUSIUS K. N 338; V 171
- COLLART P. C 240
- Collegium Generale, C 413
- VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Luzern 1959, N 90
- Veröffentlichung der Haupt- und Kurzvorträge, N 338
- Color Photofinishing, N 414
- colorimétriques. Méthodes chromatographiques et - pour l'identification et le dosage des quinones naturelles à chaîne latérale isoprénique, V 174
- Coloristen-Vereine, C 32
- Columbia University, New York, V 299
- Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques, Wien 1959, N 169
- Conférence internationale des arts chimiques, Paris 1959, N 90
- Contraves AG, Zürich-Seebach, V 242
- Coronenreihe, Studien in der Perylen- und -, 102; V 171
- Corrigendum, 420
- Corrosion, Transmission de chaleur, Pompes à vide, B 342
- COULON PH. DE, N 338
- CRASEMANN E. C 203
- CRUSE K. 347; M 238
- Crystals, Preparation of Single -, B 340
- Crystal Size and Shape of Precipitates, A Study of the Factors that Determine the - of Organic Compounds from Mixed Solvent Systems, 161
- Crystal Structures, Suppl. IV, B 340
- Crystal-Structure Investigation, Vector Space and Its Application in -, B 376
- Cu⁺⁺-Komplexe; Nitrobenzaloxime: Darstellung aus diazotierten aromatischen Aminen und Untersuchung ihrer -, 368; V 371
- cyclisation des diesters glutamiques, Le mécanisme de la -, V 373
- D**
- Dampfdrucke, Die - im System ¹⁴NO/¹⁵NO zwischen Schmelz- und Siedepunkt, V 171
- Datenverarbeitung in der Wirtschaft, Die -, ILMAC 348; M 239
- Dätwyler AG, Schweizerische Draht-, Kabel- und Gummiwerke, Altdorf, N 414
- DAVID R. N 66
- Dechema, Jahrestagung 1959 der -, N 169
- Tätigkeitsberichte 1958, N 240
- Dechema-Erfahrungsaustausch, N 91
- DEMOLL R. N 414
- Derivate des 2-Phenylnaphtalins, Über -, 101; V 171
- Destillation, Die Bedeutung des Rücklaufverhältnisses bei der -, ILMAC 347; M 238
- détermination des terres rares; Procédé chromatographique pour la -, en particulier des terres cériques, 331; V 371
- Diazofarbstoffe in der Kinotechnik, 230
- 4,6-Didesoxyhexonsäurelactons, Über die Konfiguration des aus Parasorbinsäure hergestellten -, 336; V 373
- diesters glutamiques, Le mécanisme de la cyclisation des -, V 373
- DIETRICH W. C 338
- Dipeptides Hypoglycin B, Konstitution und Synthese des -, V 172
- 2,3-Diphenylbutan, Die Kristallstruktur von - (Mesoform), 112; V 171
- diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken, Vereinigung -, V 242
- Dissertationen 1958, Chemie-, 267
- DOETSCH R. C 32
- Dosimetrie, B 206
- Dreiweg-Schieberventil mit pneumatischer Betätigung, Korrosionsbeständiges -, 328
- DROEVEN F. 348; M 239
- DRUEY J. C 118
- Du Pont de Nemours, Genf, C 90
- DURRER R. C 203
- Dynamics, Process -, B 123
- E**
- EBERT A. N 338
- Economics and Automation in the Chemical Industry, ILMAC 348; M 239
- Economics, Chemical Process -, B 123
- EDINGER W. M 92
- Effects, Steric - in Conjugated Systems, B 340
- Effekt, Der lichtelektrische - und seine Anwendungen, B 340
- Effets biologiques des radiations. Aspects biochimiques. Protoplasmalogia, Band X, Beitrag 3, B 121
- EGGERT J. N 32, 338
- Ehemaliger Chemiestudierender der ETH, Vereinigung -, V 241, 417
- EHRENSVÄRD G. N 414
- EICHELBERG G. C 66
- Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), C 337
- Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt St. Gallen; Aufgabenbereich, Organisation und Tätigkeit der Hauptabteilung der -, M 170
- Eidgenössische Pharmakopöe-Kommission, C 118
- Eidgenössische Technische Hochschule, 15, 63, 65, 101, 102, 105, 107, 268, 328, 330, 331, 336; C 31, 65, 90, 99, 118, 203, 239, 240, 268, 299, 337, 370, 413; N 32, 66, 169, 338, 371, 414; V 120, 241, 417
- Abteilung für Chemie der ETH im Studienjahr 1957/58, Die -, V 120
- Dissertationen 1958, 268
- Photographisches Kolloquium, N 32, 66, 169, 338, 371, 414
- Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender der ETH, V 241, 417
- Eidophor-Verfahrens, Physikalische Grundlagen und gegenwärtiger Stand des -, N 204
- Einführung in die Atomphysik, B 69
- Einführung in die Physik, Band 2, B 94
- Einführung in die theoretische organische Chemie, B 175
- Einführung in die Vektorrechnung für Naturwissenschaftler und Chemiker, B 208
- Einführung in die Verarbeitung von PVC, B 35
- Einschlußsysteme, Oberflächenstruktur und -, 142
- Albert-Einstein-Medaille, C 118
- Einzel- und Kleinserienfabrikation, Möglichkeiten der Automation in der -, ILMAC 348; M 239
- Electro-Analytical Techniques, Recent Developments in Polygraphy and Related -, ILMAC 347; M 238
- Electrochemical Thermodynamics and Kinetics; International Committee of -, Proceedings of the Eighth Meeting, Madrid 1956, B 122
- Electrochemistry, Modern Aspects of -, Vol. 2, B 377
- Electrochimica Acta, N 299
- Electrometric pH-Determination, ILMAC 347; M 238
- Elektrische Methoden, ILMAC 347, M 238
- Elektrometallurgie, Patente 97, 343
- Elektronenmikroskopie, Neuere Verfahren und Anwendungen in der -, N 32
- elektronischen Datenverarbeitungsgerätes, Der Einsatz eines - in der chemischen Industrie, ILMAC 348; M 239
- elektronisch gesteuerten Bildausgleich, Über -, N 66
- Elektron-Spin-Resonanz, Chemische Anwendungen der -, ILMAC 347; M 238
- Elektrophorese, Stofftrennung durch Ionenwanderung und -, ILMAC 347; M 238
- Elektrowärme, Jahrbuch der - 1957, B 374
- Elemente der vierten Hauptgruppe, II (Germanium, Zinn), Band IV a β des 2. Teils des Handbuchs der analytischen Chemie, B 69
- Elemente der fünften Hauptgruppe (Stickstoff), Band V a β des 3. Teils des Handbuchs der analytischen Chemie, B 69
- Elemente der fünften Nebengruppe: Vanadin, Niob und Tantal, Band Vb des Handbuchs der analytischen Chemie, B 69
- EMPA-C; Aktuelle Prüfprobleme der -, Sommertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, St. Gallen 1959, M 170; V 241

- Emulsionen, Substruktur der Silberbromidkörper und Empfindlichkeit photographischer -, N 204
- Enamines, Recent Development in the Syntheses via -, N 169
- Encyklopädie, Ullmanns - der technischen Chemie, 10. Band: Kohlenwasserstoffe bis Kunstseide, B 242
- Energie, Die Veränderung der Stärke unter dem Einfluß strahlender -, V 171
- Energie Nucléaire S. A. C 413
- Energiekontrolle, Die Technik der automatischen -, ILMAC 348; M 239
- ENGELER A. M 170; V 241
- Engineering, Introduction to Chemical - Thermodynamics, B 302
- Entwässerung, Taschenbuch der Stadt-, B 301
- Epoxydverbindungen und Epoxydharze, B 122
- Erdölindustrie, Wirtschaftliche Aspekte der Automatisierung in der -, ILMAC 348; M 239
- Erdölkongreß; V. Welt-, New York 1959, N 66
- ERNST W. C 32
- ESCHENMOSER A. N 371
- Eurochemie, C 414
- Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Jahresbericht 1957, N 90
- Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, 22. Veranstaltung: ILMAC, Basel 1959, M 414
- Europäische Konferenz über industrielle Perspektiven der Atomenergie, N 66
- Explosionsgefährlichkeit von Tollens' Reagens, 297
- extraction du tabac, L' - par quelques solvants organiques et ses conséquences sur la composition chimique de la fumée, V 373
- Extraktionsapparat für Flüssigkeiten für die Metallanalyse, Ein neuer -, 163
- F**
- Fabrikation der tierischen Leime und der Gelatine, Chemie und -, B 68
- Färbemechanismus von Säurefarbstoffen auf Polyamidfasern, 2. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen, 100; V 171
- Farb-Groß-Kopie, Probleme der automatischen -, N 32
- Farbreaktion von Anthron mit Uronsäuren, Über die -, 330
- Farbstoffe, Patente 177; 382
- Farbstoffe aus Thiodiphenylamin, Über - und deren farbentheoretische Bedeutung, 156; V 171
- Farbstoffe und Musterkarten, Neue -, 98, 212, 308, 344
- FARINE J. C 240
- FEIGL F. V 170
- FEITKNECHT W. 385, 397; C 412; N 371
- Fermentdiagnostik, Prinzipien und Möglichkeiten der -, N 203
- Neue Aspekte in der -, N 203
- Fermi-Preis, C 66
- FERRERO A. M 91, 92, 414
- Festigkeit der Apparate und Maschinen für die chemische Industrie, Die -, B 342
- Fettsäuren, Einfluß von Bilirubin und Vitamin E auf die Oxydation ungesättigter - durch UV-Bestrahlung, 291; V 299
- Fettstoffwechsel, Beteiligung der Lunge am -, 293; V 300
- FIERZ M. C 269
- FINK P. M 170; V 241
- FISCHER A. V 171
- FISCHER E. O. N 66
- Georg Fischer AG, Schaffhausen, 163, 164
- fission, Préparation et utilisation des produits de -, ILMAC 347; M 238
- Flotation, Über die Selektivität in der -, V 373
- FLÜCKIGER F. V 300
- Fluorine Compounds, Recent Advances in the Chemistry of Aromatic -, N 371
- Flüssigkeiten, Ein neuer Extraktionsapparat für - für die Metallanalyse, 163
- Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische -, Jahresbericht 1957, N 90
- Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische -, 22. Veranstaltung: ILMAC, Basel 1959, M 414
- Forschung, Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen -, C 240, 298
- Fortschritte der physikalischen Chemie, Nr. 4, B 340
- Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 3: 1956/57, B 341
- Fragmentierungsreaktionen in der organischen Chemie, N 203
- Fremdstoffe in Lebensmitteln, mit besonderer Berücksichtigung der Konservierung, in tabellenförmiger Anordnung, B 94
- FREY K. M 92
- FREY-WYSSLING A. C 269, 413
- Frischwasser- und Abwasser-Biologie, Handbuch der -, Band II, Lfg. 1 B 271, Lfg. 2 B 302
- FROESCH E. R. N 203
- fumée, L'extraction du tabac par quelques solvants organiques et ses conséquences sur la composition chimique de la -, V 373
- Futter landwirtschaftlicher Nutztiere, Über die Verwendung von Reserpin als Zusatz zum -, V 416
- G**
- GANZONI E. C 414; Wirtschaft 419
- Gaschromatographie, Über die -, N 66
- Gas-Chromatographie, Über den Einsatz der - im organisch-chemischen Laboratorium, ILMAC 347; M 238
- Gas Chromatography, B 122
- J. R. Geigy AG, Basel, 213; C 337, 414; N 338
- Geigy Chemical Corporation, C 414
- Gelatine, Chemie und Fabrikation der tierischen Leime und der -, B 68
- Génie chimique, Notions pratiques de -, B 342
- Geochemisches Symposium, Göttingen 1959, N 204
- Geräte und Systeme zur Prozeßregulierung, Moderne -, ILMAC 348; M 239
- Gerbereichemikerverände, VI. Kongreß der Internationalen Union der -, München 1959, N 240
- GERECKE ED. 348; M 239
- Germanium, Zinn: Elemente der vierten Hauptgruppe, II (-). Band IV a β des 2. Teils des Handbuchs der analytischen Chemie, B 69
- Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Schweizerische -, V 415
- Gesellschaft für Automatik, Schweizerische -, 345; M 91, 92, 238, 414; N 66, 338; V 417
- Gesellschaft für Biochemie, Schweizerische -, V 299
- Gesellschaft für Chemische Industrie, Schweizerische -, C 169; Wirtschaft 35, 70, 94, 124, 176, 208, 243, 270, 303; 342, 379, 418
- Gewebe, Über die Bedeutung der Monoaminoxidase-Aktivität für die Monoaminkonzentration tierischer -, V 300
- Gewerbliche und industrielle Abwässer, B 377
- GIOVANOLI F. C 240
- Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen, B 340
- Glucosebestimmung, Methodik und Klinik der enzymatischen -, N 203
- Glucoside, Methyl -, B 175
- glutamiques, Le mécanisme de la cyclisation des diesters -, V 373
- Glykosiden und Aglykonen, Mikrobiologische Umwandlung von herzaktiven -, 116; V 174
- GNEHM R. C 337
- GRANDJEAN E. N 338
- GROB C. C 413
- GROB C. A. N 203
- Grundlagen der chemischen Technik, Band 4, B 206
- Grundriß der chemischen Reaktionstechnik, B 174
- Guide to Chemical Literature, A Short -, B 417
- GUNST R. M 92
- GÜNTARD HANS H. C 66
- GUYER A. M 91, 414; V 170
- GUYER H. M 92
- GYGAX H.-R. C 31

XII

H

- HAERRY P. V 241
 HAFFTER M. 348; M 239
 HAHN O. C 90
 Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin, C 118
 HAHNLOSER H.R. C 240
 Halbleiter und Phosphore, B 301
 Halogenation, Aromatic Substitution-Nitration and -, B 377
 Handbook of Chemical Microscopy, Vol. I, B 123
 Handbuch der analytischen Chemie, B 69
 Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie, Band II, Lfg. 1 B 271, Lfg. 2 B 302
 Handbuch der Papierchromatographie, Band I, B 207
 Handel mit pharmazeutischen Produkten, Wirtschaft 419
 Handel, Mitteilungen aus Industrie und -, 40, 98, 128, 212, 244, 307, 344
 Hannover-Messe, Die -, das Schaufenster Europas, Mitteilungen 128
 Harnstoff-Einschlußverbindungen, Über - von Acrylsäure-*n*-alkylestern, 165
 Harvey Lectures, The -, Series LIII (1957 and 1958), B 376
 HAUSER K. 347
 HEILBRON I. C 338
 Heilmittel, Interkantonale Kontrollstelle für -, C 240
 HELD F. N 414
 HELFERICH B. C 413
 Helvetica Chimica Acta, V 170
 herzkativen Glykosiden und Aglykonen, Mikrobiologische Umwandlung von -, 116; V 174
 HERZOG R. N 414
 HESS W. N 169, 203
 HEVESY G. DE, C 31
 HEYROVSKI J. C 413
 HINSHELWOOD C.N. V 170
 histamine des nerfs, Vérification *in vivo* sur l'-, 160
 Histamine et cancérisation par les substances chimiques organiques, 158
 histamine-argent (Ag⁺), histamine-thallium (Tl⁺), histamine-mercure (Hg⁺⁺), Etude des systèmes -, V 173
 HOAR T.P. N 299
 Hochfrequenztitration, Wechselstrommethoden in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der -, ILMAC 347; M 238
 F.Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, 115, 116, 224, 297; V 299, 300
 Hofmann A. C 31
 Hofmannschen Abbau substituierter Benzo (a) chinolizine, Zum -, V 372
 HÖGGER D. 84; N 204
 HOLINGER E. V 300
 Holz, Der Aufschluß von als topochemische Reaktion, 397
 Holzschutzmitteln, Die biologische Prüfung von -, M 170
 Homogeneous Solutions, Precipitation from -, B 376
 HOPF, C 298
 HOPFF H. V 415
 Hormone, Biochemie der -, B 376
 Hormone Research, Recent Progress in -, Vol. 15, B 377
 Hormons, Synthese und biologische Aktivität von geschützten Polypeptidsequenzen des β -melanophorenstimulierenden -, V 299
 HORNSTEIN X. VON, C 269
 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (-), Band 11, 1. und 2. Teil, B 339; Band 1, Teile 1 und 2, B 378
 HUBER K. 347; M 238; N 299
 HUBER P. C 31
 HÜGLI F. C 32
 HUMMERSTON H. 348; M 239
 HÜNIG S. N 32
 Hybridenwein, Nachweis von - in Wein aus Vinifera-Reben, V 416
 hydratation des cations alcalins et alcalino-terreux, Sur l'-, 333; V 371
 Hydrazinderivaten, Über den Wirkungsmechanismus von Iproniazid und verwandten - auf Aminoxydase, V 173
 Hydride, Über die asymmetrische Reduktion mittels optisch aktiver Alkoxyolithium-aluminium-, 332; V 373
 Hydridierung von Pyrazincarbonensäuren, Über die katalytische -, 263
 Hydrocarbons, Transition-Metal Complexes of Unsaturated -, N 66
 Hydroxidchloride MeOHCl, Über die Struktur der -, 113; V 172
 Hydroxyazoverbindungen, Über Protolysengleichgewichte von - und eine basizitätserhöhende Wirkung von azidifizierenden Substituenten, 366; V 371
 Hypoglycin B, Konstitution und Synthese des Dipeptides -, V 172
- ### I
- IBL N. 347; N 299
 ILMAC 1959, 345; M 91, 92, 238, 414; N 66, 338; V 417
 Immunopolysaccharides, N 371
 Industrial and Engineering Chemistry International, N 240
 Industrie, Die Festigkeit der Apparate und Maschinen für die chemische -, B 342
 Industrie, Die Prüfung der Lage in der chemischen - bei den Mitgliedstaaten der OECE durch Arbeitsgruppen der Kommission für chemische Produkte, Wirtschaft 342
 Industrie chimique en Europe, L'-, B 342
 Industrie Chimique, Les Procédés de Rectification dans l'-, B 302
 Industrie, Schweizerische chemische -, Wirtschaft 35, 70, 94, 124, 176, 208, 243, 270, 303, 343, 379, 418
 Industrie, Schweizerische Gesellschaft für Chemische -, C 169; Wirtschaft 35, 70, 94, 124, 176, 208, 243, 270, 303, 342, 379, 418
 Industrie und Handel, Mitteilungen aus -, 40, 98, 128, 212, 244, 307, 344
 industrieller Abwässer, Beseitigung und Reinigung -, B 301
 industrielle Abwässer, Gewerbliche und -, B 377
 Initiierung flüssiger Sprengstoffe, Vorgänge bei der -, 56
 Informationen, N 32, 66, 90, 118, 169, 203, 240, 270, 299, 338, 371, 414
 Ingenieurwesen, Ausstellung für -, London 1959, N 32
 INGRAM D. J. E. M 238
 Inorganic Chemistry, Qualitative Testing and -, B 375
 Insektenwelt, Aus der Biochemie der -, V 92
 Institut du Radium, Paris, 335
 Institut National de Sécurité, Paris, C 370
 Insulin and Protein Metabolism, N 338
 Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel, C 240
 International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Proceedings of the Eighth Meeting, Madrid 1956, B 122
 Internationales Kolloquium über schnelle Reaktionen in Lösungen, Hahnenklee/Harz 1959, N 240
 Internationaler Kongreß für Biologie und Ernährung, Fünfter -, Konstanz 1959, C 370
 XVI. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Paris 1957; Hauptvorträge, B 35
 XVII. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, München 1959, N 118; V 374
 Internationale Plastikausstellung, London 1959, N 90
 Internationales Polarographisches Kolloquium im Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden, B 69
 Internationales Symposium über Alterung von Kunststoffen, Düsseldorf 1959, N 119
 Internationales Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden 1959, N 119
 Internationalen Union für reine und angewandte Chemie; XX. Konferenz der -, München 1959, N 118; V 373

- Introduction à l'analyse organique qualitative, B 374
- Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, B 302
- Ionenaustausch; Azidität, - und Oxoniumverbindungen wäßriger Magnesiumchlorid- und Magnesiumbromidlösungen, V 171
- Ionenaustauscher; Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, unter besonderer Berücksichtigung der -, B 122
- Ionenwanderung und Elektrophorese, Stofftrennung durch -, ILMAC 347; M 238
- ionisierender Strahlen, Chemische Reaktionen -, B 206
- Iproniazid, Über den Wirkungsmechanismus von - und verwandten Hydrazinderivaten auf Aminoxydasen, V 173
- IR-Spektroskopie, Neuere Methoden der -, ILMAC 347; M 238
- ISLER O. C 31
- Isolierung und Strukturaufklärung der Metaboliten von α -Phenyl- α -äthyl-glutarimid, V 172
- Isotope, Anwendung radioaktiver - zum Studium von Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, ILMAC 347; M 238
- Isotope in der Biochemie, Radioaktive -, B 122
- Isotopes, The Chemical Application of Oxygen -, V 67
- Isotopes, Organic Syntheses with -, Vol. I + II, B 375
- Isotope, Radioaktive -, B 175
- Isotopenmethoden, ILMAC 347; M 238
- Istituto Sieroterapico Milanese, Milano, 368, 369
- J**
- JAAG E. V 170
- Jahrbuch der Elektrowärme 1957, B 374
- JAUCH J.-M. C 269
- JAUNIN R. C 337; V 171
- JENNY W. M 91, 414
- JONG DE J. J. 348; M 239
- JOST A. C 31
- JOST R. C 118
- JUCKER E. C 31
- JUNKER B. 348; M 239
- K**
- KÄCH K. C 298
- KAESLIN W. 348; M 239
- KAISER G. C 240
- Kalium-Symposium 1957, B 342
- Kantonsspital Genf, 192
- KARRER P. C 117, 169, 203
- Katalase-Inhibitoren, Zur Wirkungsweise einiger -, V 300
- Katalysatoren, Über Zinnalkyl-, V 172
- katalytische Hydrierung von Pyrazincarbon-säuren, Über die -, 263
- katalytischen Oxydation, Studium zur Wirkungsweise der Peroxyde bei der -, V 373
- katalytische und biochemische Vorgänge, Peptidstrukturen und ihre Bedeutung für -, 129, N 66
- kaufmännischen und technische Betrieb, Die grundsätzliche Bedeutung der elektronischen Datenverarbeitung für den -, ILMAC 348; M 239
- Kautschuks, Die Polarchemie des - und der Kolloide, B 341
- Kautschuktechnologien, Kurse für -, N 414
- Keimbildung und Kristallwachstum, N 204
- Keramik, Die -, B 123
- Kerasins, Beiträge zur Struktur des - und der Synthese des Dihydrokerasins, 115; V 174
- KERN W. 165
- Kerninduktionspektrometers, Der apparative Aufbau eines -, 24
- Kernresonanz, Magnetische - in der Chemie, 1, 15
- Kesselspeisewasser und Kühlwasser, Richtlinien für die Aufbereitung von -, B 176
- Ketonkörperanhäufung im tierischen Organismus, Die Ursachen der -, N 203
- KIEFFER F. V 299
- Kinetics; International Committee of Electrochemical Thermodynamics and -, Proceedings of the Eighth Meeting, Madrid 1956, B 122
- Kinotechnik, Diazofarbstoffe in der -, 230
- Kläranlagen, Konstruktive Überlegungen zur wirtschaftlichen Gestaltung von -, V 205
- Kleine Werkstoffkunde, B 124
- Kleinprozessen, Möglichkeiten der Automatisierung von chemischen -, ILMAC 348; M 239
- klinische Chemie, Schweizerische Vereinigung für -, N 90
- KNOBLAUCH R. 348; M 239
- KOFLER M. V 372
- Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen, Vollautomatische Anlage zur Mikro- und Ultramikrobestimmung von -, V 172
- KOHLSCHÜTTER H. W. N 371
- KOLLER P. M 91, 92, 414; V 241
- KOLLER R. 348; M 239
- Kolloide, Die Polarchemie des Kautschuks und der -, B 341
- Kolloidkunde, Allgemeine und angewandte -, Band 2, B 376
- Kolloquium, Internationales Polarographisches - im Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden, B 69
- XX. Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, München 1959, N 118
- Kongreß für Biologie und Ernährung, Fünfter Internationaler -, Konstanz 1959, C 370
- Kongreß für reine und angewandte Chemie; XVI. Internationaler -, Paris 1957, Hauptvorträge, B 35
- Kongreß für reine und angewandte Chemie; XVII. Internationaler -, München 1959, V 374
- KÖNIG W. V 242
- Konservenindustrie, Automation in der -, ILMAC 348; M 239
- Konservierung; Fremdstoffe in Lebensmitteln, mit besonderer Berücksichtigung der -, in tabellenförmiger Anordnung, B 94
- Konstitution; Chemische -, physikalische Eigenschaften und lokalanästhetische Wirkung, N 371
- Konstitution und Synthese des Dipeptides Hypoglycin B, V 172
- Konstitutionsaufklärung natürlicher Chitone mit isoprenoider Seitenkette, Die Bedeutung spektroskopischer Methoden bei der -, 116; V 174
- Kontrollstelle für Heilmittel, Interkantonale -, C 240
- KORNBERG A. C 370
- Korrosionsbeständiges Dreiweg-Schieberventil mit pneumatischer Betätigung, 328
- KRAUER A. V 241, 417
- KREBS H. A. N 203
- KREBSER A. C 337
- Kristallen, Gleichgewichts- und Wachstumsformen von -, B 340
- Kristall- und Molekülstruktur des Lactons der β -Methyl (*cis* β)-Muconsäure, Die -, 109; V 171
- Kristallstruktur von 2,3-Diphenylbutan (Mesoform), Die -, 112; V 171
- Kristallwachstum, Keimbildung und -, N 204
- KRUPPKE E. N 118
- KUBAT G. V 300
- Kühlwasser, Richtlinien für die Aufbereitung von Kesselspeisewasser und -, B 176
- KUHN R. N 414
- KUHN W. 346, 347; C 31, 203, 240, 370; M 238; N 32
- Kühni Apparatebau AG, Allschwil-Basel, Mitteilungen 244
- KUISEL H. V 300
- Kunstfasern, Patente 384
- Kunsthazaurüstungen von Baumwolle und Nylon, Die Prüfung von -, M 170
- Kunstseide, Patente 180
- Kunststoffe 59, Ausstellung und Internationales Symposium über Alterung von Kunststoffen und 8. Deutsche Kunststofftagung, Düsseldorf 1959, N 90, 119, 270
- Kunststoffe, Chemie und Eigenschaften der -, V 415
- Kunststoffe in der modernen Verpackungsindustrie, V 415

- Kunststoffe, Ein Film über -, N 371
 Kunststoffen, Prüfung von - auf deren Beständigkeit gegenüber Sprit und Spirituosen, V 415
 Kunststoff-Tagung, 8. Deutsche -, Düsseldorf 1959, N 119
 Kunststoffen, Über einige Erfahrungen mit - in der Milchwirtschaft, V 416
 Kupfer, Wismut, Antimon und Zinn; Ein Beitrag zur photometrischen Bestimmung geringer Mengen - in Metallen und Legierungen mit Na-Pyrrolidindithiocarbamat, 164
- L**
- LABHART H. 347; M 238
 Laboratoriumspraxis, Allgemeine -, Band 1, Teile 1 und 2 der Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), B 378
 Laboratoriums- und Meßtechnik, Fachtagung über - (ILMAC), 345; M 91, 92, 238, 414; N 66, 338; V 417
 Lactamacetale; Über Säureamidacetale und -, zwei neue Klassen von Orthosäurederivaten, N 169
 Lactone, Über die Chemie der neuen Sesquiterpen-, N 204
 Lactons der β -Methyl (*cis* $\alpha\beta$)-Muconsäure, Die Kristall- und Molekülstruktur des -, 109; V 171
 LAEUGER P. C 240
 laitiers, La surveillance de la radioactivité des produits -, V 416
 landwirtschaftlicher Nutztiere, Über die Verwendung von Reserpin als Zusatz zum Futter -, V 416
 LAUE MAX VON, C 413
 LAUTSCH W. N 66
 Lebens; Vom Ursprung des - auf der Erde, C 413
 Lebensmitteln, Fremdstoffe in -, mit besonderer Berücksichtigung der Konservierung, in tabellenförmiger Anordnung, B 94
 Lebensmittelindustrie; Automation in der Verfahrenstechnik, in der chemischen Industrie und in der -, ILMAC 348; M 239
 Lederstruktur, Ledereigenschaften und Prüfmethoden; Zusammenhänge zwischen -, M 170
 LEEMANN H.G. N 169
 Leime, Chemie und Fabrikation der tierischen - und der Gelatine, B 68
 Leitfaden für Radioaktivität und Strahlenschutz, B 123
 LERCH P. 347
 Leuchtstoffe, Pigmente und -, Patente 180
 LIBBY W.F. C 118
 Lichtdetektoren der Vakuumspektroskopie, 284
 lichtelektrische Effekt, Der - und seine Anwendungen, B 340
- Liebigs, Aus Justus - und Friedrich Wöhlers Briefwechsel in den Jahren 1829-1873, B 207
 LIEBMANN H. N 414
 LINDNER W. V 205
 Literature, A Short Guide to Chemical -, B 417
 LOCHER A. C 203
 LOMBARDI M.E. Wirtschaft 419
 Lonza AG, C 413
 LÜDIN P. V 300
 Luftanalysen, Über eine neue tragbare Apparatur zur Automatisierung von - in Betrieben, 84
 LUNDGREN L.P.V. N 338
 Lunge, Beteiligung der - am Fettstoffwechsel, 293; V 300
 LÜSCHER E. 347
 LÜSCHER E.F. C 240
 LÜSCHER O. N 118
 LÜTHI MAX, 347; M 91, 92, 414; V 241
 LÜTTGAU H. C 118
 LYSSY G. V 172
- M**
- Magnesiumchlorid- und Magnesiumbromidlösungen; Azidität, Ionenaustausch und Oxoniumverbindungen wäßriger -, V 171
 Magnetische Kernresonanz in der Chemie, 1, 15
 Makromoleküle, Internationales Symposium über -, Wiesbaden 1959, N 119
 Männer und Moleküle, B 35
 MAPPER D. 347; M 238
 MARINCEK B. C 240
 MARTIN H. 347; M 238
 MARTIUS C. V 299
 MARTZ E. C 203
 MARXER A. C 240
 Maschinen für die chemische Industrie, Die Festigkeit der Apparate und -, B 342
 Maßanalyse, Kurze Anleitung zur -, B 121
 MAST F. N 204
 Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer Verband für die -, C 337; N 118
 Materialprüfungsanstalt, Eidgenössische -, (EMPA), C 337
 Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker, B 208
 Matières plastiques, Patente 125, 379
 MECKE R. 347; M 238
 Medicine, Biochemistry and Pharmacy; Polarography in -, B 302
 medizinischen Wissenschaften, Schweizerische Akademie der -, C 118
 MEERWEIN H. C 203, 240; N 169; V 170
 MEIER F. 348; M 239
 MELISSA H. N 338
 Menschengerechte Gestaltung der Schwerarbeit, N 338
 Mentylester der Pantothenensäure, 168
 MeOHCl, Über die Struktur der Hydroxidchloride, 113; V 172
 MERIAN E. N 118
 Meßmethoden, Spektralpolarimetrie und -fluorimetrie als analytische -, N 169
 Meßtechnik, Fachtagung über Laboratoriums- und - (ILMAC), 345; M 91, 92, 238, 414; N 66, 338; V 417
 Messungen der Oberflächenspannung bei verschiedener Oberflächenbildungsgeschwindigkeit, 332; V 373
 Metaboliten von α -Phenyl- α -äthyl-glutarimid, Isolierung und Strukturaufklärung der -, V 172
 Metallen, Komplexe aromatische Systeme mit -, N 66; V 205
 Metallanalyse, Ein neuer Extraktionsapparat für Flüssigkeiten für die -, 163
 Metallurgie, Patente 97, 344
 Methoden der Mikroanalyse, Die -, B 176
 Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band 11, 1. und 2. Teil, B 339; Band 1, Teile 1 und 2, B 378
 1-Methyl-3-cyan-pyridiniumjodid, Die Reduktion von - mit Natriumborhydrid, V 172
 Methyl Glucoside, B 175
 β -Methyl (*cis* $\alpha\beta$)-Muconsäure, Die Kristall- und Molekülstruktur des Lactons der -, 109; V 171
 Microbial Chemistry, Topics in -, B 69
 Microorganisms, Chemical Transformations by -, B 375
 Microscopy, Handbook of Chemical -, Vol. I, B 123
 Mikroanalyse, Monographien aus dem Gebiete der qualitativen -, I. Band, B 301
 Mikroanalyse, Qualitative - und chemische Mikroskopie, 224
 Mikroanalyse, Quantitative organische -, B 121
 Mikroanalyse, Stand und Tendenzen der -, N 32; V 92
 Mikroanalyse und angewandte Psychologie, 253
 mikroanalytische Bestimmung funktioneller Gruppen organischer Verbindungen, Quantitative -, 220
 Mikrobiologische Umwandlung von herzkaktiven Glykosiden und Aglykonen, 116; V 174
 Mikroelementaranalyse, Neue Wege zur -, N 338
 Mikroelementaranalyse, Quantitative organische -, 213
 Mikroanalyse, Die Methoden der -, B 176
 Mikromethoden, Reinheitsprüfung pharmazeutischer Rohstoffe mit Hilfe von -, 248
 Mikroskopie, Qualitative Mikroanalyse und chemische -, 224

- Mikro- und Ultramikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen, Vollautomatische Anlage zur -, V 172
- Milchsäuredehydrogenase- und Aldolasebestimmung, Methodik und Klinik der -, N 203
- Milchwirtschaft, Über einige Erfahrungen mit Kunststoffen in der -, V 416
- MILNER G. W. C. 347; M 238
- MINDER W. C 118
- minérale, Chimie -, Patente 127, 381
- Mineralogie, Beziehungen zwischen Chemie und -, N 32
- Mitteilungen aus Industrie und Handel, 40, 98, 128, 212, 244, 307, 344
- Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 2, B 377
- Molekulare Umlagerungen organischer Verbindungen, N 414
- Moleküle, Männer und -, B 35
- Molekülbau, B 340
- Molekülstruktur, Die Kristall- und - des Lactons der β -Methyl (*cis* $\alpha\beta$)-Muconsäure, 109; V 171
- MONNIER R. 347; M 238
- Monoaminoxidase-Aktivität, Über die Bedeutung der - für die Monoaminkonzentration tierischer Gewebe, V 300
- Monochromatoren, Spektrographen und - für die Vakuumspektroskopie, 277
- Monographien aus dem Gebiete der qualitativen Mikroanalyse, I. Band, B 301
- Monsanto Research S. A., Zürich, 89
- MORF R. V 170
- Motorbrennstoffe, Schweizerische Gesellschaft für das Studium der -, N 118
- MÜHLETHALER K. C 118; N 32
- MÜLLER A. C 31
- MURALT A. VON, C 239, 298
- Musterkarten, Neue Farbstoffe und -, 98, 212, 308, 344
- Mustermesse; ILMAC, Basel 1959, 345; M 91, 92, 238, 414; N 66, 338; V 417
- Mustermesse; Schweizer -, Basel 1959, 345; M 91, 92, 238, 414; N 66, 338; V 417
- N**
- N-Atom; Synthese, physikalische und chemische Eigenschaften einer Reihe von neuen, am - unsubstituierten 2,4-Azetindindionen, V 372
- ^{15}N -markiertem Nitrosophenylhydrazin, Bildung und Zerfall von -, V 171
- Na-Pyrrolidindithiocarbamat, Ein Beitrag zur photometrischen Bestimmung geringer Mengen Kupfer, Wismut, Antimon und Zinn in Metallen und Legierungen mit -, 164
- NÄF W. C 240
- Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, C 240, 298
- Natriumborhydrid, Die Reduktion von 1-Methyl-3-cyan-pyridiniumjodid mit -, V 172
- Naturforschende Gesellschaft, Basler -, V 92
- Naturforschende Gesellschaft Lausanne, C 31
- Naturforschende Gesellschaft, Schweizerische -, N 270
- nerfs, Vérification *in vivo* sur l'histamine des -, 160
- NEUHAUS A. N 204
- Neutron Activation Analysis as an Analytical Tool, ILMAC 347; M 238
- NICOLET S. C 370
- NIGGLI A. C 31
- NIGGLI E. N 32
- Niob und Tantal; Elemente der fünften Nebengruppe: Vanadin, -, Band Vb des Handbuchs der analytischen Chemie, B 69
- Nitration and Halogenation; Aromatic Substitution, B 377
- Nitrobenzaldoxime; Darstellung aus diazotierten aromatischen Aminen und Untersuchung ihrer Cu^{++} -Komplexe, 368; V 371
- Nitrosophenylhydrazin, Bildung und Zerfall von ^{15}N -markiertem -, V 171
- $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$, Die Dampfdrucke im System - zwischen Schmelz- und Siedepunkt, V 171
- Nobelpreisträger 1959, C 413
- Nobel-Preis für Chemie, C 413
- für Medizin, C 370, 413
- für Physik, C 413
- Ergänzung zum -, C 298
- Notions pratiques de Génie chimique, B 342
- Nuclear Magnetic Resonance, Recent Chemical Applications of High Resolution -, ILMAC 347; M 238
- Numerical Control of Machine Tolls Using Analogue Methods, ILMAC 348; M 239
- Nylon, Die Prüfung von Kunstharzausrüstungen von Baumwolle und -, M 170
- O**
- ^{18}O -Bestimmung in organischen Substanzen, Eine neue Methode zur -, V 173
- Oberflächenspannung, Messungen der - bei verschiedener Oberflächenbildungsgeschwindigkeit, 332; V 373
- Oberflächenstruktur und Einschlußsysteme, 142
- Oberflächenstruktur und sterische Spezifität, 153
- OCHOA S. C 370
- OECE (Organisation Européenne de Coopération Economique), C 414; N 66; Wirtschaft 342, 419
- Oligo-Nukleotiden, Chromatographische Trennung von -, V 299
- Olivenen, Unterscheidung raffinierter von nicht raffinierten, sogenannten «kaltgepreßten» -, V 417
- Optimalprobleme im Lichte der Datenverarbeitung, ILMAC 348; M 239
- optisch aktiver Alkoxythiumaluminiumhydride, Über die asymmetrische Reduktion mittels -, 332; V 373
- Optische Methoden, ILMAC 347; M 238
- Organic Chemistry, Progress in -, Vol. 4, B 69
- Organic Chemistry, Theoretical -, B 341
- Organic Compounds, A Study of the Factors that Determine the Crystal Size and Shape of Precipitates of - from Mixed Solvent Systems, 161
- Organic Syntheses with Isotopes, Vol. I + II, B 375
- organiques, Histamine et cancérisation par les substances chimiques -, 158
- Organiques, Les Peroxydes -, B 377
- Organique, Précis de Chimie -, B 174
- organique qualitative, Introduction à l'analyse -, V 374
- organische Chemie, Einführung in die theoretische -, B 175
- organischen Chemie, Methoden der - (Houben-Weyl), Band 11, 1. und 2. Teil, B 339; Band 1, Teile 1 und 2, B 378
- organische Mikroanalyse, Quantitative -, B 121
- organische Mikroelementaranalyse, Quantitative -, 213
- organische Photochemie, Präparative -, B 206
- organischen Substanzen, Eine neue Methode zur ^{18}O -Bestimmung von -, V 173
- organischer Verbindungen, Molekulare Umlagerungen -, N 414
- organischer Verbindungen, Quantitative mikroanalytische Bestimmung funktioneller Gruppen -, 220
- organischen Verbindungen, Vollautomatische Anlage zur Mikro- und Ultramikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in -, V 172
- Organische Zwischenprodukte, Patente 209, 419
- Orthosäurederivaten; Über Säureamidacetale und Lactamacetale, zwei neue Klassen von -, N 169
- Oxoniumverbindungen; Azidität, Ionenaustausch und - wäßriger Magnesiumchlorid- und Magnesiumbromidlösungen, V 171
- Oxoreaktion mit aliphatischen Alkoholen, Über die -, 331; V 373
- Oxydation, Studien zur Wirkungsweise der Peroxyde bei der katalytischen -, V 373
- Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch UV-Bestrahlung, Einfluß von Bilirubin und Vitamin E auf die -, 291; V 299
- Oxygen Isotopes, The Chemical Application of -, V 67

P

- Pantothensäure, Menthylester der -, 168
 Papierchromatographie, Die - im Dienste der Zuck erforschung, N 169
 Papierchromatographie, Handbuch der -, B 207
 papierverarbeitenden Betriebe, Probleme der Materialprüfung der -, M 170
 Paracelsus-Medaille, V 170
 Parasorbinsäure, Über die Konfiguration des aus-hergestellten 4,6-Didesoxyhexonsäurelactons, 336; V 373
 Patente, Neue Schweizer -, 36, 71, 95, 125, 177, 209, 271, 304, 343, 379, 419
 - Bearbeiter der Patent-Rubrik:
 COMTE J.-L. 382
 HALTER A. 71, 304
 HEMMELER W. 36, 209, 271, 419
 MARMIER M. 125, 379
 MEYER E. 177
 TSCHUDI W. 95, 343
 Patentamt, Internationales -, C 370
 Patentrecht, Das schweizerische -, Band I, B 175
 PAULI W. C 32, 118
 Peptidchemie, Probleme der synthetischen -, N 66
 Peptidstrukturen und ihre Bedeutung für katalytische und biochemische Vorgänge, 129; N 66
 Periodic Table, The -, B 375
 Permaco S.A., Genève, 47
 Peroxyde bei der katalytischen Oxydation, Studien zur Wirkungsweise der -, V 373
 Peroxydes Organische, Les -, B 377
 Perylen- und Coronenreihe, Studien in der -, 102; V 171
 Petrochemie, B 207; M 415
 pflanzlichen Chinons, Die Struktur eines - mit isoprenoide r Seitenkette, 115; V 174
 Pflanzliche Phyllochinon-Reduktase, V 299
 pH-Determination; Electrometric -, ILMAC 347; M 238
 pH-Wert als Aziditätsmaß, Der -, 385; N 66
 pH-Wert und Redoxpotential, Spezielle Probleme der automatischen Regelung von -, ILMAC 348
 Pharmacy; Polarography in Medicine, Biochemistry and -, B 302
 Pharmakopöe-Kommission, Eidgenössische -, C 118
 pharmazeutischen Produkten, Handel mit -, Wirtschaft 419
 pharmazeutischer Rohstoffe, Reinheitsprüfung - mit Hilfe von Mikromethoden, 248
 Phenolic Resin Chemistry, B 341
 α -Phenyl- α -äthyl-glutarimid, Isolierung und Strukturaufklärung der Metaboliten von -, V 172
 2-Phenyl-naphthalins, Über Derivate des -, 101; V 171
 phosphatase intestinale purifiée, Sur l'homogénéité de la -, V 416
 phosphoglycocycamine, Préparation et analyse des sels de la -, 369; V 371
 Phosphore, Halbleiter und -, B 301
 Phosphoratomen, Darstellung und Reaktionen von Tetraalkyldiphosphindisulfiden mit asymmetrischen -, V 372
 Photochemical Rearrangements, Some -, V 171
 Photochemie, Präparative organische -, B 206
 photochemischer Reaktionen, Analyse schneller - einschließlich der Photosynthese bei Anregung mit Blitzlicht, N 371
 photochemische Vorgänge, Die Bedeutung der Peptidkonfiguration für katalytische und -, 129
 Photofinishing, Color -, N 414
 photographie scientifique, Bericht über das Colloque international de -, N 338
 photographischen Entwicklung, Stand der - in Theorie und Praxis, N 32
 photographischer Fragen, Analyse technischer und biologischer Vorgänge durch Photographie und Kinematographie unter besonderer Berücksichtigung -, N 371
 Photographischer Querschnitt einer Antarktisexpedition während des Internationalen Geophysikalischen Jahres, N 414
 photographischen Registrierung, Zur - von Vogelzugbewegungen auf dem Radarschirm, N 169
 photometrischen Bestimmung, Ein Beitrag zur - geringer Mengen Kupfer, Wismut, Antimon und Zinn in Metallen und Legierungen mit Na-Pyrrolidindithiocarbamat, 164
 Phyllochinon-Reduktase, Pflanzliche -, V 299
 Physical Chemistry of Steelmaking, The -, B 207
 Physik, Einführung in die -, Band 2, B 94
 physikalischen Chemie, Fortschritte der -, Nr. 4, B 340
 Physikalisch-chemische Rechenaufgaben, B 123
 Physikalische Grundlagen der magnetischen Kernresonanz, 1
 Physiko-chemische Grundlagen und apparative Neuentwicklungen in der quantitativen Ultramikroanalyse, 192
 PICCARD J. C 337
 PIESBERGEN U. V 171
 Pigmente und Leuchtstoffe, Patente 180
 Max-Planck-Institut für Biochemie, München, V 92
 PLANTA C. VON, V 372
 Plastics, Adhesive Bonding of Reinforced -, B 375
 plastiques, Matières -, Patente 125, 379
 Plastikausstellung, Internationale -, London 1959, N 90
 pneumatischer Betätigung, Korrosionsbeständiges Dreiweg-Schieberventil mit -, 328
 POHLAND E. C 414
 Polarchemie des Kautschuks und der Kolloide, Die -, B 341
 Polarographisches Kolloquium, Internationales - im Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden, B 69
 Polarography and Related Electro-Analytical Techniques, Recent Developments in -, ILMAC 347; M 238
 Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy, B 302
 Polyacrylsäurechlorid und seine Umsetzungen mit Amininen, 235
 Polyacrylsäurederivaten, Reduktion von - und die Gewinnung polymerer Allylalkohole, 237
 Polyamidfasern, Färbemechanismus von Säurefarbstoffen auf -, 2. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen, 100; V 171
 Polymerer, Zur Radiationschemie synthetischer - im festen Zustande, 309
 Polypeptidsequenzen, Synthese und biologische Aktivität von geschützten - des β -melanophorenstimulierenden Hormons, V 299
 Pompes à vide, B 342
 Porphyrin, The Biosynthesis of -, V 299
 PORTMANN P. V 416
 POSTERNAK M. V 170
 POTTERAT M. N 66
 Präparative organische Photochemie, B 206
 Precipitation from Homogeneous Solutions, B 376
 Précis de Chimie Organique, B 174
 Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, V 171
 Preparation of Single Crystals, B 340
 Pretema AG, Zürich, Mitteilungen 40
 Procédés de Rectification dans l'Industrie Chimique, Les -, B 302
 Process Control, Automatic -, B 123
 Process Dynamics, B 123
 Produktionsplanung mit elektronischen Datenverarbeitungsanlagen, ILMAC 348; M 239
 Progress, Annual Reports on the - of Chemistry for 1957, Vol. LIV, B 302
 Progress in Organic Chemistry, Vol. 4, B 69
 Progress of Applied Chemistry, Reports on the -, Vol. XLII, B 174
 Progress, Recent - in Hormone Research, Vol. 15, B 377
 Protein Metabolism, Insulin and -, N 338
 Proteins, Sulfur in -, P 376

- Protolysengleichgewichte von Hydroxyazo-
verbindungen, Über - und eine basisitäts-
erhöhende Wirkung von azidifizierenden
Substituenten, 366; V 371
- Protonenresonanzspektren von Vitamin-A-
und Carotinoidverbindungen, V 372
- Protoplasmalogia, Band X, Beitrag 3, B 121
- Prüfprobleme der EMPA-C; Aktuelle -,
Sommertagung des Schweizerischen Che-
miker-Verbandes, St. Gallen 1959, V 241
- Prüfung von Kunststoffen auf deren Bestän-
digkeit gegenüber Sprit und Spirituosen,
V 415
- Psychologie, Mikroanalyse und angewandte
-, 253
- Pteridine, Biologisch wichtige -, N 371
- PUCKLE O.S. 348
- Pulverdiagramme einiger Sulfosalze aus dem
Lengenbach (Binntal), 294
- Pure & Applied Chemistry, N 338
- Purine, Amino-pyrazolo-pyrimidine als
Strukturanaloge der -, V 171
- PVC, Einführung in die Verarbeitung von -,
B 35
- Pyrazincarbonsäuren, Über die katalytische
Hydrierung von -, 263
- pyrodécomposition des aryloxyacétophéno-
nes, Sur la -, 335; V 373
- 2-(1-Pyrrolidiny)-methyl-testosteron, 65
- Pyrrolonsynthese, Über Nebenprodukte der
-, 333; V 373
- Q**
- Qualitative Mikroanalyse und chemische
Mikroskopie, 224
- qualitativen Mikroanalyse, Monographien
aus dem Gebiete der -, I. Band, B 301
- Qualitative Testing and Inorganic Chem-
istry, B 375
- Quantikel-Theorie der chemischen Bindung,
349; Corrigendum, 420
- Quantitative Analysis, B 374
- Quantitative mikroanalytische Bestimmung
funktioneller Gruppen organischer Ver-
bindungen, 220
- Quantitative organische Mikroanalyse,
B 121
- Quantitative organische Mikroelementar-
analyse, 213
- Quantitative Spurenanalyse und Chromato-
graphie, 245
- QUILICO A. V 170
- quinones naturelles à chaîne latérale iso-
prénique, Méthodes chromatographiques
et colorimétriques pour l'identification et
le dosage des -, V 174
- R**
- Radarschirm, Zur photographischen Regi-
strierung von Vogelzugbewegungen auf
dem -, N 169
- radiations, Effets biologiques des -, B 121
- Radiationschemie synthetischer Polymerer
im festen Zustande, Zur -, 309
- radioactivité, La surveillance de la - des
produits laitiers, V 416
- Radioaktive Isotope, B 175
- Radioaktive Isotope in der Biochemie, B 122
- radioaktiver Isotope, Anwendung - zum
Studium von Reaktionsmechanismen in
der organischen Chemie, ILMAC 347; M 238
- Radioaktivität und Strahlenschutz, Leit-
faden für -, B 123
- Radiometer, Laboratoriumsgeräte, Kopen-
hagen, Mitteilungen 308
- RAGGENBAS A. 347; M 238
- Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbind-
ungen, Der Einfluß von Substituenten
auf die chemische -, 257, 285
- Reaktionsmechanismen, I. Folge, B 121
- Reaktionstechnik, Grundriß der chemischen
-, B 174
- Reaktor, Baubeteiligung der Schweiz am
«Brut»- in Dragon (England), C 269
- Reaktor AG, Würenlingen, C 414
- Reben, Nachweis von Hybridenwein in
Wein aus Vinifera-, V 416
- REBSAMEN W. C 240
- Recent Progress in Hormone Research, Vol.
15, B 377
- Rechenaufgaben, Physikalisch-chemische -,
B 123
- Rechenautomaten, Bearbeitung wissen-
schaftlicher Aufgaben in der Chemie mit
elektronischen -, ILMAC 348; M 239
- Rectification, Les Procédés de - dans l'In-
dustrie Chimique, B 302
- Redoxpotential, Spezielle Probleme der
automatischen Regelung von pH-Wert
und -, ILMAC 348
- Reduktase, Pflanzliche Phyllochon-, V 299
- Reduktion, Über die asymmetrische - mit-
tels optisch aktiver Alkoxyolithiumalumi-
niumhydride, 332; V 373
- Reduktion von 1-Methyl-3-cyan-pyridinium-
jodid mit Natriumborhydrid, V 172
- Regelungsvorgänge, Rechnerische Erfas-
sung der - in der Verfahrenstechnik,
ILMAC 348; M 239
- Reichhold Chemie AG, Hausen bei Brugg,
C 298
- Reinheitsprüfung pharmazeutischer Roh-
stoffe mit Hilfe von Mikromethoden, 248
- Reinigung industrieller Abwässer, Beseiti-
gung und -, B 301
- Rektifiziersäulen, Betriebsinhalt von -, 47
- Reports on the Progress of Applied Chem-
istry, Vol. XLII, B 174
- Reserpin als Zusatz zum Futter landwirt-
schaftlicher Nutztiere, Über die Verwen-
dung von -, V 416
- Resin Chemistry, Phenolic -, B 341
- Résumés de Chimie, Sciences expérimentales,
B 124
- REY E. M 91, 414
- RICHTERICH R. N 203
- Richtlinien für die Aufbereitung von Kessel-
speisewasser und Kühlwasser, B 176
- RINDERER L. C 31
- Rinman-Medaille, C 203
- RIVIER D. C 31
- ROMETSCH R. C 414
- Röntgenmikroskopie, ihre Möglichkeiten
und Grenzen, 73
- ROŠ M. C 337
- ROSSIER R. V 416
- Rostenit-Verfahren, Mitteilungen 244
- ROTHLIN E. C 31, 118
- ROUGE A. Wirtschaft 419
- RUBLI H. C 240
- RUESCH F. C 31
- RUTISHAUSER M. M 91, 414
- RUZICKA L. C 239
- Ruzicka-Preis für Chemie, C 337
- RYSELBERGHE P. VAN, N 299
- S**
- Sandoz AG, Basel, 114, 181, 220; C 31. 203
- SARASIN H.F. M 414
- Sauerstoffradikale (Aroxyle), Über -, V 119
- Sauerstoff- und Wasserstoff-Werke AG
Luzern, C 203
- Sauerstoff- und Wasserstoff-Werke AG
Luzern, 50 Jahre SWWL, B 342
- Säure im Wein, Die Restimmung der flüch-
tigen -, V 417
- Säureamidacetale und Lactamacetale, Über
-, zwei neue Klassen von Orthosäurederi-
vaten, N 169
- Säurefarbstoffen, Färbemechanismus von -
auf Polyamidfasern, 2. Mitteilung über
textilchemische Untersuchungen, 100;
V 171
- Schädlingsbekämpfung, Patente 71, 304
- SCHAFFROTH M. C 269
- SCHALLER A. M 414
- SCHÄR E. 348; M 239
- SCHENKEL H. V 170
- SCHERRER P. C 298
- SCHILLING W. C 66
- SCHINDLER P. C 240
- SCHLÄPFER, C 240
- SCHMID F. M 92
- SCHMID H. 347; C 298; M 238
- Schmierstoffe für Motorfahrzeuge, Erfah-
rungen über -, N 118
- SCHNEUWLN H. 348; M 238; N 338
- SCHÖNHOLZER G. 248, 257, 285
- SCHÖPF CL. N 371; V 170
- SCHULTHESS E. N 414
- SCHULTHESS R. C 240
- SCHUMACHER E. 347; C 298; M 238
- SCHWABE K. N 66
- SCHWARZENBACH G. M 92
- SCHWARZENBACH K. V 171
- Schwedischen Eisen- und Stahlindustriellen,
Vereinigung der -, C 203

XVIII

- Schweißtechnik, Schweizerischer Verband für -, C 240
- SCHWEIZER A. M 92
- Schweizer Patente, Neue -, 36, 71, 95, 125, 177, 209, 271, 304, 343, 379, 419
- Schweizerischer Abwasserfachleute, Verband -, V 205, 300
- Schweizerische Akademie der medizinischen Wissenschaften, C 118
- Schweizerischer Chemiker-Verband:
- Chemiker-Kammer, Schweizerische -, M 34, 91, 92, 414
 - Chimia, Bericht über die - im Jahre 1958, M 33, 91
 - Redaktion der -, 348; N 338
 - Generalversammlung 1959, M 414; N 32
 - Protokoll der 40. Generalversammlung 1959, M 91
 - Generalversammlung 1960, M 415
 - Geschäftsstelle, Bericht der - über das Jahr 1958, M 34, 91
 - ILMAC, Basel 1959, 345; M 91, 92, 238, 414; N 66, 338; V 417
 - Mitglieder, Neue -, M 34, 66, 92, 119, 270, 370, 415
 - Mitteilungen, M 32, 66, 91, 119, 170, 238, 270, 338, 370, 414
 - Präsidenten, Bericht des - über die Tätigkeit im Jahre 1958, M 32, 91
 - Sommertagung 1959: Aktuelle Probleme der EMPA-C, M 92, 170; V 241
 - Sommertagung 1960, Basel, M 92
 - Vorstandes, Konstituierung des -, M 414
 - Wintertagung 1959, Fribourg: Stand und Tendenzen der Mikroanalyse, M 92; N 32; V 92
 - Wintertagung 1960: Petrochemie, M 415
- Schweizerische Chemische Gesellschaft, N 270; V 170, 371
- Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, V 415
- Schweizerische Gesellschaft für Automatik, 345; M 91, 92, 238, 414; N 66, 338; V 417
- Schweizerische Gesellschaft für Biochemie, V 299
- Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, C 169; Wirtschaft 35, 70, 94, 124, 176, 208, 243, 270, 303, 342, 379, 418
- Schweizerische Gesellschaft für das Studium der Motorbrennstoffe, N 118
- Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, N 270
- Schweizerische Patentrecht, Das -, Band I, B 175
- Schweizerischer Techniker, Vereinigung diplomierter Chemiker -, V 242
- Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik, C 337; N 118
- Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie, Jahresversammlung, Basel 1959, N 90
- SCHWYZER R. C 337; N 66
- Scopin-benzhydrylthern, Über Synthesen von -, 114; V 173
- SEEBECK E. C 31
- SEGRE E. C 413
- SEIFERT K. 348; M 239
- SEIPPEL CL. C 413
- Selektivität in der Flotation, Über die -, V 373
- sels de la phosphoglycocycamine, Préparation et analyse des -, 369; V 371
- Semiconductor Abstracts, Vol. IV, B 242
- Shape of Precipitates, A Study of the Factors that Determine the Crystal Size and - of Organic Compounds from Mixed Solvent Systems, 161
- SHEMIN D. V 299
- SHEPPARD N. 347; M 238
- Short Guide to Chemical Literature, A -, B 417
- Siegfried AG, Zofingen, 292; V 300
- SIEGRIST R. C 240
- SIGNER R. 346
- Sigrist & Weiß AG, Zürich, Mitteilungen 307, 308
- Silberbromidkörper, Substruktur der - und Empfindlichkeit photographischer Emulsionen, N 204
- SIMON W. 347; M 238; V 172
- Solutions, Precipitation from Homogeneous -, B 376
- solvants organiques, L'extraction du tabac par quelques - et ses conséquences sur la composition chimique de la fumée, V 373
- Solvent Systems, A Study of the Factors that Determine the Crystal Size and Shape of Precipitates of Organic Compounds from Mixed -, 161
- SOMMER P. V 172
- SORM F. N 203, 204
- Spectromat, das Farbmeßgerät, Mitteilungen 40
- Spectroscopicum, VIII. Colloquium - Internationale, Luzern 1959, N 90
- Veröffentlichung der Haupt- und Kurzvorträge, N 338
- SPEISER E. 348; M 239
- Spektralpolarimetrie und -fluorimetrie als analytische Meßmethoden, N 169
- Spektrographen und Monochromatoren für die Vakuumspektroskopie, 277
- Spektrophotometrie, Neue Entwicklungen in der -, Mitteilungen 307
- Spektroskopie, Lichtdetektoren der Vakuum-, 284
- Spektroskopie, Neuere Methoden der IR--, ILMAC 347; M 238
- spektroskopischer Methoden, Die Bedeutung - bei der Konstitutionsaufklärung natürlicher Chinone mit isoprenoider Seitenkette, 116; V 174
- Sprengstoffe, Über die Vorgänge bei der Initiierung flüssiger -, 56
- Sprit und Spirituosen, Prüfung von Kunststoffen auf deren Beständigkeit gegenüber -, V 415
- Spurenanalyse, Quantitative - und Chromatographie, 245
- STACEY M. N 371
- Stadtentwässerung, Taschenbuch der -, B 301
- STAEHELIN M. V 299
- Stärke, Veränderung der - unter dem Einfluß strahlender Energie, V 171
- STAUB M. C 31
- Steelmaking, The Physical Chemistry of -, B 207
- Stereochemie der Chitarsäure, Beiträge zur -, 336; V 372
- Steric Effects in Conjugated Systems, B 340
- sterische Spezifität, Oberflächenstruktur und -, 153
- Steroids, Chemistry of the -, B 121
- Stickstoff; Elemente der fünften Hauptgruppe (-), Band V a α des 3. Teils des Handbuchs der analytischen Chemie, B 69
- Stickstoffverbindungen, 1. und 2. Teil des Bandes 11 der Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), B 339
- Stiftung für Paul-Karrer-Vorlesungen, C 203
- Stiftung für wissenschaftlichen Austausch USA-Schweiz, C 90
- Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern, C 32
- STILLI E. M 91, 92
- Stipendienordnung im Kanton Zürich, C 370
- STIRNEMANN E. C 413
- Stöchiometrische Aufgabensammlung, B 341
- Stofftrennung durch Ionenwanderung und Elektrophorese, ILMAC 347; M 238
- STOLL A. C 203
- STOLL H. V 170
- STORK G. N 169
- Strahlen, Chemische Reaktionen ionisierender -, B 206
- strahlender Energie, Veränderung der Stärke unter dem Einfluß -, V 171
- Strahlenschutz, Leitfaden für Radioaktivität und -, B 123
- STREULI H. C 169
- Struktur der Hydroxidchloride MeOHCl, Über die -, 113; V 172
- Struktur des Kerasins, Beiträge zur - und der Synthese des Dihydrokerasins, 115; V 174
- Struktur eines pflanzlichen Chinons mit isoprenoider Seitenkette, Die -, 115; V 174
- Strukturaufklärung, Isolierung und - der Metaboliten von α -Phenyl- α -äthyl-glutarimid, V 172
- Strukturermittlung, Theoretische Grundlagen und Methoden der -, B 340
- STURM B. 348; M 239

- Substituenten, Der Einfluß von - auf die chemische Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen, 257, 285
- Substituenten, Über Protolysengleichgewichte von Hydroxyazoverbindungen und eine basizitätserhöhende Wirkung von azidifizierenden -, 366; V 371
- Substitution; Aromatic -, Nitration and Halogenation, B 377
- Sulfoniumsalze, Untersuchungen über -, V 67
- Sulfosalzen, Untersuchungen an -, 294
- Sulfur in Proteins, B 376
- Gebrüder Sulzer AG, Winterthur, 264
- SUTER R. N 32, 414
- SUTTER E. N 169
- SVARTZ NANNA, C 118
- Synthese des Argininhydrazides, Über die -, V 371
- Synthese des Colchicins, N 371
- Synthese des Dihydrokerasins, Beiträge zur Struktur des Kerasins und der -, 115; V 174
- Synthese des Dipeptides Hypoglycid B, Konstitution und -, V 172
- Synthese, physikalische und chemische Eigenschaften einer Reihe von neuen, am N-Atom unsubstituierten 2,4-Azetidin-dionen, V 372
- Synthese und biologische Aktivität von geschützten Polypeptidsequenzen des β -melanophorenstimulierenden Hormons, V 299
- Synthese von erythro-2-Amino-1,3,4-trihydroxybutan, Eine stereospezifische -, 114; V 174
- Synthesen von neuartigen Azetidin-2,4-dionen, Über -, V 173
- Synthesen von Scopin-benzhydrylthern, Über -, 114; V 173
- synthèse organique; Cahiers de -, vol. V, cahiers 12 et 13, B 242
- Syntheses, Organic - with Isotopes, Vol. I + II, B 375
- Syntheses, Recent Development in the - via Enamines, N 169
- T**
- tabac, L'extraction du - par quelques solvants organiques et ses conséquences sur la composition chimique de la fumée, V 373
- Tabellenbuch Chemie, B 123
- Talanta-Medaille, N 338
- Tannage, Patente 128
- Tantal; Elemente der fünften Nebengruppe: Vanadin, Niob und -, Band Vb des Handbuchs der analytischen Chemie, B 69
- Taschenbuch der Stadtentwässerung, B 301
- Taschenbuch für die Wachindustrie, B 271
- Technik, Grundlagen der chemischen -, Band 4, B 206
- Technik, Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der -, C 337; N 118
- Techniken, Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer -, V 242
- Technikum Burgdorf, C 240, 338
- technischen Betrieb, Die grundsätzliche Bedeutung der elektronischen Datenverarbeitung für den kaufmännischen und -, ILMAC 348; M 239
- technischen Chemie, Ullmanns Encyclopädie der -, 10. Band: Kohlenwasserstoffe bis Kunstseide, B 242
- Technische Hochschule Dresden, 385
- Technische Hochschule, Lausanne, 277, 284
- Technische Hochschule für Chemie, Prag, 332, 333, 336
- technischer und biologischer Vorgänge, Analyse - durch Photographie und Kinetographie unter besonderer Berücksichtigung photographischer Fragen, N 371
- Technologie, Anorganische - I; Band 1 der Chemischen Technologie, B 93
- Technologie, Chemische -, Band 2, B 301
- Terpenverbindungen mit größeren Kohlenstoffringen, N 203
- terres cériques; Procédé chromatographique pour la détermination des terres rares, en particulier des -, 331; V 371
- TESTA E. V 372
- Testing, Qualitative - and Inorganic Chemistry, B 375
- Tetraalkyldiphosphindisulfiden, Darstellung und Reaktionen von - mit asymmetrischen Phosphoraten, V 372
- textilchemische Untersuchungen, 2. Mitteilung über -: Färbemechanismus von Säurefarbstoffen auf Polyamidfasern, 100; V 171
- Textilveredlung, Patente 95, 306
- Theoretical Organic Chemistry, B 341
- Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids, B 341
- Thermodynamics and Kinetics; International Committee of Electrochemical -, Proceedings of the Eighth Meeting, Madrid 1956, B 122
- Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques, Comité International de -, Wien 1959, N 169
- Thiodiphenylamin, Über Farbstoffe aus - und deren farbentheoretische Bedeutung, 156; V 171
- Thiophenreihe, Untersuchungen in der -, 107; V 171
- THÜRKAUF M. 346, 347; M 238
- Tiefemperaturlaboratorium an der Universität Lausanne, C 31
- Titratoren und Titrigraph, Mitteilungen 308
- Tollens' Reagens, Explosionsgefährlichkeit von -, 297
- Topics in Microbial Chemistry, B 69
- traces, L'analyse des - et ses applications, 314
- Transformations, Chemical - by Microorganisms, B 375
- Transition-Metal Complexes of Unsaturated Hydrocarbons, N 66
- Transport Properties of Gases, Liquids and Solids; Thermodynamic and -, B 341
- TREADWELL W.D. C 269
- Treib- und Schmierstoffe für die britische Trans-Antarktis-Expedition 1957/58, N 118
- Trennung von Oligo-Nukleotiden, Chromatographische -, V 299
- Trennverfahren, ILMAC 347; M 238
- Trinkwassergewinnung aus Oberflächenwasser, Band 4 der Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, B 242
- Triphenylbenzols, Zur Kenntnis des - und seiner Derivate (II), 105; V 171
- Tropfkörper und Belebungsbecken, Band 5 der Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, B 271
- Trüb, Täuber & Co. AG, Zürich, 24
- TSCHÄPPÄT CH. C 337
- U**
- Ubichinon-Biosynthese, Über die Beeinflussung der - durch Vitamin-A-Mangel, V 299
- Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 10. Band: Kohlenwasserstoffe bis Kunstseide, B 242
- Ultramikroanalyse, Physiko-chemische Grundlagen und apparative Neuentwicklungen in der quantitativen -, 192
- Umwandlung, Mikrobiologische - von herzkaktiven Glykosiden und Aglykonen, 116; V 174
- Unfallgefahr und -verhütung im chemischen Laboratorium und im Betrieb, N 169, 204
- Unicam, Cambridge (England), Mitteilungen 307
- Union für reine und angewandte Chemie; Internationale -, XX. Konferenz, München 1959, V 373
- Università di Bologna, C 370
- Universität Basel, 1, 100, 116, 156, 292, 293, 366; C 31, 32, 203, 240, 269, 413; V 299, 300; Dissertationen 1958, 267
- Universität Bern, 109, 112, 113, 294, 321, 332; C 32, 90, 118, 239, 240, 269, 412, 413; Dissertationen 1958, 267
- Freie Universität Berlin, 129
- Universität Bonn, C 413
- Universität Freiburg im Breisgau, V 67
- Universität Gent, C 370
- Universität Göttingen, C 240
- Universität Heidelberg, C 203
- Universität Kiel, C 240
- Universität Mainz, 165, 235, 237
- Universität Marburg, C 203, 240; V 204
- Universität München, V 205
- Universität Prag, C 413

- Universität Rio de Janeiro, C 203
 Universität Szeged, 114, 115
 Universität Tübingen, V 119
 Universität Zürich, C 117, 118, 169, 203, 298, 337; Dissertationen 1958, 268
 Université de Fribourg, C 269; M 91; Dissertationen 1958, 267
 Université de Genève, 314; C 65, 66, 239, 269; Dissertationen 1958, 268
 Université de Lausanne, 41, 80, 277, 284, 331, 333; C 31, 203, 337, 413; V 171; Dissertationen 1958, 268
 University College, London, V 67
 University of Cambridge, 73
 University of Michigan, Ann Arbor, 349
 University of Notre Dame (USA), 309
 Urnsäuren, Über die Farbreaktion von Anthon mit -, 330
 Ursprung des Lebens auf der Erde, Vom -, C 413
 UV-Bestrahlung, Einfluß von Bilirubin und Vitamin E auf die Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch -, 291; V 299
- V**
- Vakuumspektroskopie, Lichtdetektoren der -, 284
 Vakuumspektroskopie, Spektrographen und Monochromatoren für die -, 277
 VALENSI G. N 299
 Vanadin, Niob und Tantal; Elemente der fünften Nebengruppe: -, Band Vb des Handbuchs der analytischen Chemie, B 69
 VECCHI M. V 171
 Vector Space and Its Application in Crystal-Structure Investigation, B 376
 Vektorrechnung, Einführung in die - für Naturwissenschaftler und Chemiker, B 208
 Verband Schweizerischer Abwasserfachleute, V 205, 300
 Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken, V 242
 Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender der ETH, V 241, 417
 Vereinigung für klinische Chemie, Schweizerische -, N 90
 Verfahrenstechnik; Automation in der -, in der chemischen Industrie und in der Lebensmittelindustrie, ILMAC 348; M 239
 Verfahrenstechnik, Fortschritte der -, Band 3: 1956/57, B 341
 Verpackungsindustrie, Kunststoffe in der modernen -, V 415
 Versammlungen, Kongresse, V 67, 92, 119, 170, 204, 241, 299, 339, 371, 415
 - Rezensenten der Versammlungsreferate: BIELER A. 120, 241, 373, 374, 417
 LENGWEILER H. 339
 MÜLLER E. 120
 SENN C. 67, 92, 119, 204, 205
 TREFZER R. 242
 ZEHENDER F. 205, 300
- Vinifera-Reben, Nachweis von Hybridenwein in Wein aus -, V 416
 VISCONTINI M. C 337
 Vitamin-A-Mangel, Über die Ubichinon-Biosynthese durch -, V 299
 Vitamin-A- und Carotinoidverbindungen, Protonenresonanzspektren von -, V 372
 Vitamin-B₁₂-Analogon, Über ein neues -, 292; V 300
 Vitamin E, Einfluß von Bilirubin und - auf die Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch UV-Bestrahlung, 291; V 299
 Vorträge, N 32, 66, 118, 169, 203, 338, 371, 414
- W**
- Wachsindustrie, Taschenbuch für die -, B 271
 Wachstumsformen, Gleichgewichts- und - von Kristallen, B 340
 WAHLI H. R. M 91, 92
 WAIDELICH W. N 204
 WÄLCHLI O. M 170; V 241
 WANDER G. C 32
 Wander AG, Forschungsinstitut Dr. -, Bern, 248, 257, 285; C 90
 Wärmeaustauscher, B 206
 Was nicht in den Annalen steht, B 35
 Waschmittelprüfung, Der heutige Stand der -, M 170
 Wasseroberflächen, Das Abdecken von - durch Kunststoffperlen, 264
 Wasserstoff, Flüssiger -, N 338
 Wasserstoff, Vollautomatische Anlage zur Mikro- und Ultramikrobestimmung von Kohlenstoff und - in organischen Verbindungen, V 172
 WEBER A. V 241
 WEBER W. M 170
 Wechselstrommethoden in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Hochfrequenztitration, ILMAC 347; M 238
 WEDER G. M 170; V 241
 WEIBEL J. M 170; V 241
 WEIDENHAGEN R. N 169
 Wein aus Vinifera-Reben, Nachweis von Hybridenwein in -, V 416
 Wein, Die Bestimmung der flüchtigen Säure im -, V 417
 V. Weltölkongreß, New York 1959, N 66
 Werder-Preis und Werder-Medaille, C 31
 Werkstoffkunde, Kleine -, B 124
 Alfred-Werner-Medaille und -Preis, C 118; V 170
 WERTHMÜLLER E. C 298
 WETTSTEIN A. C 118; V 170
 WIBAUT J.-P. V 170
 WIGNER E. P. C 66
 WILHELM A. C 169
 WILKINSON G. N 66
 WILLEMS P. 348; M 239
 WILLI A. C 118
 WINDAUS A. C 240
- WINKLER O. 348
 WINTERSTEIN A. C 65; N 371
 Wirbelschichten, Zur Kenntnis einfacher -, V 241
 Wirtschaft 35, 70, 94, 124, 176, 208, 243, 270, 303, 342, 379, 418
 Wirtschaftliche Aspekte der Automation, ILMAC 348; M 239
 Wismut, Antimon und Zinn; Ein Beitrag zur photometrischen Bestimmung geringer Mengen Kupfer, - in Metallen und Legierungen mit Na-Pyrrolidindithiocarbamat, 164
 wissenschaftlichen Forschung, Stiftung zur Förderung der - an der Universität Bern, C 32
 WITT H. T. N 371
 WIZINGER R. V 170
 Wöhlers, Aus Justus Liebig's und Friedrich - Briefwechsel in den Jahren 1829-1873, B 207
 WOLF H. P. N 203
 WOLFF G. V 299
 WUHRMANN K. C 31
 WÜST H. M. C 90
 WYK A. VAN DER, C 66
- Y**
- YOUNG F. G. N 338
- Z**
- ZECHMEISTER L. C 240
 ZECHMEISTER, Bibliography of Papers, published by L. - and Co-authors in the Field of Chemistry and Biochemistry 1913-1958, B 207
 Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, N 240
 Zeitschrift für physikalische Chemie, Sonderheft, B 68
 Zellstoff, Der Aufschluß von Holz zu - als topochemisches Problem, 397
 ZIEGLER E. M 91, 414
 ZIMEN K. E. N 371
 Zinn; Ein Beitrag zur photometrischen Bestimmung geringer Mengen Kupfer, Wismut, Antimon und - in Metallen und Legierungen mit Na-Pyrrolidindithiocarbamat, 164
 Zinn; Elemente der vierten Hauptgruppe II (Germanium, -), Band IV aß des 2. Teils des Handbuchs der analytischen Chemie, B 69
 Zinnalkyl-Katalysatoren, Über -, V 172
 ZIPFEL O. C 31, 66
 ZOLLINGER H. C 32, 118, 413
 «zone fondue», Sur l'application de la méthode de la - à la purification très poussée des métaux, ILMAC 347; M 238
 Zuckerkochung, Die Papierchromatographie im Dienste der -, N 169
 ZWICKY H. N 338

Magnetische Kernresonanz in der Chemie

An der Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 30. November 1957 in Zürich wurde das Thema «Magnetische Kernresonanz in der Chemie» behandelt. Nachstehend sind die drei Hauptvorträge wiedergegeben.

Physikalische Grundlagen der magnetischen Kernresonanz*

Von P. HUBER

Physikalisches Institut der Universität Basel

I. Gesamtdrehimpuls des Kerns (Kernspin) und magnetisches Moment des Kerns

Auf diese zwei globalen Kerneigenschaften ist man durch spektroskopische Beobachtungen aufmerksam geworden. Nach den Erfahrungen sind sie fest aneinander gekoppelt, doch existiert bisher keine Theorie, die diesen Zusammenhang erklären könnte. Da diese zwei Begriffe für das Verständnis der Kernphysik, insbesondere der Kerninduktion, von großer Wichtigkeit, aus der gewöhnlichen Erfahrung aber nur wenig bekannt sind, sollen zuerst die makroskopischen Grundlagen dazu erläutert werden.

a) Makroskopische Grundlagen für den Gesamtdrehimpuls

Der Drehimpuls in der makroskopischen Physik hängt mit der Drehbewegung einer Masse um eine vorgegebene Achse zusammen. In Abb. 1 ist das einfachste Beispiel gezeichnet. Die Masse m kreist mit der Geschwindigkeit v auf einer Kreisbahn mit dem Radius r . Um den Drehimpuls zu erhalten, muß man den Impuls $m \cdot v$ mit dem Radius der Bahn multiplizieren:

$$D = m \cdot v \cdot r.$$

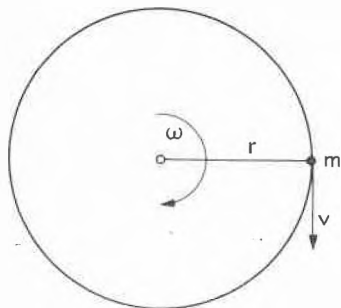


Abb. 1. Zur Ableitung des Drehimpulses. m = Masse; r = Bahnradius; v = Geschwindigkeit; ω = Winkelgeschwindigkeit

* Die nachfolgenden Ausführungen sind der Vorlesung «Kernphysik für Industriechemiker», die Prof. Dr. P. HUBER, Vorsteher des Physikalischen Instituts der Universität Basel, im Wintersemester 1956/57 gehalten hatte, entnommen.

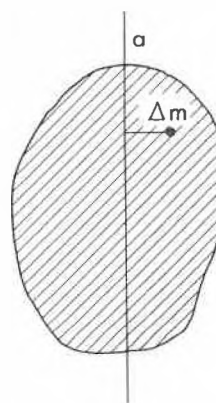


Abb. 2. Zum Drehimpuls eines ausgedehnten starren Körpers. Δm = Masse eines Massenpunktes; a = Achse

Verstehen wir unter der Winkelgeschwindigkeit ω den pro Zeiteinheit überstrichenen Winkel, so gilt $v = \omega \cdot r$ und somit:

$$D = m \cdot r^2 \cdot \omega = \Theta \cdot \omega,$$

wobei unter Θ das Trägheitsmoment der Masse m bezüglich der gegebenen Achse zu verstehen ist. Haben wir einen komplizierteren Körper, so können wir ihn in kleine Massenpunkte aufteilen und die Drehimpulse dieser Massenpunkte addieren, um den Gesamtdrehimpuls des Körpers zu erhalten (Abb. 2). Verwenden wir Σ als Summationszeichen und nehmen wir das für alle Massenpunkte konstante ω vor dieses Zeichen, so erhalten wir:

$$D = \omega \cdot \Sigma (\Delta m \cdot r^2).$$

Der Gesamtdrehimpuls ist deshalb so interessant, weil für ihn ein Erhaltungssatz gilt, der besagt, daß im unbeeinflussten System der Drehimpuls konstant bleibt.

b) Makroskopische Grundlagen für das magnetische Moment

Zunächst ist zu berücksichtigen, daß es im Gegensatz zu den elektrischen Ladungen keine magnetischen Ladungen gibt, und demzufolge auch keine Trennung der

magnetischen Pole erfolgen kann. Dies kann durch folgenden Versuch bestätigt werden. Ein Eisendraht wird durch Bestreichen mit einem Magneten selbst magnetisch gemacht. Die beiden entstandenen Magnetpole kann man leicht daran erkennen, daß Eisenfeilspäne vorwiegend an den beiden Enden des Drahtes angezogen werden. Zerbricht man den Eisendraht mehrmals hintereinander, so behalten diese Stücke trotzdem jeweils zwei Pole. Weitere Versuche mit einer stromdurchflossenen, kreisförmigen Drahtwindung und einer Spule aus mehreren Windungen zeigen, daß die magnetischen Kraftlinien geschlossen sind, somit auch hierin ein fundamentaler Unterschied gegenüber dem statischen elektrischen Felde besteht.

Zur Herleitung des magnetischen Momentes geht man am besten von einem Stabmagneten aus und definiert zuerst die magnetische Polstärke. Ziehen wir die in Abb. 3 mit Sp bezeichnete, aus einer Windung bestehende Probespule, die den positiven Pol eines Permanentmagneten eng umschließt, so rasch nach rechts heraus, daß die dafür benötigte Zeit kurz ist im Verhältnis zur Schwingungsdauer des benützten Galvanometers, so ist der maximale Ausschlag dieses Instrumentes ein Maß für den nach dem Faradayschen Induktionsgesetz entstehenden *Gesamtspannungsstoß*. Dieser ergibt sich als Summe der einzelnen Spannungsstöße zu

$$\sum U \cdot \Delta t.$$

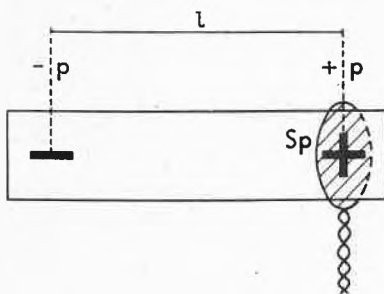


Abb. 3. Zur Definition der magnetischen Polstärke p und des magnetischen Momentes $\vec{\mu}$. l = Abstand der beiden Pole; Sp = Spule aus einer Windung zur Bestimmung der Polstärke p bzw. des Kraftflusses Φ ; $|\vec{\mu}| = p \cdot l$ (\rightarrow = Vektorsymbol, das in der Regel nur für μ und später für den Kernspin I verwendet wird)

Der Gesamtspannungsstoß ist zugleich ein Maß für die Polstärke p des magnetischen Pols bzw. für den von diesem Pol ausgehenden Gesamtkraftstrom Φ . Dividiert man den Kraftfluß durch die zugehörige Fläche (= Fläche der Spule Sp in Abb. 3), so bekommt man die Kraftflußdichte oder Induktion:

$$B = \Phi / F.$$

In der unten zusammengestellten Tabelle sind diese Begriffe wiedergegeben. Als Maßsystem für deren Einheiten ist neben dem Giorgi-System mit den Grundeinheiten kg, m, s, A (Kilogramm, Meter, Sekunde, Ampere) auch das magnetische CGS-System verwendet, da dieses in der

Literatur immer noch benützt wird. Während im Giorgi-System für die drei äquivalenten Größen Gesamtspannungsstoß, Polstärke und Kraftfluß die gleiche Einheit (Voltsekunde) gebraucht wird, weichen im magnetischen CGS-System, dem noch die alte Auffassung des isolierten Poles, der nach allen Seiten Kraftlinien aussendet, zugrunde liegt, die Einheiten für Kraftfluß und Polstärke um den Faktor 4π voneinander ab. In der Tabelle finden sich auch die Einheiten für das magnetische Moment $\vec{\mu}$, dessen Betrag durch das Produkt der Polstärke und des Abstandes der beiden Pole des Magneten gegeben ist (Abb. 3):

$$|\vec{\mu}| = p \cdot l.$$

Zuunterst in der Tabelle sind auch die Einheiten für die magnetische Feldstärke H ersichtlich. Diese läßt sich aus der Kraft, die auf einen Magnetpol der Stärke p wirkt, bestimmen:

$$H = K/p.$$

| Begriff | Einheit im Giorgi-System | Einheit im magnetischen CGS-System | 1 magnetische CGS-Einheit entspricht |
|---|--------------------------|---|--------------------------------------|
| Induktion $B = \Phi/F$ | 1 Vs/m ² | 1 Gauß | 10 ⁻⁴ Vs/m ² |
| Kraftfluß Φ | 1 Vs | 1 Gauß · cm ² | 10 ⁻⁸ Vs |
| Polstärke p | 1 Vs | 1 Polstärke-Einheit = 4π Gauß · cm ² | 4π · 10 ⁻⁸ Vs |
| Magnetisches Moment $ \vec{\mu} = p \cdot l$ | 1 Vs · m | 4π Gauß · cm ³ | 4π · 10 ⁻¹⁰ Vs · m |
| Feldstärke $H = K/p$ | 1 A/m | 1 Oersted | 10 ³ /4π A/m |

Schließt die Längsachse des Magneten mit der Richtung des Feldes den Winkel α ein, so erfährt der Magnet infolge der Kraft $K = p \cdot H$ ein Drehmoment von der Größe

$$M_H = K \cdot d = K \cdot l \cdot \sin \alpha = \mu \cdot H \cdot \sin \alpha,$$

wie dies aus Abb. 4 hervorgeht. Für $\alpha = 90^\circ$ wird das Drehmoment maximal, dagegen wird es gleich Null, wenn $\alpha = 0$ ist. Das heißt also, ein Magnet stellt sich mit seiner Längsachse in die Richtung des Magnet-

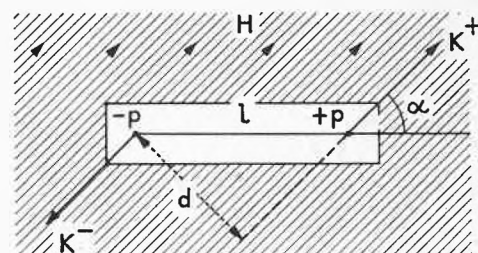


Abb. 4. Magnet in äußerem homogenem Magnetfeld. H = Feldstärke des homogenen Magnetfeldes. Der Magnet erfährt das Drehmoment $M_H = K \cdot l \cdot \sin \alpha = \mu \cdot H \cdot \sin \alpha$

feldes ein, wie das von der Magnetnadel her bekannt ist. Überlagern wir dem Magnetfeld der Erde ein anderes, künstlich erzeugtes, so erfährt ein Magnet ein neues Drehmoment, wie das mit einem einfachen Experiment gezeigt werden kann (vgl. Abb. 5).

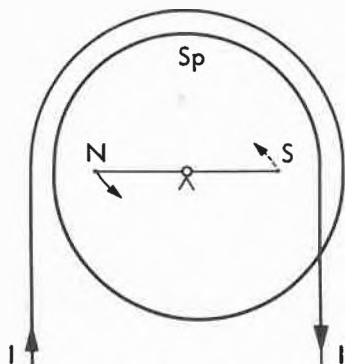


Abb. 5. Ablenkung eines Magneten durch das Feld einer kurzen Spule. N-S = Magnetnadel; Sp = kurze Spule, durchflossen vom Strom I, ein Magnetfeld senkrecht zur Zeichenebene erzeugend

c) Makroskopische Grundlagen zum Verhalten eines rotierenden Magneten in einem äußeren Feld (Kreiseigenschaften)

Systeme mit Drehimpuls, deren Drehachsen jede beliebige Stellung im Raum einnehmen können, werden als Kreisel bezeichnet. Die Einflüsse von Drehmomenten können an solchen Systemen sehr eindrücklich verfolgt werden. In Abb. 6 a bedeutet D den Drehimpuls eines rotierenden Systems. Wirkt ein äußeres mechanisches Drehmoment M auf den Kreisel ein, so erzeugt es einen zusätzlichen Drehimpuls ΔD , der durch das Produkt aus dem Drehmoment M und der Zeit Δt , während der dieses wirkt, gegeben ist:

$$\Delta D = M \cdot \Delta t.$$

ΔD besitzt die gleiche Richtung wie M . Wie in der Abb. 6 b gezeigt wird, ergibt sich durch Addition des

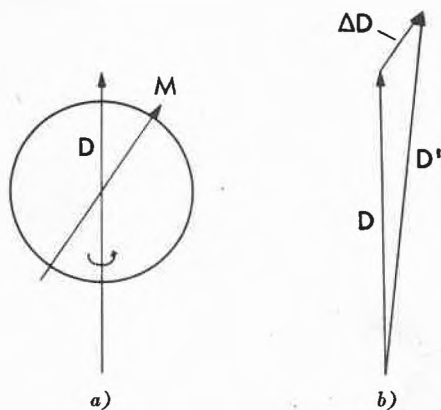


Abb. 6. Zu den Kreiseigenschaften. D = Drehimpuls; M = mechanisches Drehmoment; ΔD = zusätzlicher Drehimpuls zufolge M (parallel zu M); D' = resultierender Drehimpuls

zusätzlichen Drehimpulses ΔD der neue Drehimpuls D' , der zugleich die neue Drehachse angibt. Als faszinierendes, weil durchaus ungewohntes Resultat, erhalten wir die Tatsache, daß der Kreisel senkrecht zur äußeren, das Drehmoment M verursachenden Kraft ausweicht. Der in der Abb. 7 a skizzierte Versuch mit einem horizontal liegenden, im Schwerpunkt unterstützten Kreisel illustriert diesen Sachverhalt. Der Kreisel, der in der Richtung des Pfeiles 1 rasch rotiert, wird einseitig durch einen Körper vom Gewicht G belastet. Die Schwerkraft bewirkt dann ein neues Drehmoment, das dem Kreisel einen Drehimpuls versetzt, der ihn im Drehsinn des Pfeiles 2 dreht. Diese Erscheinung nennt man Präzession des Kreisels. Hängt man einen schwereren Körper an, was einem größeren Drehmoment M entspricht, so wächst die Winkelgeschwindigkeit, mit der die Kreiselachse präzessiert. Ferner wird die Präzession schneller, wenn man den Kreisel abbremst, was darauf schließen läßt, daß eine Verkleinerung des Drehimpulses D die Präzessionsgeschwindigkeit vergrößert. Diese qualitativen Versuchsergebnisse können durch quantitative Berechnungen ergänzt werden. Abb. 7 b gibt den Sachverhalt im Grundriß wieder. Nehmen wir an, daß der Kreisel bei einer Blickrichtung von links nach rechts im Drehsinn des Uhrzeigers rotiert, so müssen wir den dazugehörigen, in der Zeichenebene liegenden Vektor D nach rechts eintragen. Das durch G hervorgerufene Drehmoment M liegt auch in der Zeichenebene und ist nach oben gerichtet (Abb. 7 b), da die Schwerkraft vom Beobachter weg weist. ΔD hat die gleiche Richtung wie M . Wegen der Kleinheit des zu ΔD gehörenden Winkels $\Delta \alpha$ können wir schreiben $\Delta \alpha = \Delta D/D$. Benützen wir des weiteren die schon angegebene Beziehung $\Delta D = M \cdot \Delta t$, so erhalten wir $\Delta \alpha = M \cdot \Delta t/D$. Hieraus ergibt sich die Präzessionsgeschwindigkeit Ω , das heißt die Winkelgeschwindigkeit, mit der sich die Spitze des Vektors D in der Kreisbahn bewegt, zu:

$$\Omega = \frac{\Delta \alpha}{\Delta t} = \frac{M}{D},$$

woraus die geschilderten Versuchsergebnisse ohne weiteres folgen.

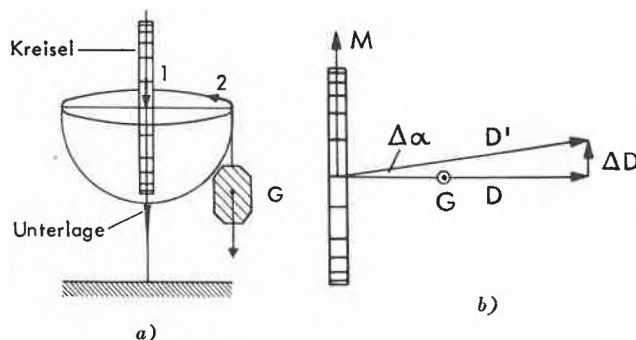


Abb. 7. Versuche zum Kreisel (Präzession). a) Ansicht von vorn (Aufriß); b) Ansicht von oben (Grundriß). $\Delta D = M \cdot \Delta t$

d) Anwendung auf den Kern

Kehren wir nun zum Atomkern zurück, so müssen wir als ersten Forscher PAULI nennen, der die Vorstellung eines rotierenden und mit einem magnetischen Moment versehenen Kerns benutzt hat (1924), um die Hyperfeinstruktur von Spektrallinien zu erklären.

Kernspin. Im folgenden möchte ich Ihnen nun über das besondere Verhalten des Gesamtdrehimpulses des Kernes, den wir als Kernspin bezeichnen wollen, und des mit ihm verbundenen magnetischen Momentes berichten. Dabei soll der Kerndrehimpuls als Resultierende aus Bahn- und Eigendrehimpuls der Protonen und Neutronen, aus denen der Kern aufgebaut ist, angesehen werden. Der Kernspin läßt sich als Vektor darstellen mit der Länge

$$|\vec{I}| = \sqrt{I \cdot (I + 1)} \cdot \hbar,$$

wo $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h = Plancksches Wirkungsquantum) und I die ganz- oder halbzahlige Spinquantenzahl bedeutet. Der Kernspin kann also nur diskrete Werte annehmen. Es zeigt sich ferner, daß auch die Einstellung dieses Vektors in einem äußeren Magnetfeld H_0 gequantelt ist, daß sich also nur gewisse Komponenten

$$m \cdot \hbar$$

messen lassen, wo m , die magnetische Quantenzahl, die Werte

$$m = I, I-1, I-2, \dots, -(I-1), -I$$

annehmen kann und mit I ganz- bzw. halbzahlige ist. Dies soll nicht heißen, daß der Kerndrehimpuls nicht alle Richtungen annehmen kann. Die Feststellung ist lediglich die, daß, wenn wir versuchen, den Drehimpuls zu messen, sich nur diskrete Komponenten nachweisen lassen. In Abb. 8 sind zwei Fälle für die Richtungsquantelung gezeichnet:

a) die maximale Spinkomponente $I = 3/2 \hbar$ entspricht einer Vektorlänge

$$\sqrt{3/2 \cdot 5/2} \cdot \hbar = \sqrt{15/4} \cdot \hbar = 1,94 \hbar,$$

b) die maximale Spinkomponente $I = 2 \hbar$ entspricht einer Vektorlänge

$$\sqrt{2 \cdot 3} \cdot \hbar = \sqrt{6} \cdot \hbar = 2,45 \hbar.$$

Bei a) ergeben sich 4, bei b) 5 Einstellungsmöglichkeiten, allgemein $2I + 1$ Möglichkeiten gemäß den möglichen Werten für die magnetische Quantenzahl m . Zur Nomenklatur muß beigefügt werden, daß man unter dem Kernspin schlechthin die größtmögliche Komponente des Spinvektors im äußeren Felde H_0 versteht. Vielfach wird damit auch nur die zugehörige Spinquantenzahl gemeint.

Vom klassischen Standpunkt aus, das heißt einer Betrachtungsweise, die nur aus der makroskopischen Erfahrung geläufig ist, mag es merkwürdig erscheinen, wie-

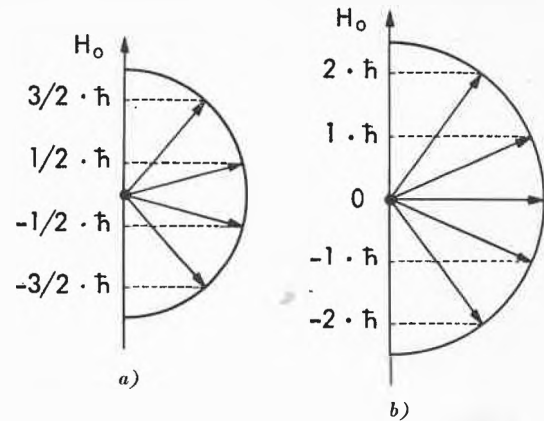


Abb. 8. Zur Richtungsquantelung des Kernspins im Magnetfeld H_0 . a) Maximale Komponente $I = 3/2 \hbar$, 4 Einstellmöglichkeiten. b) Maximale Komponente $I = 2 \hbar$, 5 Einstellmöglichkeiten

so die maximale Komponente des Drehimpulsvektors nicht gleich der Länge des Vektors sein kann. Klassisch haben wir zwei Möglichkeiten, die Länge eines Vektors festzustellen:

1. als Wurzel aus der Quadratsumme der 3 Komponenten: $|\vec{A}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$,
2. als größte Komponente in einer bestimmten Richtung.

Diese beiden Festlegungen geben dieselben Werte und werden praktisch nicht voneinander unterschieden. In der Quantenmechanik aber sind die beiden Methoden nicht mehr äquivalent, sondern die Komponente von $|\vec{I}|$ ist immer kleiner als die Länge des Vektors. Dies bedeutet, daß der Drehimpulsvektor nie ganz in die Feldrichtung zielen kann. Einzig mit zunehmendem I werden die Unterschiede immer geringer, und sie verschwinden bei makroskopischem I ganz ($\sqrt{I \cdot (I+1)} \approx \sqrt{I^2} = I$). Dies entspricht dem *Bohrschen Korrespondenzprinzip*, nach dem die quantentheoretischen Ergebnisse für große Quantenzahlen mit den klassischen übereinstimmen müssen.

Daß in der Quantentheorie der Drehimpuls nicht genau in Richtung des Feldes H_0 weisen kann, ist ein typisch quantenmechanischer Effekt und hängt mit der *Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelation* zusammen. Diese Beziehung gibt gerade gegenüber der klassischen Begriffswelt den Grad der Bewegungsfreiheit zusammengehöriger Begriffe an, durch die eine widerspruchsfreie Beschreibung atomarer Prozesse möglich wird. Für unseren speziellen Fall sagt die Unbestimmtheitsrelation, daß ein Experiment, das eine Messung der Geschwindigkeit und damit des Impulses ermöglicht, notwendig die Kenntnis des Ortes in gewissen Grenzen stört. Es gilt:

$$\Delta p \cdot \Delta x = h \quad (= \text{Plancksches Wirkungsquantum}),$$

das heißt, wenn der Impuls bis auf die Unsicherheit Δp bestimmt wird, läßt sich der Ort gleichzeitig auf Δx genau messen.

Würde sich nun der Drehimpuls genau in die Richtung des Magnetfeldes einstellen, so hieße das, daß die zwei anderen Komponenten Null wären. Da damit alle drei Komponenten des Drehimpulses genau bekannt wären, ergäbe sich aus der Ungenauigkeitsrelation, daß der dem Drehimpuls zugeordnete Begriff völlig unbestimmt wäre. Da dem Drehimpuls die Winkel, die er mit den Achsen einschließt, zugeordnet sind, so würde dies eine völlig kugelsymmetrische Anordnung fordern, so daß $I = 0$ sein müßte. Daher kann nur eine der drei Komponenten einen bestimmten Wert aufweisen (z. B. p_z), während die anderen zwei (p_x und p_y) unbestimmt sind. (Man weiß nur, daß $p_x^2 + p_y^2 = I \cdot (I + 1) \cdot \hbar^2 - m^2 \cdot \hbar^2$ ist.)

Magnetisches Moment. Zusätzlich zum Kernspin besitzen die Kerne im allgemeinen ein magnetisches Moment μ , das heißt, sie verhalten sich so, als wären sie kleine Permanentmagnete. Das Magnetfeld wird durch die infolge der Drehbewegung des Kerns auftretenden Kreisströme hervorgerufen. Allerdings darf man sich das Ganze nicht zu primitiv vorstellen, denn die Neutronen, die ja keine Ladung besitzen, erzeugen zum Beispiel trotzdem ein magnetisches Moment, woraus man schließen muß, daß das Neutron zeitweise aufgespalten ist, wahrscheinlich in ein Proton und ein negatives π -Meson. Es muß, wie früher schon erwähnt, betont werden, daß bis heute kein theoretischer Zusammenhang zwischen Kernmoment und Kernspin hergestellt werden konnte, auch wenn man sicher weiß, daß das magnetische Kernmoment aus den magnetischen Eigenschaften der Kernbausteine zusammengesetzt gedacht werden kann. Allgemein kann für das magnetische Kernmoment folgender Ansatz gemacht werden:

$$\vec{\mu}_I = g_I \cdot \vec{I} \cdot m_K, \quad |\mu_I| = g_I \cdot \sqrt{I \cdot (I + 1)} \cdot m_K.$$

Darin stellt m_K , das *Kernmagneton*, eine Einheit dar, in der das magnetische Kernmoment gemessen wird.

$$m_K = \mu_0 \cdot \frac{e}{M} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar}{2\pi} = 6,35 \cdot 10^{-33} \text{ Vs} \cdot \text{m} = 5,05 \cdot 10^{-24} \text{ Gauß} \cdot \text{cm}^3$$

μ_0 = Induktionskonstante, $\frac{e}{M}$ = spezifische Ladung des Protons,

g_I ist der *Kern-g-Faktor*, eine den Kern kennzeichnende Größe, die bis heute nur experimentell ermittelt werden kann und in die alles gesteckt wird, was man nicht weiß.

\vec{I} = Kernspin, I = Kernspin-Quantenzahl.

Wie der Kernspin, besitzt auch das magnetische Moment des Kerns eine Richtungsquantelung. Die in einem äußeren Magnetfeld meßbaren Komponenten betragen:

$$\mu_H = g_I \cdot m \cdot m_K,$$

mit $m = I, I-1, I-2, \dots - (I-1), -I$.

Wie beim Spin, meint man auch hier die größte meßbare Komponente, wenn man vom magnetischen Moment des Kerns spricht, das heißt den Wert, welchen man aus obiger Gleichung für $m = I$ erhält.

II. Kerninduktion bzw. Kernresonanz

a) Grundlage zur magnetischen Kernresonanz

Wir betrachten zunächst den einfachsten Fall eines einzigen Kernes in einem konstanten Magnetfeld H_0 . Hätte der Kern lediglich ein magnetisches Moment, aber keinen Drall, dann würde der Kern wie ein Stabmagneten ein Drehmoment erfahren, das ihn in die Richtung des Feldes drehen würde. Da aber der Kern einen Kreisel darstellt, tritt statt der Einstellung in die Richtung des Feldes eine Präzession um diese Richtung ein (Larmor-Präzession). Dies kann mit Hilfe eines Modellversuchs nach Abb. 9 gezeigt werden. Die beiden stromdurchflossenen Spulen Sp_1 und Sp_2 erzeugen das Magnetfeld H_0 .

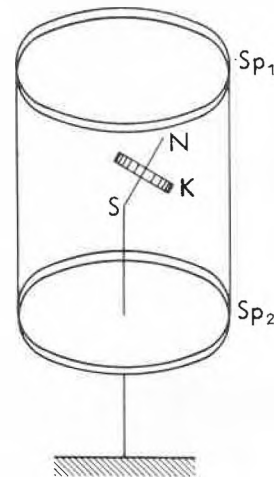


Abb. 9. Versuch zur Kreisel-Präzession (schematisch). K = Kreisel mit Magnetchen N-S; Sp_1 und Sp_2 = Spulen zur Erzeugung des Magnetfeldes H_0

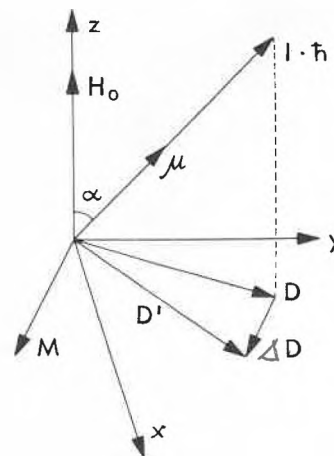


Abb. 10. Zur Larmor-Präzession. $M = \mu \cdot H_0 \cdot \sin \alpha$; $D = I \cdot \hbar \cdot \sin \alpha$

Der Versuch zeigt, daß der Kreisel K rascher präzessiert, wenn das Magnetfeld durch Vergrößerung der Stromstärke in den Spulen verstärkt wird, daß die Präzession dagegen ganz aufhört, wenn das Magnetfeld weggenommen wird.

Die quantitative Erfassung erfolgt auf Grund der Abb. 10, in der das äußere Magnetfeld H_0 in Richtung der z-Achse verläuft, während der Drehimpuls $I \cdot \hbar$ und damit auch das magnetische Moment μ des Kerns mit dieser Achse den Winkel α einschließt. Dann wirkt infolge des Magnetfeldes H_0 das Drehmoment $M = \mu \cdot H_0 \cdot \sin \alpha$ auf den Kern, das senkrecht zu H_0 und senkrecht zu μ steht, also in die xy -Ebene zu liegen kommt. Projizieren wir den Drehimpuls $I \cdot \hbar$ in die xy -Ebene, so erhalten wir:

$$D = I \cdot \hbar \cdot \cos(90^\circ - \alpha) = I \cdot \hbar \cdot \sin \alpha,$$

und wir können den durch das Drehmoment M verursachten zusätzlichen Drall ΔD , der parallel zu M ist, zu D addieren. Für die Winkelgeschwindigkeit der Präzession haben wir bei der Behandlung der Kreiseigenschaften den Ausdruck M/D gefunden, so daß wir durch Einsetzen von M und D für diese Winkelgeschwindigkeit erhalten:

$$\omega_0 = \frac{\mu \cdot H_0 \cdot \sin \alpha}{I \cdot \hbar \cdot \sin \alpha} = \frac{\mu \cdot H_0}{I \cdot \hbar}.$$

Verwenden wir des weiteren noch die früher angegebene Gleichung für das magnetische Kernmoment ($\mu = I \cdot g_I \cdot m_K$), so bekommen wir:

$$\omega_0 = \frac{I \cdot g_I \cdot m_K \cdot H_0}{I \cdot \hbar} = \frac{g_I \cdot m_K \cdot H_0}{\hbar}$$

und somit wegen $\omega_0 = 2\pi \cdot \nu_0$ ($\nu_0 =$ Frequenz) und $\hbar = \frac{h}{2\pi}$:

$$\nu_0 = \frac{g_I \cdot m_K \cdot H_0}{h}.$$

Dies ist die berühmte Gleichung für die *Larmor-Frequenz*, die sich in unserem Fall auf den Atomkern bezieht, im übrigen aber auch für die Elektronen oder das ganze Atom Anwendung findet. Sie ist gemäß obiger Formel proportional zum äußeren Magnetfeld und zum g -Faktor.

Beispiel: ν_0 für Protonen in einem Felde

$$H_0 = 10^4 \text{ Gauß} = \frac{10^7}{4\pi} \text{ A/m}.$$

Kern- g -Faktor für Protonen: $g_I(^1H_1) = 5,59$.

$$\nu_0 = \frac{5,59 \cdot 6,35 \cdot 10^{-33} \cdot 10^7}{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 4\pi} = 42,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} = 42,6 \text{ MHz}$$

(1 MHz = 1 Megahertz = 10^6 Hz = 10^6 s $^{-1}$).

Da diese Frequenz im Radiogebiet liegt, bedeutet das, daß man bei der Kerninduktion in diesem Gebiet arbeiten muß.

Berücksichtigen wir nun die räumliche Quantisierung des Kernspins, so ergeben sich $2I + 1$ verschiedene Niveaus mit konstantem Energieunterschied (vgl. Abb. 8). Um die Energiedifferenz zwischen diesen Niveaus zu erhalten, berechnen wir zunächst die Differenz zwischen den beiden Lagen 1 und 2 der Abb. 11. Wir müssen dazu die Arbeit angeben, die es braucht, um eine Drehung des Magnetchens um 90° ($= \pi/2$) zu erreichen:

$$A = \int_0^{\pi/2} \mu \cdot H_0 \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha = \left| \mu \cdot H_0 \cdot (-\cos \alpha) \right|_0^{\pi/2} = \mu \cdot H_0.$$

Setzen wir die Energie für die horizontale Stellung willkürlich gleich 0, so erhalten wir für die extreme Stellung 1 die Energie $+\mu \cdot H_0$ und für die Stellung 3 den Wert $-\mu \cdot H_0$. Die Energieseparation der beiden extremen Lagen 1 und 3 ergibt somit $2 \cdot \mu \cdot H_0$. Für die dazwischen entstehenden Niveaus konstanter Energiedifferenz erhält man somit unter Verwendung der bei der Richtungsquantelung des magnetischen Kernmomentes angegebenen Formel

$$\Delta U = g_I \cdot m_K \cdot H_0.$$

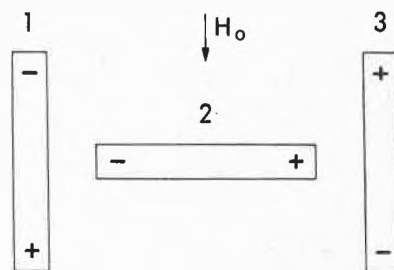


Abb. 11. Zur Ableitung der Energieniveaus bei der Larmor-Präzession. 1: tiefste Energie; 2: Energie = 0 gesetzt (willkürlich); 3: höchste Energie

Für den in Abb. 8a gezeichneten Fall ($I = 3/2 \cdot \hbar$) zum Beispiel bekommen wir demzufolge die vier in Abb. 12 eingetragenen Niveaus. Es ist nun möglich, wie bei den Elektronenniveaus des Atoms, Übergänge zwischen den einzelnen Niveaus zu erzeugen. Dabei existieren, analog zu den Übergängen im Atom, Auswahlregeln: Übergänge sind nur möglich, wenn sich die Quantenzahl m um

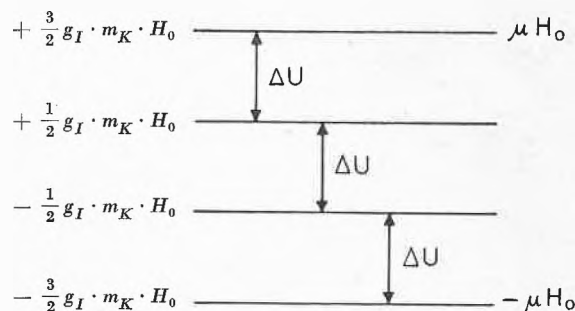


Abb. 12. Energieniveaus eines Kerns mit äquidistanten Energiezuständen. $\Delta U = g_I \cdot m_K \cdot H_0$

$\Delta m = \pm 1$ ändert. Eine absorbierte Strahlungsenergie kann daher Übergänge anregen, wenn ihre Lichtquantenenergie $h \cdot \nu_0$ der Energiedifferenz von zwei benachbarten Niveaus entspricht:

$$h \cdot \nu_0 = g_I \cdot m_K \cdot H_0.$$

Daraus ergibt sich die Frequenz des eingestrahelten Lichtes zu

$$\nu_0 = \frac{g_I \cdot m_K \cdot H_0}{h},$$

was gerade der früher abgeleiteten Larmor-Frequenz gleichkommt. Das Ergebnis ist also das folgende: Strahlt man in eine Substanz, die sich im Magnetfeld H_0 befindet und deren Atomkerne ein magnetisches Moment besitzen, Lichtquanten von richtiger Energie ein, so macht der Kern Übergänge zwischen einem Energieniveau und dem nächst höheren unter Absorption eines Lichtquants. Unter richtiger Energie ist dabei die der Larmor-Frequenz entsprechende zu verstehen. Da nur dann Absorption stattfindet, sprechen wir von einer Resonanzabsorption und nennen das ganze Phänomen *magnetische Kernresonanz* (nach PURCELL, 1946) oder *Kerninduktion* (nach BLOCH, 1946).

Um einen anschaulicheren Einblick in diese Resonanzverhältnisse zu erhalten, wollen wir von einem *makroskopischen Kreiselmodell* ausgehen. Damit wir nicht durch die Reibung gestört werden, wird ein von einem Luftstrahl angetriebener Kreisel gewählt, der sich auf einer Düse befindet (Abb. 13a). Dieser verleiht dem Kreisel eine konstante Winkelgeschwindigkeit. Da er unter dem Einfluß der Schwerkraft steht, die an die Stelle des Magnetfeldes H_0 tritt, wird eine Präzession des Kreisels hervorgerufen. Der Drehsinn dieser Präzession kann aus der Abb. 13b abgelesen werden. Darin bedeutet μ das magnetische Moment des Kreisels, der gemäß Abb. 13a

einen Nord- und Südpol besitzt. Da unser Modellkreisel von oben gesehen eine Rotation im Drehsinn des Uhrzeigers vollführt, müssen wir den dazugehörigen Vektor D nach der entgegengesetzten Richtung von μ eintragen. Zufolge des Kreiselgewichtes entsteht ein mechanisches Drehmoment M , das senkrecht zur Zeichenebene steht und vom Beobachter weggerichtet ist. Denken wir uns den daraus resultierenden Drall $\Delta D = M \cdot \Delta t$ an der Spitze des Pfeiles D eingetragen, so bewegt sich die Spitze von D vom Beobachter weg nach hinten; das entspricht einer Präzession, wie sie durch den Pfeil 1 (Abb. 13b) markiert ist. Wir bringen nun ein Magnetfeld H_1 an, das senkrecht zu H_0 (bzw. zur Schwerkraft) und zu μ steht, also in y -Richtung weist. In unserem Modellversuch wird dieses Feld durch den auf einer Glasplatte liegenden Stabmagneten (vgl. Abb. 13a oben) erzeugt. Bleibt H_1 konstant, so tritt im Mittel keine Störung ein. Denn erfolgt in einer gewissen Kreiselstellung ein Nachobekippen (vgl. Abb. 13c, in der die gleiche Situation wie in Abb. 13b vorausgesetzt ist), so wird in der diametralen Stellung der Kreisel entsprechend nach unten gekippt. Lassen wir nun das Feld H_1 rotieren, so entsteht auch dann keine Störung, solange wir nicht gerade den Resonanzfall vor uns haben. Diesen können wir erreichen, wenn wir den Stabmagneten mit der gleichen Kreisfrequenz rotieren lassen, mit welcher der Kreisel präzessiert, und wenn wir dafür sorgen, daß das rotierende Feld H_1 dem Kreisel um 90° vorausleitet. Dann wirkt immer ein konstantes Drehmoment auf den Kreisel ein und richtet diesen auf, wie dies aus der Abb. 13c hervorgeht. Wir erhalten damit folgende Bedingung für die Kreisfrequenz ω_{H_1} des Magnetfeldes H_1 :

$$\omega_{H_1} = \omega_0 = \frac{g_I \cdot m_K \cdot H_0}{\hbar} = \gamma \cdot H_0,$$

worin das gyromagnetische Verhältnis

$$\gamma = \frac{g_I \cdot m_K}{\hbar} = \frac{g_I \cdot m_K \cdot m}{\hbar \cdot m} = \frac{\mu}{I} =$$

$\frac{\text{magnetisches Moment des Kerns}}{\text{Kernspin}}$ bedeutet.

Überdies erkennt man, daß das eingestrahlte Feld H_1 zirkular polarisiert sein muß, eine Bedingung, die sich auch quantenmechanisch ergibt, was nachzuweisen hier allerdings zu weit führen würde.

Wir haben bisher den Fall der *Absorption* besprochen. Dabei nimmt das Kernmagnetchen Energie aus dem Felde auf, seine Energie steigt. Man kann nun auch *induzierte Emission* erzeugen. Dazu ist notwendig, daß die Komponente H_1 um 90° der Komponente μ_x nachläuft. Das Kernmagnetchen verliert Energie im H_0 -Feld und gibt sie als zirkular polarisierte Strahlung ab. Beim Kreiselmodell entspricht die induzierte Emission einem Sinken der Kreiselachse.

Die Veränderung der Winkellage der Kernmagnetchen kann nun direkt nachgewiesen werden. Die Resonanzfrequenz ist für Wasserstoff und ein Feld von 10^4 Gauß

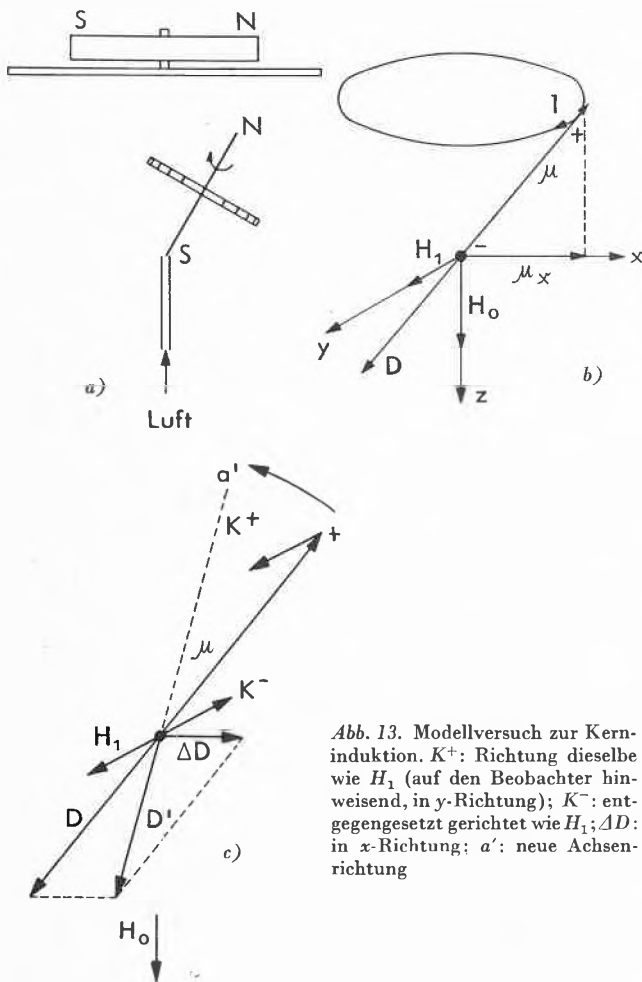


Abb. 13. Modellversuch zur Kerninduktion. K^+ : Richtung dieselbe wie H_1 (auf den Beobachter hinweisend, in y -Richtung); K^- : entgegengesetzt gerichtet wie H_1 ; ΔD : in x -Richtung; a' : neue Achsenrichtung

berechnet worden (vgl. S. 6). Weitere Resultate sind in Abb. 14 zusammengestellt. Wir können daraus ersehen, daß diese Frequenzen im allgemeinen stark variieren.

| Z | Kern | A | Spin | $\mu = g_I \cdot m$ | ν_0 (in MHz) |
|----|------|-----|------|---------------------|------------------|
| 0 | n | 1 | 1/2 | -1,9135 | 29,1 |
| 1 | H | 1 | 1/2 | 2,7935 | 42,6 |
| 1 | H | 2 | 1 | 0,8576 | 6,5 |
| 1 | H | 3 | 1/2 | 2,9797 | 45,4 |
| 2 | He | 3 | 1/2 | 2,13 | 32,5 |
| 3 | Li | 6 | 1 | 0,8223 | 6,3 |
| 3 | Li | 7 | 3/2 | 3,2571 | 16,5 |
| 4 | Be | 9 | 3/2 | -1,177 | 6,0 |
| 5 | B | 10 | 3 | 1,8012 | 4,6 |
| 5 | B | 11 | 3/2 | 2,6893 | 13,7 |
| 6 | C | 13 | 1/2 | 0,7025 | 10,7 |
| 7 | N | 14 | 1 | 0,404 | 3,1 |
| 7 | N | 15 | 1/2 | 0,280 | 4,3 |
| 9 | F | 19 | 1/2 | -2,6291 | 40,1 |
| 11 | Na | 22 | 3 | 1,7464 | 4,4 |
| 11 | Na | 23 | 3/2 | 2,2178 | 11,3 |
| 13 | Al | 27 | 5/2 | 3,6419 | 11,1 |
| 15 | P | 31 | 1/2 | 1,1318 | 17,3 |
| 17 | Cl | 35 | 3/2 | 0,8222 | 4,2 |
| 17 | Cl | 37 | 3/2 | 0,683 | 3,5 |
| 19 | K | 39 | 3/2 | 0,391 | 2,0 |
| 19 | K | 40 | 4 | -1,291 | 2,4 |
| 19 | K | 41 | 3/2 | 0,215 | 1,1 |
| 29 | Cu | 63 | 3/2 | 2,2266 | 11,3 |
| 29 | Cu | 65 | 3/2 | 2,3850 | 12,1 |
| 31 | Ga | 69 | 3/2 | 2,0145 | 10,3 |
| 31 | Ga | 71 | 3/2 | 2,559 | 13,0 |
| 38 | Br | 79 | 3/2 | 2,1061 | 10,7 |
| 38 | Br | 81 | 3/2 | 2,2700 | 11,5 |
| 37 | Rb | 85 | 5/2 | 1,3534 | 4,1 |
| 37 | Rb | 87 | 3/2 | 2,7510 | 14,0 |
| 49 | In | 113 | 9/2 | 5,489 | 9,3 |
| 49 | In | 115 | 9/2 | 5,502 | 9,3 |
| 53 | I | 127 | 5/2 | 2,8105 | 8,6 |
| 55 | Cs | 133 | 9/2 | 3,316 | 5,5 |
| 56 | Ba | 135 | 3/2 | 0,8364 | 4,3 |
| 56 | Ba | 137 | 3/2 | 0,9354 | 4,8 |
| 81 | Tl | 203 | 1/2 | 1,6121 | 24,6 |
| 81 | Tl | 205 | 1/2 | 1,6280 | 24,8 |

Abb. 14. Tabelle zur Larmor-Frequenz $\nu_0 = \frac{g_I \cdot m_K \cdot H_0}{h}$ verschiedener Kerne für ein Magnetfeld $H_0 = 10^4$ Gauß. Der Spin ist in Einheiten von \hbar , die magnetischen Momente μ sind in Einheiten des Kernmagneton m_K angegeben (*Amer. J. Physics* 18 [1950] 440)

b) Praktischer Nachweis der magnetischen Kernresonanz

Kerninduktion nach BLOCH (Zweispulenordnung). Diese Anordnung ist aus Abb. 15 ersichtlich. Die einzelnen Kernmagnetchen, die wir uns vorerst als unabhängig voneinander vorstellen wollen, befinden sich in einer Flüssigkeitsprobe im Felde H_0 des Magneten N-S. Das Feld H_1 wird durch einen Hochfrequenzgenerator erzeugt. Die Tatsache, daß bei Erreichung der Resonanzfrequenz ν_0 die magnetischen Kernmomente ihre Winkel gegen H_0 ändern, ergibt eine Induktionwirkung in einer Spule, die senkrecht zur Anregungsspule steht (vgl. Abb. 16, in der die Anregungsspule Sp_1 und die Emp-

fangsspule Sp_2 größer dargestellt sind). Daher wählte BLOCH den Namen Kerninduktion. Da die Kernmagnetchen präzessieren, besitzt das empfangene Signal die Frequenz ν_0 .

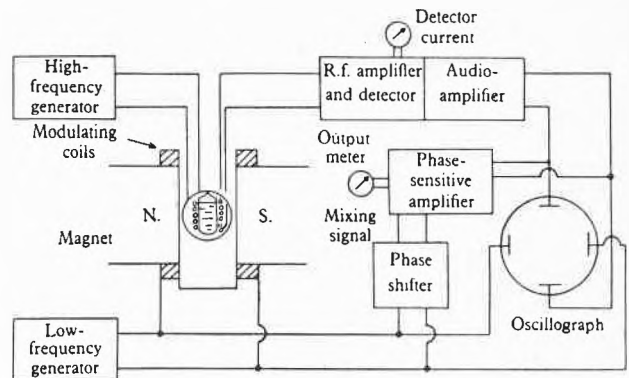


Abb. 15. Schema eines Apparates zur Beobachtung der Kerninduktion nach BLOCH (Zweispulenmethode) (E. R. ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance*, S. 57)

Das Feld H_1 , das, wie wir gesehen haben, mit der Frequenz ν_0 rotieren muß, würde in einer Empfängerspule, deren Fläche nicht senkrecht auf der Ebene des rotierenden H_1 -Feldes stehen würde, so große Induktionssignale erzeugen, daß diejenigen der kippenden Kernmagnetchen nicht mehr sichtbar wären.

Zur Erzeugung des rotierenden H_1 -Feldes gibt es eine elegante Lösung dadurch, daß anstelle des rotierenden (zirkular polarisierten) H_1 -Feldes ein linear polarisiertes H_1 -Feld mit der Amplitude $2 \cdot H_1$ benutzt wird. Dieses läßt sich in ein links- und ein rechts-zirkulares Feld H_1 zerlegen, wobei nur das eine zirkulare Feld die Resonanzbedingung erfüllt, während das andere für die Resonanz ohne Bedeutung ist. Die Zusammensetzung zweier entgegengesetzt zirkular polarisierter Komponenten zu einer einzigen linear polarisierten läßt sich in einem Modellversuch demonstrieren. Die Abb. 17 illustriert dieses Experiment. Rotiert der innere Arm l_1 in positivem, der äußere l_2 in negativem Drehsinn mit der gleichen Frequenz, dann beschreibt die Spitze S eine Hin- und Herbewegung auf der Strecke AB. Daraus geht hervor, daß für die Erzeugung der Kerninduktion ebenfalls ein linear polari-

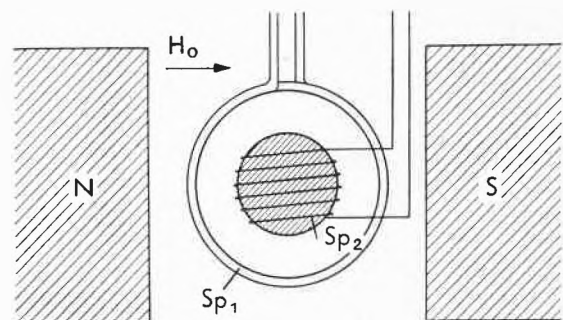


Abb. 16. Zur Kerninduktion nach BLOCH. Die Anregungsspule Sp_1 erzeugt das Feld H_1 senkrecht zu H_0 ; Sp_2 = Empfängerspule

siertes H_1 -Feld verwendbar ist, womit man eben zu der in Abb. 15 wiedergegebenen Zweispulenanordnung kommt. Nach dem Vorschlag von BLOCH ist es heute üblich, von Kerninduktion zu sprechen, wenn diese Anordnung gemeint ist.

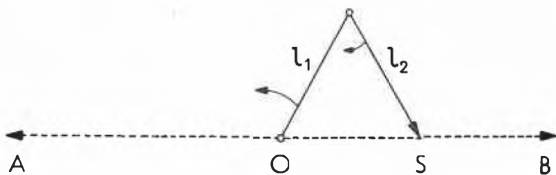


Abb. 17. Modellversuch zur Zusammensetzung zweier zirkularpolarisierter Lichtkomponenten zu linear polarisiertem Licht. Die Spitze S bewegt sich auf der geradlinigen Bahn AB hin und her

Zur Aufnahme des Kerninduktionssignales wird so vorgegangen: Die Frequenz des Feldes H_1 wird konstant gehalten und die Probe in dieses Feld gebracht. Durch langsame Variation des Feldes H_0 um wenige Gauß wird die Resonanzfrequenz ν_0 geändert, in unserem Versuch mit der Modulationsfrequenz von 50 Hz, und zwar unter Verwendung von Zusatzspulen. Wird nun die Resonanzfrequenz erreicht, so kippen die Kernmagnetchen und erzeugen in der Empfangsspule ein Induktionssignal, das verstärkt, gleichgerichtet und dann den y-Platten eines Oszillographen zugeführt wird. An die x-Platten wird die langsame Modulationsfrequenz des H_0 -Feldes angelegt, so daß auf dem Schirm das Induktionssignal in Abhängigkeit der Frequenz der präzessierenden Kernmagnetchen erscheint. Das Signal wird je Modulationsperiode zweimal durchlaufen. Die Größenordnung der entstehenden Signalspannungen beträgt 10^{-4} Volt. Wichtig bei diesem Versuch ist die gute Justierung der Empfangsspule, da sonst eine direkte Induktionwirkung entsteht. Man könnte natürlich auch die Frequenz des H_1 -Feldes modulieren und das Feld H_0 konstant halten, doch wäre das komplizierter, da dann auch die nachfolgenden abgestimmten Verstärker in der Frequenz geändert werden müßten.

Kernresonanz nach PURCELL (Einspulenordnung). Diese zweite Möglichkeit zum Nachweis der Kernreso-

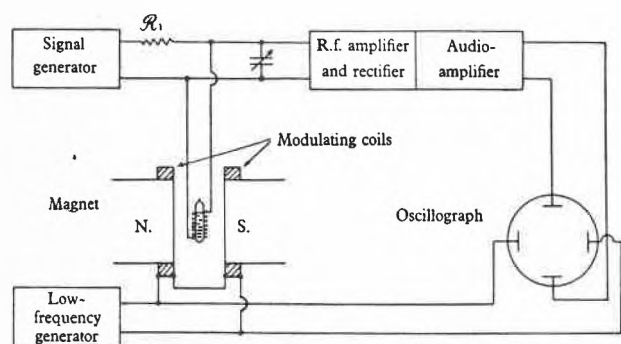


Abb. 18. Schema eines Apparates zur Beobachtung der Kernresonanz nach PURCELL (Einspulenmethode) (F. R. ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance*, S. 57)

nanz basiert auf der Tatsache, daß bei Resonanz zwischen H_1 -Feld und Larmor-Präzession aus dem Hochfrequenzfeld Energie absorbiert wird, was in einer Spannungsänderung an der Spule bemerkbar wird (Abb. 18). Diese Spannungsänderung beträgt bei wenig günstigen Fällen nur etwa 10^{-5} . Sie wird verstärkt und gleichfalls einem Oszillographen zugeführt. Dabei wird ebenso das H_0 -Feld moduliert und die Modulationsfrequenz auf die x-Platten des Oszillographen gebracht. Stimmt die Larmor-Frequenz mit der Frequenz von H_1 überein, so ergibt sich Resonanz, und auf dem Oszillographen wird das Resonanzsignal aufgezeichnet. PURCELL hat bei dieser Anordnung dem Phänomen den Namen magnetische Kernresonanz gegeben. Einige Resultate, wie sie aus der Einspulenordnung hervorgehen, finden sich in der Abb. 19.

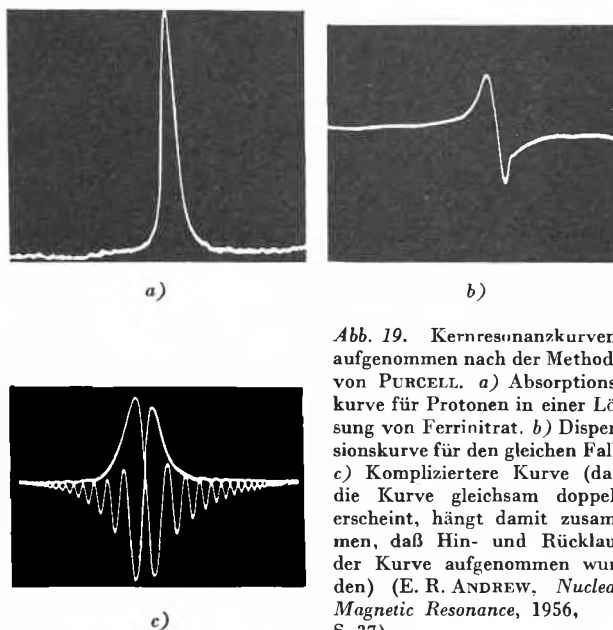


Abb. 19. Kernresonanzkurven, aufgenommen nach der Methode von PURCELL. a) Absorptionskurve für Protonen in einer Lösung von Ferrinitrat. b) Dispersionskurve für den gleichen Fall. c) Kompliziertere Kurve (daß die Kurve gleichsam doppelt erscheint, hängt damit zusammen, daß Hin- und Rücklauf der Kurve aufgenommen wurden) (E. R. ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance*, 1956, S. 37)

Bisher haben wir isolierte Kerne mit ihren Übergängen betrachtet und dann ohne Bedenken diesen Einzelfall auf ein *gesamtes System von Kernen* übertragen. Betrachten wir nun Kerne mit dem Spin $1/2$, so ergeben sich für diese zwei Einstellmöglichkeiten, deren Energieunterschied $2 \cdot \mu \cdot H_0$ beträgt. Legen wir das H_1 -Feld an, so erhalten wir durch Absorption Übergänge nach größerer Energie und durch induzierte Emission solche nach kleinerer Energie. Die Wahrscheinlichkeiten für die beiden Übergänge sind gleich, da die Wahrscheinlichkeit für spontane Emission vernachlässigbar klein ist. Es entstünden daher gleich viele Absorptions- und Emissionsakte, und es könnte somit kein Induktionseffekt nachgewiesen werden, wenn beide Energiezustände gleich besetzt wären. Da jedoch die Energie der beiden Zustände ein wenig verschieden ist, befinden sich im tieferen Zustand etwas mehr Kerne als im höheren. Es gilt:

$$\frac{N_h}{N_t} = e^{-\frac{2 \cdot \mu \cdot H_0}{k \cdot T_s}}$$

N_h und N_t = Besetzungszahlen im höheren und tieferen Energiezustand,

T_s = Gleichgewichtstemperatur des Spinsystems,

k = Boltzmannsche Konstante ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Ws/Grad).

Ist T_s = Zimmertemperatur (290°K), $H = 10^4$ Gauß = $\frac{10^7}{4\pi}$ A/m und handelt es sich um Protonen, so ergibt sich folgender Wert für den obigen Quotienten:

$$\frac{N_h}{N_t} = e^{-\frac{2 \cdot \mu \cdot H_0}{k \cdot T_s}} \approx 1 - \frac{2 \cdot \mu \cdot H_0}{k \cdot T_s} = 1 - 7,0 \cdot 10^{-6}$$

Dabei ist für $\mu = I \cdot g_I \cdot m_K = \frac{1}{2} \cdot 5,59 \cdot 6,35 \cdot 10^{-33}$ Vs · m eingesetzt worden (vgl. S. 5 und S. 6).

Der Überschuss der Population im tieferen gegenüber dem höheren Niveau ist demnach außerordentlich klein (in unserem Zahlenbeispiel weniger als ein tausendstel Prozent), genügt jedoch wegen der großen Zahl der beteiligten Kerne, um eine makroskopisch zu beobachtende Kerninduktion hervorzurufen.

Damit sollen die theoretischen Überlegungen zur Kerninduktion oder magnetischen Kernresonanz abgeschlossen werden. Diese Erscheinung wurde zunächst als direktester Nachweis des Kernspins und des magnetischen Kernmomentes angeführt. Der hauptsächlichste Grund, warum dieses Phänomen eine so ausführliche Besprechung erfuh, sind aber die großen Anwendungsmöglichkeiten in der Strukturchemie.

c) Bedeutung der magnetischen Kernresonanz für die Chemie

Wir haben erfahren, daß sich Übergänge in einem Kernsystem ereignen, wenn wir auf dieses System mit einer Radiofrequenz einstrahlen, welche die Bedingung erfüllt:

$$\omega_0 = \gamma \cdot H,$$

$$\gamma = \frac{\text{gyromagnetisches Verhältnis}}{\text{magnetisches Moment des Kerns}} = \frac{\text{Kernspin}}{\text{Kernspin}}$$

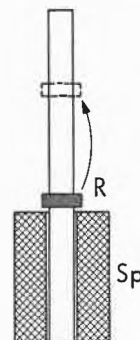
H = magnetische Feldstärke, die am Ort des Kerns wirkt.

Für einen isolierten Kern entspricht H der Feldstärke H_0 , die vom benutzten Magneten erzeugt wird. Für einen Kern dagegen, der in einem Atom- oder Molekülverband steckt, wird durch die diamagnetische Wirkung der Elektronenhülle das äußere Feld H_0 geschwächt. Es ist dies eine Induktionswirkung in der Elektronenhülle, durch die das magnetische Feld H_0 am Ort des Kerns verkleinert wird.

Makroskopisch kann diese Induktionswirkung mit einem Aluminiumring, der an die Stelle der Elektronenhülle tritt, vorgeführt werden (Abb. 20). Es resultiert hier eine Abstoßung zwischen Ring R und Feldspule Sp .

Die Abschwächung des Feldes am Ort des Kerns bedingt nun für den abgeschirmten Kern eine etwas kleinere Resonanzfrequenz ω_{abg} gegenüber der Frequenz ω_f des nicht abgeschirmten Kerns:

$$\omega_{abg} = \gamma \cdot (H_0 - \Delta H_0), \quad \omega_f = \gamma \cdot H_0.$$



Die Differenz $\omega_f - \omega_{abg} = \Delta\omega$ wird als *chemical shift* bezeichnet.

Ein sehr schönes Beispiel zur Illustration liefert Äthylalkohol mit einer Methyl-, einer Methylen- und einer Hydroxyl-Gruppe:



Abb. 20. Induktionswirkung in Al-Ring. Abstoßung des Ringes R und der Magnetfeldspule Sp

In allen drei Gruppen sind Protonen mit dem Spin $\frac{1}{2}$ vorhanden, während ^{12}C und ^{16}O den Spin 0 besitzen. Die Protonen der Methylgruppe sind am stärksten, diejenigen der Hydroxylgruppe am schwächsten abgeschirmt. In der Abb. 21, welche das magnetische Kernresonanzspektrum von Äthylalkohol wiedergibt, erkennt man die drei Resonanzfrequenzen. Strahlt man eine bestimmte Radiofrequenz ω ein und steigert man das Magnetfeld langsam, dann erfahren zuerst die Protonen der Hydroxylgruppe Resonanzübergänge (in der Abb. 21 gehört die Resonanzspitze rechts zu dieser Gruppe), im weiteren folgen die Übergänge in der Methylengruppe und schließlich jene der Methylgruppe mit der stärksten Abschirmung. Diese *Feinstruktur des magnetischen Kernresonanzspektrums* wurde in den Jahren 1950 und 1951 entdeckt. Für den Chemiker ist dabei die

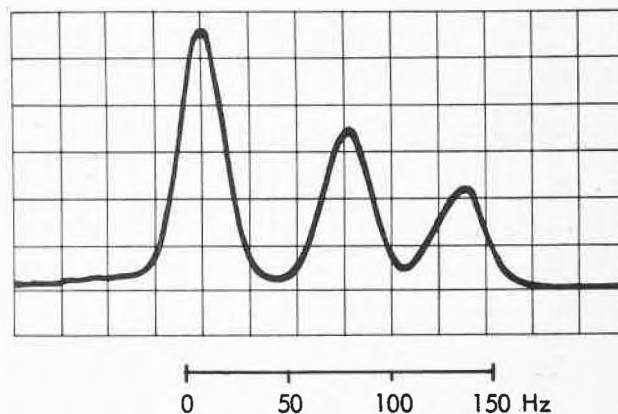


Abb. 21. *Chemical shift* von Äthylalkohol mit drei Resonanzen: rechts für die OH-Gruppe, in der Mitte für die CH_2 -Gruppe und links für die CH_3 -Gruppe (BLOCH, ARNOLD und ANDERSON, CERN 55-18, 125, Sept. 1955)

Tatsache wichtig, daß die gleichen Kerne in einem Molekül einen verschiedenen *chemical shift* aufweisen, wenn sie von verschiedenen Elektronenkonfigurationen umgeben sind.

In der Abb. 21 zeigen die beiden äußersten Resonanzlinien bei einem Feld H_0 von 7600 Gauß einen Feldstärkenunterschied von 0,03 Gauß. Dies bedeutet den sehr kleinen relativen Unterschied von $0,4 \cdot 10^{-5} H_0$, woraus man erkennt, daß es schon sehr homogene Felder braucht, um Unterschiede im *chemical shift* nachweisen zu können, müssen doch die Feldschwankungen über das Volumen der etwa 1 cm^3 großen Probe beträchtlich kleiner als $10^{-5} H_0$ sein. Sonst erscheint das Resonanzsignal eines bestimmten Kernes als breite Linie, in der Unterschiede wie der *chemical shift* untergehen.

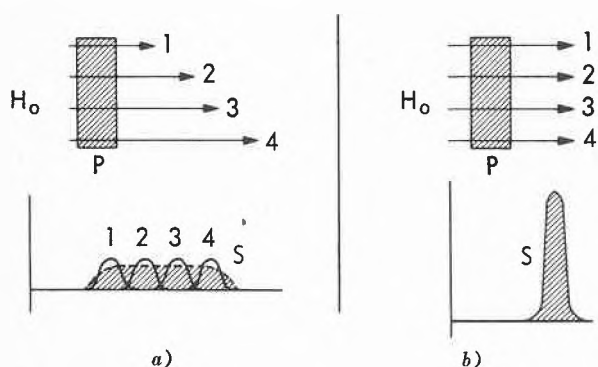


Abb. 22. Einfluß von Inhomogenitäten des Feldes H_0 auf das Signal. P = Probe, S = Signal, H_0 = Magnetfeld

In Abb. 22 ist der Einfluß einer Inhomogenität des Feldes H_0 dargestellt. Die vier waagrecht Pfeile deuten an, daß das Feld nach unten zunimmt (Abb. 22 a oben). Hat die Larmor-Frequenz die richtige Größe bei 4 erreicht, dann wird ein entsprechendes Signal entstehen. Wird H_0 verstärkt, dann wird es bei 4 zu hoch sein, dafür entsteht aber ein Signal bei 3, usw. Es wird also eine breite Linie entstehen, wie sie in der Abb. 22 a unten durch eine gestrichelte Linie angedeutet ist. In der Abb. 22 b findet sich das entsprechende Signal bei vollkommener Homogenität von H_0 . Dieses Signal ist schmal und hoch, doch ist die zugehörige schraffierte Fläche gleich groß wie im Falle des inhomogenen Feldes.

Es ist oben der zu den beiden äußeren Resonanzlinien der Abb. 21 gehörige Feldunterschied ΔH_0 mit 0,03 Gauß angegeben worden. Daraus kann der entsprechende Frequenzunterschied $\Delta \nu$ abgeleitet werden (vgl. die Berechnung der Larmor-Frequenz für Protonen S. 6):

$$\Delta \nu = \frac{\Delta \omega}{2\pi} = \frac{\gamma \cdot \Delta H_0}{2\pi} = \frac{g_I \cdot m_K \cdot \Delta H_0}{h} = 127 \text{ Hz.}$$

Es ist noch zu erwähnen, daß $\Delta \nu$ beim *chemical shift* proportional der äußeren Feldstärke H_0 wächst. Dies ist auch ohne weiteres verständlich, da die Induktionwirkung in der Elektronenhülle auch proportional zum äußeren Feld anwächst.

Das Spektrum von Äthylalkohol zeigt noch eine zweite, für den Chemiker wichtige Eigenschaft: Die zu den drei Gruppen gehörenden Induktionssignale weisen verschiedene Flächen auf, die sich wie 3:2:1 verhalten (Abb. 21). Dies rührt daher, daß in der Methylgruppe drei gleichwertige Protonen zum Signal beitragen, in der Methylengruppe dagegen zwei Protonen und in der Hydroxylgruppe nur ein Proton. Die Spektren der magnetischen Kernresonanz sind demnach auch für Probleme der quantitativen Analyse brauchbar und liefern so ein außerordentlich wirksames Hilfsmittel für die chemische Analyse und für die Strukturbestimmung.

Neben der eben besprochenen Art der Feinstruktur, die durch die verschiedene Abschirmung der Kerne bedingt ist, gibt es noch eine zweite Art, die *Spin-Spin-Wechselwirkung*. Auch diese ist in den Jahren 1950 und 1951 aufgefunden worden. Es hat sich gezeigt, daß sie für den Strukturchemiker noch wichtiger ist als die erste Art. Abb. 23 zeigt nochmals das Spektrum von Äthylalkohol, aber mit größerer Auflösung, das heißt mit noch homogenerem Magnetfeld¹. Hier sind die Feldinhomogenitäten über die ganze Probe kleiner als $10^{-6} H_0$. Oben ist das Spektrum für unreinen (nicht extrem reinen), unten dasjenige für reinen Alkohol zu sehen. Rein bedeutet hier, daß in dem Alkohol keine Spuren von H^+ - oder OH^- -Ionen vorkommen, wobei 10^{-5} -normal schon als Verunreinigung zu gelten hat. Betrachten wir nun zunächst das obere Spektrum des unreinen Alkohols,

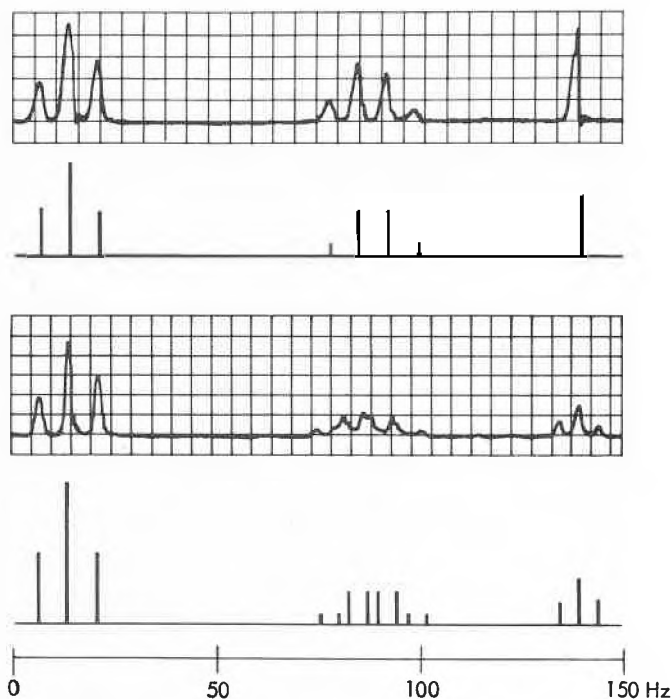


Abb. 23. Spektrum für Äthylalkohol mit Feinstruktur 1. Ordnung. Oben leicht unreiner, unten extrem reiner Alkohol (CERN 55-18, 133, Sept. 1955, und J. T. ARNOLD, *Physic. Rev.* 102 [1956] 144)

¹ JAMES T. ARNOLD, *Physic. Rev.* 102 (1956) 144.

so erkennen wir, daß die drei Linien von vorher eine Struktur aufweisen. Die Linie der Methylgruppe zeigt drei Komponenten, deren Intensitäten sich wie 1:2:1 verhalten, diejenige der Methylengruppe vier Komponenten mit den Intensitäten 1:3:3:1. Einzig die Linie der Hydroxylgruppe ist nicht aufgelöst.

Diese weitere Feinstruktur ist unabhängig vom Felde H_0 und hat somit ihre Ursache nicht in einem Abschirmungseffekt. Dagegen zeigt sich die höchst bedeutsame Eigenschaft, daß diese neue Feinstruktur von Einflüssen der magnetischen Momente der Nachbarmoleküle des die Resonanz verursachenden Kernes abhängt, und ferner, daß in erster Näherung die Zahl der Linien und ihre relativen Intensitäten durch die möglichen Spinstellungen der Nachbarmoleküle und durch das statistische Gewicht dieser Stellungen bestimmt werden. Wir betrachten im Beispiel des Äthylalkohols zuerst die Wechselwirkung zwischen den beiden Gruppen links mit drei bzw. zwei äquivalenten Protonen. Die Einstellmöglichkeiten für den Spin in der Methylengruppe sind in Abb. 24a ersichtlich. Es gibt die drei Möglichkeiten 1, 0, -1 für den Gesamtspin der beiden Protonen, wobei zum Spin 0 das doppelte Gewicht der beiden anderen Möglichkeiten gehört. Die zufolge dieser verschiedenen Einstellmöglichkeiten entstehenden Zusatzfelder in der CH_3 -Gruppe links verursachen also eine dreifache Aufspaltung, wie sie vorher erwähnt worden ist. Das Besondere für den Chemiker liegt in der Tatsache, daß es die benachbarte Gruppe ist, welche diese zweite Aufspaltung bewirkt. Gehen wir nun umgekehrt zu den Einstellmöglichkeiten der Spins der drei äquivalenten Protonen in der CH_3 -Gruppe über (Abb. 24b), so kommen wir entsprechend auf die vier Möglichkeiten des Gesamtspins von $+\frac{3}{2}$, $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ und $-\frac{3}{2}$, die in der benachbarten CH_2 -Gruppe eine vierfache Aufspaltung im Intensitätsverhältnis 1:3:3:1 ergeben.

| Spin | Statistisches Gewicht | Spin | Statistisches Gewicht |
|------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| $\uparrow\uparrow$ | + 1 | $\uparrow\uparrow\uparrow$ | $+\frac{3}{2}$ |
| $\uparrow\downarrow$ | 0 | $\downarrow\uparrow\uparrow$ | $+\frac{1}{2}$ |
| $\downarrow\uparrow$ | 0 | $\uparrow\downarrow\uparrow$ | $+\frac{1}{2}$ |
| $\downarrow\downarrow$ | - 1 | $\uparrow\uparrow\downarrow$ | $+\frac{1}{2}$ |
| | | $\downarrow\downarrow\uparrow$ | $-\frac{1}{2}$ |
| | | $\downarrow\downarrow\downarrow$ | $-\frac{1}{2}$ |
| | | $\uparrow\downarrow\downarrow$ | $-\frac{1}{2}$ |
| | | $\downarrow\downarrow\downarrow$ | $-\frac{3}{2}$ |

a) Einstellungsmöglichkeiten in der CH_2 -Gruppe

b) CH_3 -Gruppe

Abb. 24. Zur Spin-Spin-Wechselwirkung im Äthylalkohol

Ebenfalls interessant an diesem Spektrum ist die nicht aufgespaltete Linie der Hydroxylgruppe, die doch ähnlich wie die Gruppe links in drei Komponenten unterteilt sein sollte. Eine naheliegende Erklärung ist im ra-

sehen Austausch des Hydroxylprotons mit den H^+ - oder OH^- -Ionen der Umgebung gegeben. Damit mitteln sich die Feldunterschiede heraus, und das Proton befindet sich sozusagen im gemittelten Feld konstanter Größe, so daß eine vollkommene Verschmierung entsteht. Vermöglicht man den Austausch des Hydroxylprotons oder setzt man ihn wenigstens stark herunter, indem man die Reinheit so weit steigert, daß praktisch keine H^+ - oder OH^- -Ionen als Verunreinigung mehr vorkommen, erhält man auch tatsächlich die erwartete dreifache Aufspaltung in der OH-Gruppe (vgl. Abb. 23 unten rechts). Gleichzeitig wird durch die OH-Gruppe jede der vier Komponenten der mittleren Gruppe nochmals in zwei Linien aufgeteilt, wogegen bei der Gruppe links dieser Einfluß nicht feststellbar ist.

Die Verhältnisse, wie sie durch den Reinheitsgrad bestimmt sind, können schön verfolgt werden, indem man die Struktur in Abhängigkeit vom HCl-Gehalt des Alkohols verfolgt. Abb. 25 zeigt die Resultate für die Methylengruppe bei drei verschiedenen HCl-Zusätzen. Aus solchen Experimenten lassen sich auch die Austauschzeiten bzw. die Austauschfrequenzen direkt ermitteln.

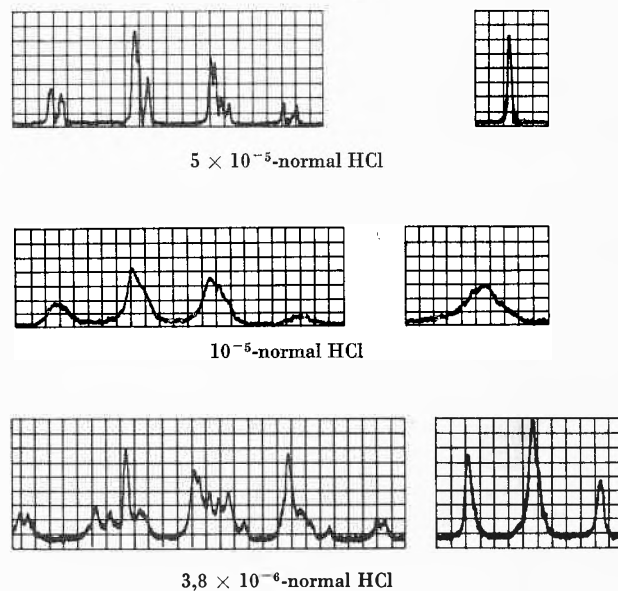


Abb. 25. Spektrum für die Methylen- und Hydroxylgruppe des Äthylalkohols bei verschieden starker Verunreinigung mit Salzsäure. Feinstruktur höherer Ordnung (CERN 55-18, 148, Sept. 1955)

Unsere bisherige Betrachtung der Spin-Spin-Wechselwirkung ist eine erste Annäherung des Problems. In der folgenden Abb. 26 sehen wir das Äthylalkoholspektrum mit der bisher besten Auflösung. Die vorherigen Einzelnen zeigen weitere Feinstruktur. Die beiden äußeren Komponenten der Methylgruppe zum Beispiel sind nochmals in je drei Linien aufgelöst. Auch diese weitere Feinstruktur läßt sich erklären, wobei aber die Spin-Spin-Wechselwirkung in höherer Ordnung in Betracht gezogen werden muß.

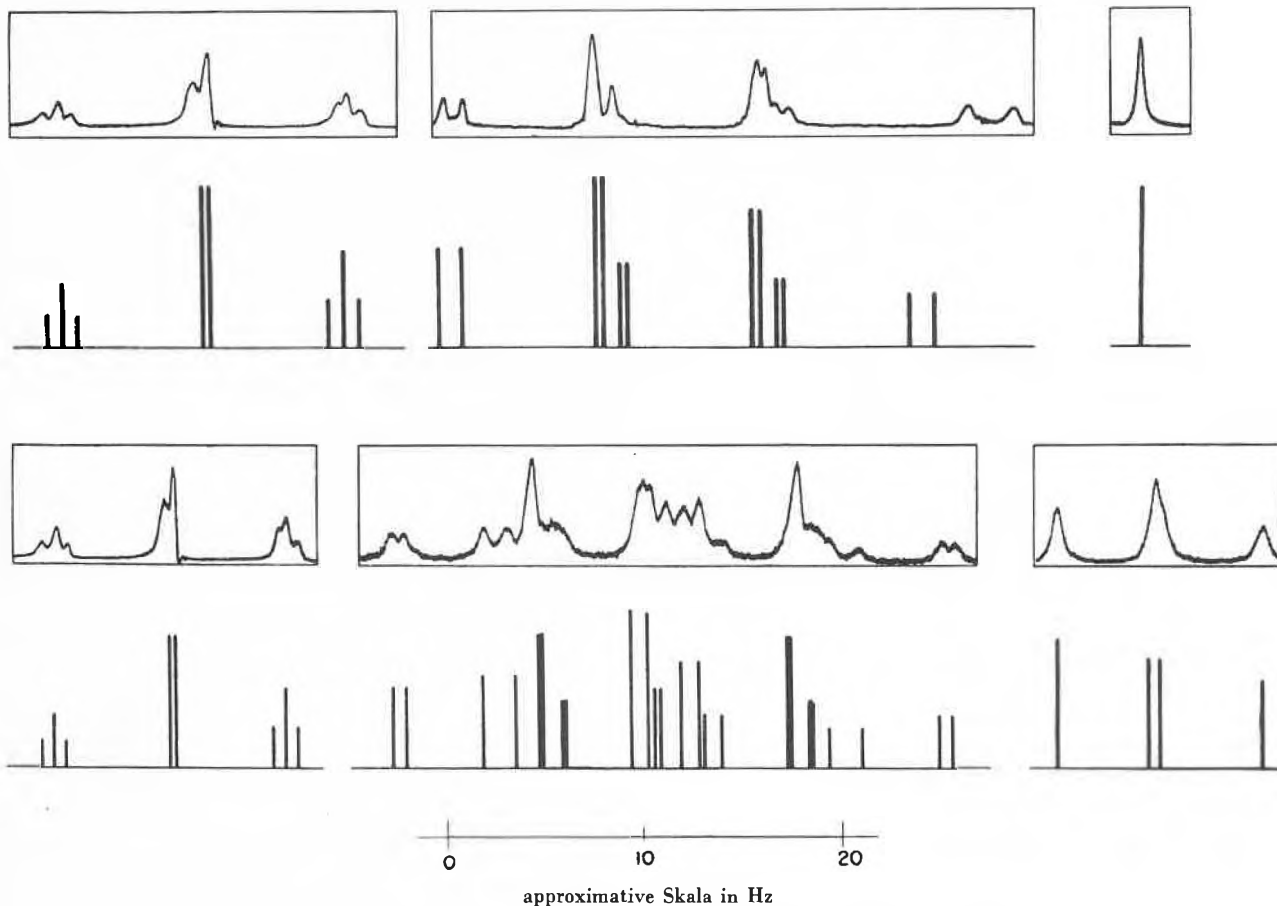


Abb. 26. Spektrum des Äthylalkohols mit hoher Auflösung (CERN 18, 125, Sept. 1955)

Ein Wort zu der Erklärung der Spin-Spin-Wechselwirkung ist noch notwendig. Es handelt sich genau genommen nicht um eine direkte Wechselwirkung zwischen benachbarten Kernen bzw. deren Spins. Wie Rechnungen gezeigt haben, ist diese Wirkung zu klein. Der Vorgang besteht zunächst in einer magnetischen Wechselwirkung des Kerns mit den Elektronenspins der eigenen Elektronenhülle. Diese wirken ihrerseits auf die Elektronenspins der Valenzelektronen, die dann mit dem benachbarten Kern eine weitere Wechselwirkung erzeugen.

In einem Modellversuch läßt sich diese indirekte Wechselwirkung vorführen. In Abb. 27 a ist zunächst das Verhalten bei direkter Wechselwirkung ersichtlich. Wird

das Magnetchen N-S gedreht, so dreht sich der Kern links mit. Bei der Abb. 27 b vermitteln die Valenzelektronen darstellenden Magnetchen die Wechselwirkung, und zwar so langsam, daß das Fortschreiten der Wirkung gut verfolgt werden kann.

Neben dem klassischen Beispiel des Äthylalkohols sollen noch einige weitere Fälle erwähnt werden. In Abb. 28 erkennen wir das Spektrum von 1,1,2-Trichloräthan. Wir haben eine Gruppe mit einem Proton (CHCl_2) und eine solche mit zwei Protonen (CH_2Cl).

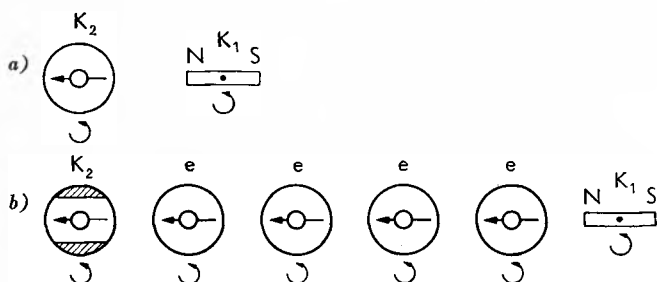


Abb. 27. Zur Spin-Spin-Wechselwirkung. $K_1 = 1$. Kern, $K_2 = 2$. Kern, $e =$ Elektronen

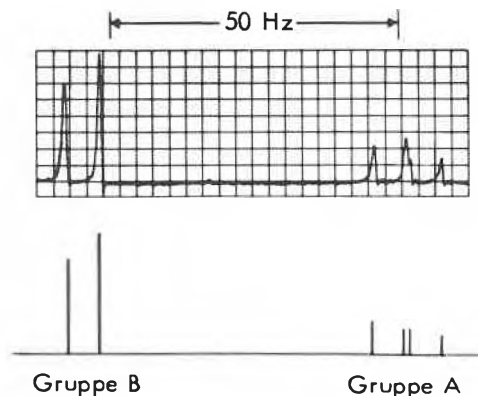


Abb. 28. Spektrum von 1,1,2-Trichloräthan mit einem Dublett und einem Quartett (CERN 55-18, 202, Sept. 1955)

Die erste Gruppe führt zu einem Dublett in der zweiten Gruppe und umgekehrt die zweite Gruppe zu einem Triplet in der ersten Gruppe.

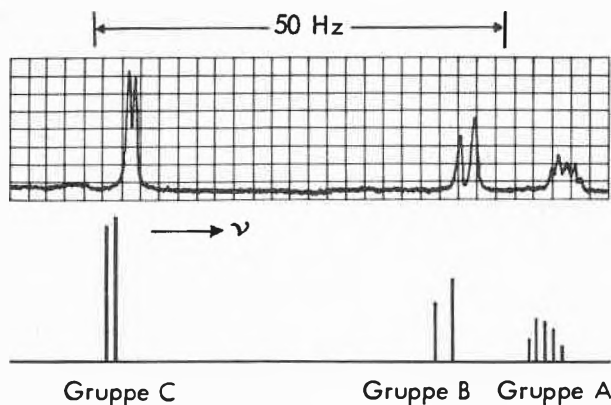
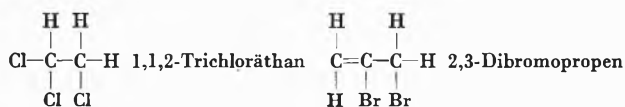


Abb. 29. Spektrum von 2,3-Dibromopropen mit drei Gruppen; darunter die sich aus der Theorie ergebenden Linien (*Physic. Rev.* 102 [1956] 163)

Als weiteres Beispiel ist in Abb. 29 das Feinstrukturspektrum von 2,3-Dibromopropen ersichtlich. Es zeigt das Vorhandensein von drei Protonen, die nicht äquivalent sind. Daß die beiden zu dem doppelt gebundenen Kohlenstoff gehörenden Protonen nicht äquivalent sind, ist darauf zurückzuführen, daß die Doppelbindung die freie Rotation dieser Gruppe verhindert. Die Zuordnung der Linien zu den einzelnen Gruppen ist hier schon nicht mehr so einfach, doch kann zum Beispiel das Proton oben links durch ein Deuteron ersetzt werden. Dann muß die zu diesem Proton gehörende Gruppe verschwinden. Die beiden Protonen links ergeben in der Gruppe rechts ein Dublett, ebenso verursacht das Proton links unten beim Proton links oben ein Dublett, dagegen entsteht aus der Beeinflussung des Protons unten links durch die übrigen drei Protonen ein Quintett (Gruppe A rechts im Spektrum).

Abb. 30 zeigt das Spektrum des Ammonium-Ions $^{14}\text{NH}_4^+$. Da ^{14}N den Spin 1 besitzt, ergibt sich ein Triplet für die Protonenresonanz (3 Resonanzlinien) gemäß den Spineinstellungen 1, 0 und -1 .

Das entsprechende Spektrum für das $^{15}\text{NH}_4^+$ -Ion enthält anstelle des Triplets ein Dublett, da der Spin von ^{15}N $\frac{1}{2}$ ist und so nur die Einstellungen $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ ermöglicht (Abb. 31).

Als letztes Beispiel ist in Abb. 32 das Spektrum von flüssigem, wasserfreiem Ammoniak zu sehen. Die Aufspaltung in das Protonentriplett stammt vom Isotop ^{14}N . Die starke Verbreiterung der Linien erklärt sich aus dem Quadrupolmoment (Abweichung des Kernes von der Kugelgestalt) von ^{14}N . Dagegen sind die beiden

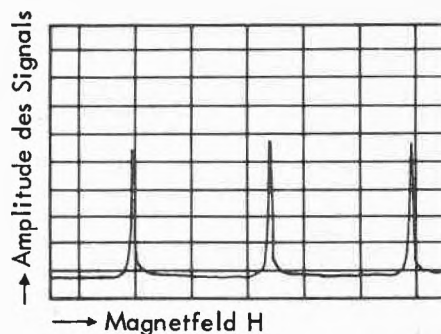


Abb. 30. Spektrum des Ammonium-Ions $^{14}\text{NH}_4^+$. Die drei Signale stellen das Protonen-Triplett dar (nach einer Aufnahme von Professor OGC)

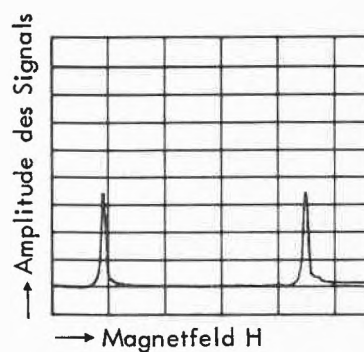


Abb. 31. Spektrum des Ammonium-Ions $^{15}\text{NH}_4^+$. Die beiden Signale stellen das Protonen-Dublett dar (nach einer Aufnahme von Professor OGC)

durch Spin-Spin-Kopplung mit dem ^{15}N -Isotop entstandenen Linien, die sich als nicht sehr ausgeprägte Spitzen auf dem absteigenden Teil der Hauptlinie links und auf dem ansteigenden der Hauptlinie rechts bemerkbar machen, viel weniger breit, da ^{15}N kein Quadrupolmoment besitzt. Der natürliche ^{15}N -Gehalt macht 0,37% aus.

Zusammenfassung: Diese wenigen Beispiele genügen, um die Wirksamkeit der hochauflösenden magnetischen Kernresonanz für Probleme der Strukturchemie und der

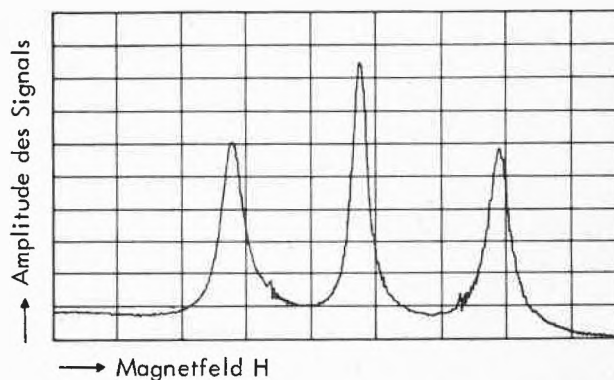


Abb. 32. Protonenspektrum von wasserfreiem, flüssigem NH_3 (nach einer Aufnahme von Professor OGC)

Analyse darzulegen. Das Spezielle, worin sich diese Spektren von denjenigen der Lichtspektroskopie (ultraviolett, sichtbar, ultrarot) unterscheiden, ist die Tatsache, daß nicht nur das Molekül (oder eine Molekül-

gruppe) das Spektrum bestimmt, sondern daß es von seiner Umgebung maßgebend beeinflusst wird, was für die Aufklärung von Strukturproblemen besonders wertvoll ist.

Anwendungen der magnetischen Kernresonanz in der Chemie

Von H. PRIMAS

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule

Magnetische Wechselwirkungen der Kerne mit der molekularen Umgebung

Die Frequenz ν der bei einem Kernresonanzexperiment absorbierten bzw. emittierten Strahlung ist durch folgende Relation gegeben:

$$\nu = (\mu/hI) \cdot B_K.$$

wobei μ das magnetische Moment und I der Spin des Kernes ist. B_K ist die am Atomkern wirksame magnetische Feldstärke und setzt sich zusammen aus dem von außen angelegten statistischen Magnetfeld B_0 , einem kleinen, von makroskopischen Suszeptibilitätseffekten herrührenden Korrekturfeld B_S und aus Zusätzen B_{inter} und B_{intra} , die von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen stammen.

$$B_K = B_0 + B_S + B_{\text{inter}} + B_{\text{intra}}.$$

Im allgemeinen haben diese Terme folgende Größenordnungen:

$$\begin{array}{ll} B_0 & 5 \dots 15 \text{ kGauß} \\ B_S & 0 \dots 10^{-5} B_0 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} B_{\text{inter}} + B_{\text{intra}} & 0,1 \dots 100 \text{ Gauß in Festkörpern} \\ & 0,1 \text{ mGauß} \dots 0,1 \text{ Gauß in Flüssigkeiten} \end{array}$$

Der von der makroskopischen Probe herrührende Term B_S läßt sich für Suszeptibilitätsmessungen verwerten, ist aber im allgemeinen in der Kernresonanzspektroskopie eher ein unerwünschter Störfaktor. Er läßt sich durch geeignete experimentelle Anordnungen eliminieren. Die intermolekularen Wechselwirkungen erlauben oft wertvolle Aufschlüsse über die Struktur von Lösungen, über Assoziationen usw., lassen sich aber durch experimentelle Maßnahmen vielfach auf ein unbedeutendes bzw. einkalkulierbares Maß reduzieren. Im folgenden sei lediglich auf die viel wichtigeren intramolekularen Wechselwirkungen näher eingegangen.

Über die Struktur der intramolekularen Wechselwirkungen gibt uns die Quantenmechanik erschöpfende Auskunft und erlaubt uns, in einfachen Fällen die Probleme auch explizite zu lösen. Es ist nun durchaus nicht so, daß der Chemiker, der die Kernresonanz auf chemische Probleme anwenden möchte, die quantenmechanische Behandlung beherrschen müßte. Einige einfache,

leicht anzuwendende *Resultate* der quantenmechanischen Berechnungen bilden zusammen mit dem heute schon sehr umfangreich vorliegenden *empirischen* Material das Werkzeug, mit dem auch der mathematisch nicht geschulte Chemiker Kernresonanzspektren auswerten kann. Es sei daher im folgenden die mathematische Formulierung der Wechselwirkung nur ganz oberflächlich gestreift. Die für chemische Anwendungen wichtigsten Wechselwirkungen sind die Zeeman-Wechselwirkung H_Z , die Dipol-Dipol-Wechselwirkung H_{DD} und die Spin-Spin-Wechselwirkung H_{SS} , deren Summe den Wechselwirkungs-Hamiltonoperator ergibt. Die *Zeeman-Wechselwirkung* H_Z beschreibt die Wechselwirkung des magnetischen Dipols des Atomkerns mit dem statischen Magnetfeld B

$$H_Z = (h/2\pi) \sum_j \gamma_j (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_j) \cdot \mathbf{I}_j.$$

h ist die Plancksche Konstante, γ_j das gyromagnetische Verhältnis des j -ten Kernes, \mathbf{I}_j der Spinoperator des j -ten Kernes. Das von außen angelegte statische Magnetfeld \mathbf{B}_0 wird durch die Elektronenhülle der Molekel etwas geändert, und am j -ten Kerne entsteht dadurch ein kleines Zusatzfeld \mathbf{B}_j . Im allgemeinen (falls die Molekel z. B. keine Symmetrie besitzt) ist die Abschirmung des von außen angelegten Magnetfeldes \mathbf{B}_0 durch die Elektronen für jeden Atomkern einer Molekel etwas verschieden, so daß wir jedem Kern ein bestimmtes \mathbf{B}_j zuordnen müssen. Die Theorie ergibt, daß die Zusatzfelder \mathbf{B}_j proportional zu dem äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 sind. Die Größe $\mathbf{B}_j/\mathbf{B}_0$ bezeichnet man als *Chemical Shift* j ; sie ist von der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-6} . Der Effekt des Chemical Shifts besteht darin, daß die Lage der Kernresonanzlinie im Spektrum um die Größe \mathbf{B}_j verschoben erscheint. Der Chemical Shift hängt in komplizierter Weise von den Elektroneneigenfunktionen ab. Seine quantenmechanische Berechnung ist (außer für die aller-einfachsten Moleküle) zu schwierig, um theoretisch zuverlässige Werte zu erhalten. Dagegen sind *empirisch* viele Gesetzmäßigkeiten für den Chemical Shift bekannt; so besteht z. B. eine sehr gute Korrelation zwischen dem Chemical Shift und der strukturellen Gruppe, in welcher sich der betreffende Kern befindet (vgl. Abb. 1). Für den Chemical Shift verschiedener Kerne in verschiedenen

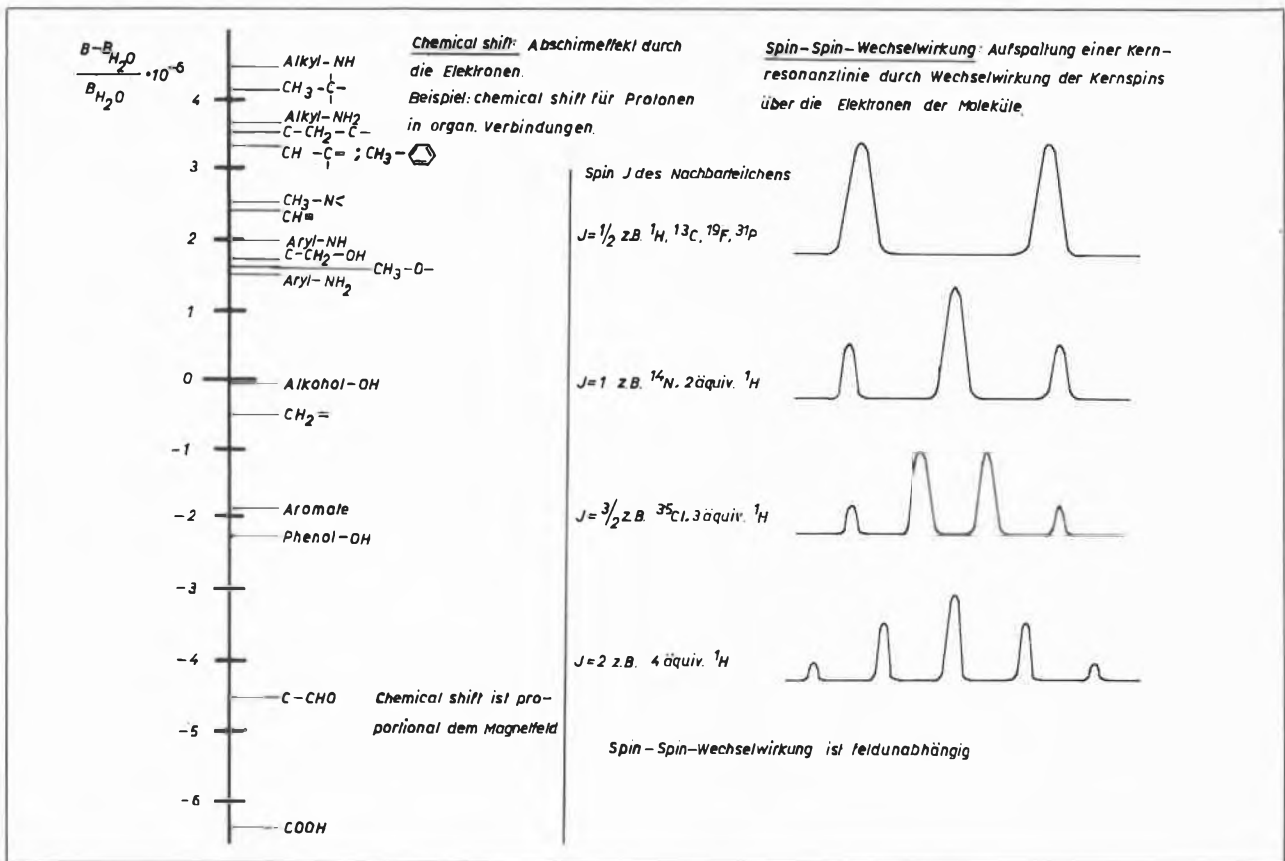


Abb. 1. Chemical Shift und Spin-Spin-Wechselwirkung

Verbindungen bzw. strukturellen Gruppen sind ausführliche Tabellen vorhanden¹.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung H_{DD} beschreibt die direkte magnetische Wechselwirkung der magnetischen Dipole der Atomkerne. In einem starren Kristallgitter ist sie gegeben durch

$$H_{DD} = \sum_{j < k} \{ (m_j m_k) - 3(m_j r_{jk}) \cdot (m_k r_{jk}) \} r_{jk}^{-3}.$$

¹ ¹H: H. S. GUTOWSKY und C. J. HOFFMANN, *J. Chem. Physics* 19 (1951) 1259, 20 (1952) 200. L. H. MEYER, A. SAIKA und H. S. GUTOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4567. B. P. DAILEY und J. N. SHOOLERY, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3977. P. L. CORIO und B. P. DAILEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3043.

¹⁴N: B. E. HOLDER und M. P. KLEIN, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 1956.

¹⁷O: H. F. WEAVER, B. M. TOLBERT und R. C. LAFORCE, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 1956.

¹³C: P. C. LAUTERBUR, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 217. C. H. HOLM, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 707.

³¹P: J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY und R. C. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5715. P. MÜLLER, P. C. LAUTERBUR und J. GOLDENSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3557.

Anmerkung bei der Korrektur: In der Zwischenzeit sind weitere wertvolle und ausführliche Tabellen erschienen: 1. N. F. CHAMBERLAIN *et al.*, *A Catalogue of the NMR Spectra of Hydrocarbons and Their Derivatives*, Hummel Oil and Refining Comp. (Baytown, Texas). 2. A. A. BOTHNER-BY, C. NAAR-COLIN und B. L. SHAPIRO, *NMR Spectra and Structure Correlation*, Vol. II. 3. G. V. D. TIERS, *Characteristic NMR Shielding Values for Organic Structures*, Minnesota Mining and Manufacturing Co. (Minnesota, USA) und *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck. Weiter wird das «American Petroleum Institute» NMR-Spektren durch sein «Research Project 44» publizieren.

Dabei ist m_j das magnetische Moment des j -ten Kernes und r_{jk} der Abstand zwischen dem j -ten und dem k -ten Kern. Diese Wechselwirkung bewirkt eine starke Aufspaltung und Verbreiterung der Kernresonanzlinien. Im allgemeinen überlappen sich diese einzelnen Linien so stark, daß nur eine einzige breite Linie mit einer komplizierten Enveloppe entsteht. Die exakte theoretische Berechnung dieser Enveloppe ist meist sehr schwierig, dagegen konnte VAN VLECK² das exakte zweite Moment dieser Enveloppe berechnen. (Das zweite Moment ist im wesentlichen die Linienbreite der Enveloppe und kann leicht aus dem empirisch beobachteten Spektrum ermittelt werden.) Für einen Einkristall mit starrem Kristallgitter ist nach VAN VLECK das zweite Moment gegeben durch:

$$(3/2) I(I+1) N^{-1} \gamma^2 (h/2\pi)^2 \sum_{j < k} \sum_k (3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6} + (1/3) N^{-1} (h/2\pi)^2 \sum_j \sum_f I_f (I_f + 1) \gamma_f^2 (3 \cos^2 \Theta_{jf} - 1) r_{jf}^{-6},$$

wobei Θ_{jk} Richtungswinkel zwischen den Kernen sind. Diese Relation ist für ein gegebenes Kristallgitter leicht auszuwerten und ergibt Linienbreiten in der Größenordnung 1 bis 100 Gauß. Da die Kernabstände in diese Beziehung mit der sechsten Potenz eingehen, können

² J. H. VAN VLECK, *Physic. Rev.* 74 (1948) 1168.

damit sehr exakte Kernabstände ermittelt werden. Falls das Kristallgitter nicht starr ist, sondern innere Beweglichkeiten (z. B. innere Rotationen) möglich sind, wird die Linienbreite kleiner als die nach der obigen Formel berechnete. Dies rührt daher, daß der Mittelwert über alle Raumrichtungen von $3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1$ verschwindet. Die dabei nötige kritische Frequenz ist von der Größenordnung $m^2/r^3h \approx 10 \dots 100$ kHz. Diese Verkleinerung der Linienbreite durch innere Beweglichkeiten kann für verschiedene Modelle berechnet werden und bildet heute eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Untersuchung von inneren Rotationen in Festkörpern. In Flüssigkeiten ist diese Linienverschmälerung durch die Brownsche Bewegung praktisch vollständig, so daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Flüssigkeiten und Gasen vernachlässigt werden kann. Dies ist der Grund, warum in Flüssigkeiten oft Linienbreiten von weniger als 0,1 mGauß beobachtet werden (relative Linienbreite von der Größenordnung 10^{-8} oder kleiner). Dies gilt allerdings nur für dünnflüssige Substanzen (z. B. Wasser) und Lösungen; in zähflüssigeren Substanzen (wie z. B. Glycerin) ist die Mittelung nicht so vollständig und dementsprechend ist auch die Linienbreite etwas höher (Größenordnung bis 10 mGauß).

Die *Spin-Spin-Wechselwirkung* H_{SS} ist eine indirekte Kopplung der magnetischen Kerndipole durch Vermittlung der Bindungselektronen. Im Gegensatz zu der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung H_{DD} ist die Spin-Spin-Wechselwirkung rotationsinvariant und bleibt damit auch in Flüssigkeiten und Gasen wirksam. H_{SS} ist gegeben durch

$$H_{SS} = \sum_{j < k} J_{jk} (I_j I_k).$$

Tab. 1. Wechselwirkungen und einige Anwendungen der Kerninduktionsspektrometrie

| Art der Wechselwirkung | | |
|--|--|--|
| <p><i>Spin-Spin-Wechselwirkung und Chemical Shift</i></p> <p>Flüssigkeiten, Gase, Lösungen hochauflösende Spektrometer, Auflösung bis $1 \cdot 10^{-8}$</p> <p><i>Beispiele:</i></p> <p>Strukturaufklärung (insbesondere bei organischen Verbindungen) Korrelation mit der Elektronenstruktur der Moleküle Untersuchung von H-Brücken Reaktionskinetik schneller Reaktionen Untersuchung der Struktur konzentrierter Elektrolyte Analytische Anwendungen (z. B. von Erdölprodukten, P-Verbindungen)</p> | <p><i>Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Chemical Shift</i></p> <p>Festkörper Auflösung von 10^{-6} ist hinreichend</p> <p><i>Beispiele:</i></p> <p>Kristallstruktur-Analyse (Lage der Protonen, exakte Atomabstände) Innere Rotation in Kristallen Wasserbestimmung in biologischen Materialien H-Brücken in physiologisch wichtigen Verbindungen Kristallinitätsgrad in Polymeren Ferro- und Antiferromagnetismus Supraleiter</p> | <p><i>Relaxation</i></p> <p>Festkörper, Flüssigkeiten, Lösungen Gase Messung der Relaxationszeiten</p> <p><i>Beispiele:</i></p> <p>Messung der Viskosität (z. B. in tixotropen Substanzen) Relaxation durch die Leitungselektronen in Metallen Untersuchung von paramagnetischen Verunreinigungen (Halbleiter) paramagnetische Katalyse und Oberflächeneffekte Reaktionskinetische Studien Selbstdiffusion Overhauser-Effekt</p> |

J_{jk} sind die Wechselwirkungskonstanten und komplizierte Funktionen der Elektroneneigenfunktionen. Aus mathematischen Gründen ist eine theoretische Berechnung der J_{jk} sehr schwierig und kann zurzeit für kompliziertere Moleküle kaum zuverlässig durchgeführt werden. Immerhin sind durch Kombination von Theorie und empirischem Material viele Gesetzmäßigkeiten der J bekannt (vgl. Abb. 1). Die komplizierte Art der J -Wechselwirkung (Umweg der Kerndipolkopplung über die Dipole der Elektronen) bewirkt, daß die Spin-Spin-Wechselwirkung immer sehr klein ist. Die J sind z. B. für Protonen von der Größenordnung von 10 mGauß bis kleiner als 0,1 mGauß, so daß zur Untersuchung dieser Wechselwirkung sehr hochauflösende Spektroskope zur Verfügung stehen müssen. Für Protonen ist empirisch bekannt, daß sich die Spin-Spin-Kopplung im allgemeinen *höchstens über drei chemische Bindungen erstreckt*, so daß die Spin-Spin-Kopplung zwischen Atomen mit einem Abstand von mehr als drei Bindungen vernachlässigt werden kann. Die Spin-Spin-Kopplung bewirkt ein *Aufspalten* einer Kernresonanzlinie eines bestimmten Kernes durch die Kerne in unmittelbarer Nachbarschaft. Die Quantenmechanik ergibt *in erster Näherung* das folgende einfache Resultat:

1. Befindet sich in der Nachbarschaft eines Kernes, deren Kernresonanz man beobachtet, ein nichtäquivalenter Kern mit dem Spin I , so spaltet die Kernresonanzlinie in ein Multiplett von $2I + 1$ Linien auf. In erster Näherung verhält sich ein Satz äquivalenter Kerne mit dem Gesamtspin I so wie ein einzelner Kern mit dem Spin I (vgl. Abb. 1), jedoch sind dann die Intensitäten ungefähr den entsprechenden Binomialkoeffizienten proportional.

2. Besteht eine Molekel aus lauter äquivalenten Teilchen, so beobachtet man nur eine einzige Kernresonanzlinie (exakt richtig).

Weiter unten werden wir einige Beispiele geben, bei denen diese einfache Regel genügend gut ist und wichtige Informationen über die Molekel geben kann. Bei den heute zur Verfügung stehenden Spektrographen höchster Auflösung ist diese Approximation nicht immer hinreichend, doch sind verschiedene Methoden bekannt bzw. in Entwicklung, die auch eine bequeme Analyse komplizierter Spektren erlauben, auf die aber hier nicht weiter eingegangen werden kann.

Eine weitere, auch für chemische Anwendungen wichtige Wechselwirkung sei hier nur am Rande erwähnt: die dissipative Wechselwirkung eines Kernes mit der Umgebung, die zu den *Relaxationseffekten* führt. Befindet sich ein magnetischer Dipol in antiparalleler Stellung in einem Magnetfeld, so kann er nur durch Wechselwirkung mit einem rasch oszillierenden magnetischen Feld (Frequenz in der Größenordnung der Zeeman-Frequenz) in die energieärmere Parallelstellung zum äußeren Magnetfeld gelangen (die Wahrscheinlichkeit für die spontane Emission eines Strahlungsquantum ist vernachlässigbar klein). Wechselwirkungen, die zu solchen Übergängen Anlaß geben, heißen *Relaxationswechselwirkungen*. Durch Messung der Relaxationszeit (mittlere Lebensdauer eines magnetisch orientierten Kernes) können auch für den Chemiker wichtige Informationen erhalten werden. Wegen des hohen magnetischen Moments des Elektrons geben paramagnetische Substanzen Anlaß zu einem hochwirksamen Relaxationsmechanismus. Dies ist z.B. für die Untersuchung der paramagnetischen Katalyse, von paramagnetischen Verunreinigungen in Halbleitern usw. von großer Bedeutung. Durch die Messung der Relaxationszeiten können auch Viskositäten gemessen werden, was beispielsweise für Messungen an thioxotropen Substanzen von Bedeutung ist (Messung ohne jede mechanische Einwirkung). Auf all diese mit der Messung der Relaxationszeit verknüpften Anwendungen kann aber hier nicht weiter eingegangen werden. Tabelle 1 gibt einen Überblick über einige Anwendungen der Kernresonanz, klassifiziert nach den eben besprochenen Wechselwirkungen. Im folgenden sollen einige Anwendungen etwas genauer besprochen werden, wobei zu beachten ist, daß die Auswahl durchaus nicht repräsentativ oder typisch sein kann, sind doch bis heute bereits über tausend Publikationen über das Gebiet der Kernresonanz bekannt³.

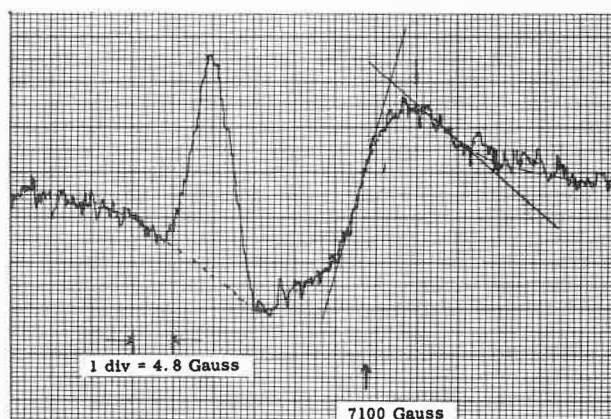
³ Folgende Werke geben eine Einführung bzw. einen Überblick über die existierende Literatur: R.V.POUND, in *Progress in Nuclear Physics*, Vol. 2 (1952), herausgegeben von O.R.FRISCH. - N.F.RAMSEY, *Nuclear Moments*, New York 1953. - J.E.WERTZ, *Chem. Rev.* 55 (1955) 829. - E.R.ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge 1955. - *Annual Review of Physical Chemistry*: H.S.GUTOWSKY, Vol. 5 (1954) 333. J.N.SHOOLERY und H.E.WEAVER, Vol. 6 (1955) 433. C.A.HUTCHISON, Vol. 7 (1956) 359. H.M.McCONNELL, Vol. 8 (1957) 105. - D.J.E.INGRAM, *Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies*, London 1955. - P.GRIVET, *La Résonance Paramagnétique Nucléaire*, Paris 1955. G.E.PAKE und W.D.KNIGHT, in

Beispiel 1: Reaktionskinetische Studien durch Relaxationszeitmessungen

Die Geschwindigkeit des Elektronenaustausches zwischen zwei Oxydationszuständen von Metallionen in wässriger Lösung ist vielfach so groß, daß ihre Messung mit konventionellen Mitteln große Schwierigkeiten bereitet. Ist eines der beiden Ionen diamagnetisch und das andere paramagnetisch, so gibt die Kernresonanz eine elegante Möglichkeit, diese Geschwindigkeitskonstante durch Relaxationszeitmessungen zu bestimmen. Beispielsweise wurde von McCONNELL und WEAVER⁴ der Elektronenaustausch bei der Reaktion



in konzentrierter Salzsäure mit Hilfe der ⁶³Cu-Resonanz untersucht. Da das Cu⁺-Ion diamagnetisch und das Cu²⁺-Ion paramagnetisch ist, ändert das Magnetfeld am Kupferkern bei der Reaktion Cu²⁺ → Cu⁺ → Cu²⁺



Relaxationszeit einer reinen Cu⁺-Lösung: $T_2 \doteq 2 \cdot 10^{-5}$ sec.
 Relaxationszeit 1 M CuCl + 10^{-3} M CuCl₂: $T_2^* = 1 \cdot 10^{-5}$ sec.
 Bimolekulare Reaktion: $\text{Cu}^{++} + \text{Cu}^+ = \text{Cu}^+ + \text{Cu}^{++}$
 $N = k \cdot (\text{Cu}^{++}) \cdot (\text{Cu}^+) = \text{Zahl der Elektronenübergänge pro sec und pro Liter.}$

Mittlere Lebenszeit des Cu⁺-Ions: $t_{\text{Cu}^+} = 1/k(\text{Cu}^{++})$.
 Mittlere Lebenszeit des Cu⁺⁺-Ions: $t_{\text{Cu}^{++}} = 1/k(\text{Cu}^+)$.

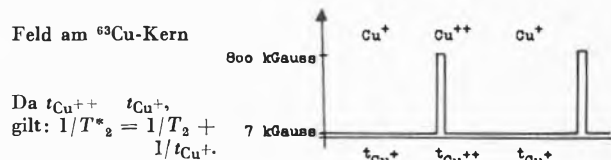


Abb. 2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante des Elektronenaustausches zwischen Cu⁺- und Cu⁺⁺-Ionen durch ⁶³Cu-Resonanz (nach McCONNELL und WEAVER, *J. Chem. Physics* 25 [1956] 307). a) Feld am ⁶³Cu-Kern; b) ⁶³Cu-Resonanz von 1-m CuCl + 10^{-3} -m CuCl₂ in konz. HCl

Resultate: (Für Cu⁺) = 1 n, (Cu⁺⁺) = 1 n gilt:
 $k = 0,5 \cdot 10^8$ Liter/mol · sec
 $t_{\text{Cu}^+} = 2 \cdot 10^{-5}$ sec
 $t_{\text{Cu}^{++}} = 2 \cdot 10^{-8}$ sec

Solid State Physics, Vol. 2, herausgegeben von F.SEITZ und D.TURNBULL, New York 1956. - A.LÖSCHE, *Kerninduktion*, Leipzig 1957.

⁴ H.M.McCONNELL und H.E.WEAVER, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 307.

vom Wert des äußeren Feldes von etwa 7 kGauß impulsartig auf etwa 800 kGauß (Zusatzfeld durch die paramagnetische Elektronenkonfiguration), um im Cu^{2+} -Zustand wieder auf 7 kGauß zurückzugehen (vgl. Abb. 2a). Die Lebensdauer des Cu^{2+} -Ions ist wesentlich bestimmend für die Relaxationszeit des Kupferkerns. Durch Aufnahme der ^{63}Cu -Resonanzspektren bei verschiedenen Cu^{2+} -Konzentrationen (ein Spektrum ist in Abb. 2b gezeigt; die Linie links stammt von dem metallischen Kupfer des Probenkopfes der Kernresonanzapparatur, die Linie rechts rührt von den Kupferionen her) kann die Relaxationszeit in Funktion der Cu^{2+} -Konzentration erhalten werden. Daraus folgt durch eine einfache Rechnung die Geschwindigkeitskonstante des Elektronenaustausches. MCCONNELL und WEAVER fanden für diese Reaktion den Wert $k = 0,5 \cdot 10^{-8}$ lt/mol-sec, so daß diese Reaktion eine der schnellsten heute bekannten Elektronenaustauschreaktionen in wässriger Lösung darstellt.

Beispiel 2: Bestimmung der Lage der Protonen in Kristallen

Von röntgenographischen Studien ist bekannt, daß in Harnstoff



die schweren Atome alle in einer Ebene liegen, während über die Lage der Protonen aus diesen Untersuchungen kaum Aussagen gemacht werden können. Die Infrarotspektroskopie konnte über die Lage der Protonen auch keine eindeutige Auskunft geben. Durch Aufnahme des Protonenresonanzspektrums konnten ANDREW und HYNDMAN⁵ dieses Problem in einfacher Weise lösen. Nimmt man die Protonenresonanzspektren eines Harnstoffeinkristalles für verschiedene Orientierungen des Kristalles bezüglich der Richtung des von außen angelegten statischen Magnetfeldes auf, so kann man aus diesen Spektren das zweite Moment in Funktion der Richtungswinkel erhalten. Abb. 3 zeigt die Meßpunkte für zwei verschiedene Orientierungswinkel Φ und Ψ .

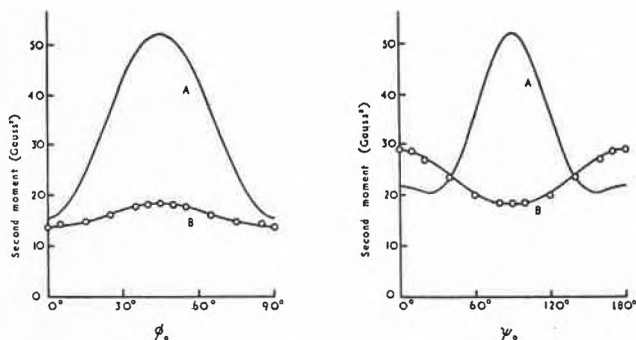


Abb. 3. Zweites Moment aus dem Protonenresonanzspektrum von Harnstoff (A: nichtebenes Modell, B: ebenes Modell) (E. R. ANDREW und H. HYNDMAN, *Disc. Faraday Soc.*, April 1955)

⁵ E. R. ANDREW und D. HYNDMAN, *Disc. Faraday Soc.*, April 1955.

Eingezeichnet sind ferner die aus der VAN VLECKschen Theorie folgenden Werte, und zwar für ein nichtebenes (Kurven A) und ein ebenes Modell der Symmetrie C_{2v} (Kurven B). Die ausgezeichnete Übereinstimmung der Kurven B mit den Meßpunkten zeigt, daß Harnstoff die Symmetrie C_{2v} besitzt und daß die Protonen zusammen mit den schweren Atomen in einer Ebene liegen. Außerdem konnten genaue Atomabstände und Bindungswinkel ermittelt werden (N-H-Bindung: $1,046 \pm 0,01$ Å, HNH-Winkel $119,1 \pm 2^\circ$, CNH-Winkel $120,5 \pm 2^\circ$).

Beispiel 3: Innere Rotationen in Kristallen

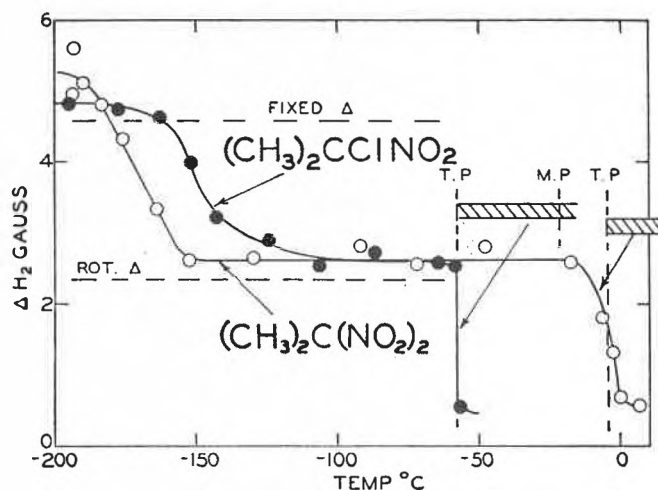


Abb. 4. Rotation der CH_3 -Gruppe um ihre C_3 -Symmetrieachse (nach POWLES und GUTOWSKY, *J. Chem. Physics* 21 [1953] 1695)

Wie bereits bei der Besprechung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung erwähnt wurde, kann für ein starres Kristallgitter die Linienbreite (exakter: das zweite Moment) des Kernresonanzsignals berechnet werden. Sind im Kristall noch innere Rotationen möglich, so beobachtet man eine Verkleinerung der Linienbreite, die für einfache Modelle quantenmechanisch berechenbar ist. Z. B. ist die Wurzel ΔH_2 aus dem zweiten Moment für eine trianguläre Anordnung von drei Kernen (z. B. für eine CH_3 -Gruppe), die genügend rasch um ihre C_3 -Symmetrieachse rotiert, genau die Hälfte des Wertes für den eingefrorenen, nichtrotierenden Zustand. Abb. 4 zeigt die Resultate von Messungen von POWLES und GUTOWSKY⁶ an 2,2-Dinitropropan und 2-Chlor-2-Nitropropan. Aufgetragen ist die Linienbreite ΔH_2 (Wurzel aus dem zweiten Moment) in Funktion der Temperatur. Der theoretisch berechnete Wert für ein starres Kristallgitter beträgt $\Delta H_2 = 4,66$ Gauß (in Abb. 4 eingetragen als «fixed»), derjenige für rotierende CH_3 -Gruppen die Hälfte (eingetragen als «rot.»). Der Vergleich der experimentellen Werte mit den theoretisch gerechneten zeigt, daß bei etwa -200°C die Rotation der CH_3 -Gruppen

⁶ J. G. POWLES und H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 1695.

ganz eingefroren ist, bei höheren Temperaturen aber sukzessive zunimmt. Die freie Rotation ist etwa bei -150°C bzw. bei -100°C erreicht. Aus solchen Messungen können Rotationshinderungspotentiale ermittelt werden. Die nicht völlige Übereinstimmung der theoretischen Werte mit den experimentellen in Abb. 4 zeigt, daß noch andere Relaxationseffekte im Spiel sind, auf die aber hier nicht eingegangen werden kann.

Beispiel 4: Chemical Shift in der hochauflösenden Spektroskopie. – Elektronische Integration des Spektrums

Abb. 5 zeigt das Protonenresonanzspektrum von Isophoron. Da in Isophoron je zwei nichtäquivalente Protonen immer durch mehr als drei Bindungen getrennt sind, tritt keine Spin-Spin-Aufspaltung der Linien auf. Von links nach rechts (Richtung des zunehmenden Magnetfeldes) findet man im Spektrum von Abb. 5 zunächst die Linie des einzelnen Protons an der Doppelbindung, dann die 2 + 2-Protonen des Sechsrings*, dann folgen die drei äquivalenten Protonen der CH_3 -Gruppe an der Doppelbindung und die sechs äquiva-

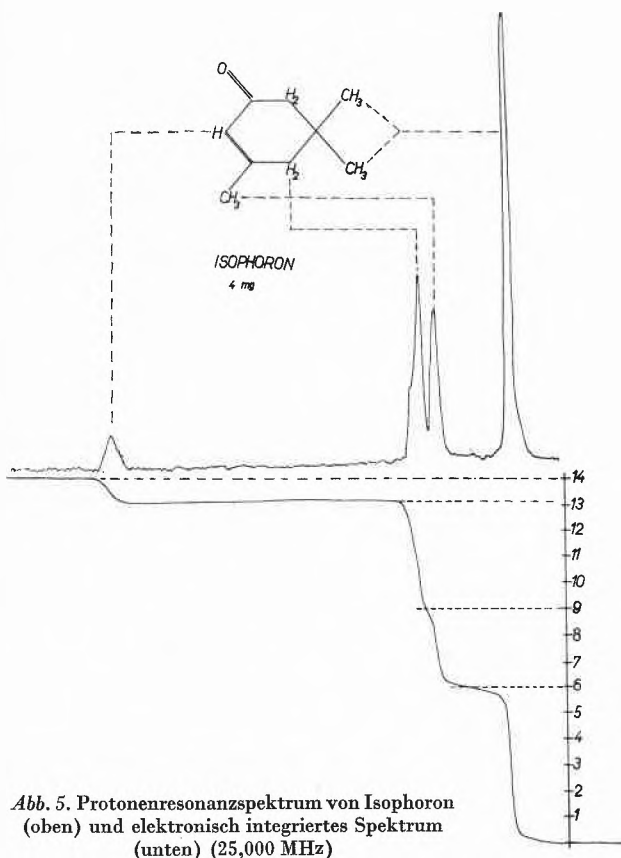


Abb. 5. Protonenresonanzspektrum von Isophoron (oben) und elektronisch integriertes Spektrum (unten) (25,000 MHz)

* Die 2 + 2-Protonen des Sechsrings sind nicht äquivalent und sollten deshalb Anlaß zu zwei separaten Linien geben. Es ist lediglich ein Zufall, daß diese beiden Linien beinahe denselben Chemical Shift aufweisen. Wir haben gefunden, daß sich diese Linien durch intermolekulare Effekte (z. B. durch Verdünnen des Isophorons mit Benzol) separieren lassen.

lenten Protonen der restlichen zwei CH_3 -Gruppen. Die Identifizierung der einzelnen Linien kann durch die bekannten Werte des Chemical Shifts für die Protonen in den verschiedenen Konfigurationen erfolgen. In diesem Beispiel kann die Zuordnung aber auch direkt aus dem integrierten Spektrum erfolgen. In Abb. 5 unten ist das gleichzeitig mit dem normalen Spektrum aufgenommene, elektronisch integrierte Spektrum reproduziert. Da der Flächeninhalt einer Liniengruppe eines Kernresonanzspektrums proportional ist zu der Anzahl von Kernen, die zu dieser Liniengruppe Anlaß geben, stellt das integrierte Spektrum ein wertvolles Hilfsmittel für die Auswertung eines Kernresonanzspektrums dar. Gegenüber einer planimetrischen Integration eines Kernresonanzspektrums bietet eine elektronische Integration erhebliche Vorteile (kleiner Zeitaufwand, größere Genauigkeit, Erfassung auch sehr schwacher Linien). Aus dem integrierten Spektrum von Abb. 5 ergibt sich, daß sich die Flächeninhalte der einzelnen Linien von links nach rechts wie 1 : 4 : 3 : 6 verhalten, was in diesem einfachen Beispiel natürlich eine Zuordnung auch ohne Kenntnis der Chemical Shifts erlaubt.

Beispiel 5: Spin-Spin-Kopplung in der hochauflösenden Spektroskopie. – Strukturaufklärung

Die heute sehr wichtige Anwendung der Kernresonanz für Zwecke der Strukturaufklärung beruht auf der systematischen Ausnutzung von Chemical Shift, Spin-Spin-Wechselwirkung (J -Kopplung) und integriertem Spektrum. Über die Art der in einer Molekel vorhandenen strukturellen Gruppen gibt die Größe des Chemical Shifts Auskunft, während die Spin-Spin-Kopplung Information über die benachbarten Gruppen geben kann. Ein einfaches Beispiel möge diesen Sachverhalt illustrieren. Abb. 6 zeigt das Protonenresonanzspektrum einer Isopropylgruppe. Zunächst sind die CH- und die $(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe durch den Chemical Shift getrennt. Durch Ausmessung des Spektrums kann der Chemical Shift festgestellt werden und mit einiger Sicherheit auf die Anwesenheit von CH- bzw. CH_3 -Gruppen geschlossen werden. Die Aufnahme eines integrierten Spektrums ergibt, daß eine CH- und zwei CH_3 -Gruppen anwesend sein müssen. In Abb. 6 ist die CH-Linie in sieben Linien mit den ungefähren Intensitäten 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1 aufgespalten, womit man auf die unmittelbare Nachbarschaft einer Gruppe mit dem Gesamtspin 3* schließen kann, was beispielsweise durch sechs äquivalente Protonen (je Spin $\frac{1}{2}$) realisiert werden kann. In Abb. 6 ist das Spektrum der CH_3 -Gruppen ein Doublet (in Abb. 6 sind die Spitzen der CH_3 -Linien aus technischen Gründen abgeschnitten), was auf die Nachbarschaft eines einzelnen Teilchens mit den Spin $\frac{1}{2}$ schließen läßt (Proton der CH-Gruppe!). Ein Aufspaltungsbild gemäß Abb. 6 läßt, falls Chemical Shift und integriertes Spektrum die

* Denn wie bereits erwähnt, hat eine Gruppe mit dem Spin I genau $2I + 1$ Einstellmöglichkeiten im Magnetfeld und gibt damit Anlaß zu einer $(2I + 1)$ fachen Aufspaltung der Nachbargruppen.

richtigen Werte ergeben, mit absoluter Sicherheit den Schluß auf die Anwesenheit einer Isopropylgruppe mit zwei äquivalenten CH_3 -Gruppen in der betreffenden Verbindung zu. In genau analoger Weise können auch für

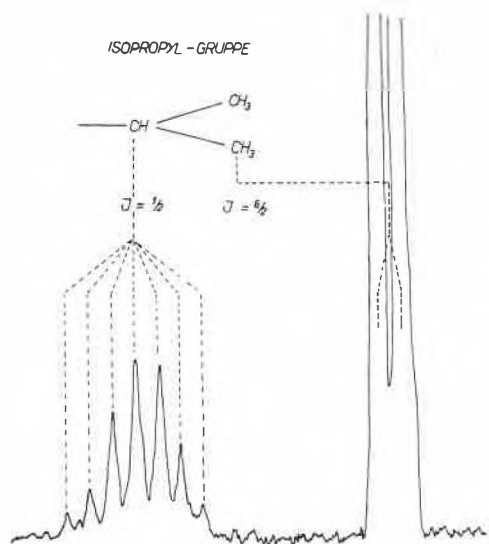


Abb. 6. Protonenresonanzspektrum einer Isopropylgruppe (25,000 MHz)

viele andersartige Gruppen wichtige Informationen über die Struktur einer Molekel gewonnen werden. Besonders wertvoll für viele Probleme der Strukturaufklärung ist die geringe benötigte Substanzmenge. Geeignete Kern-

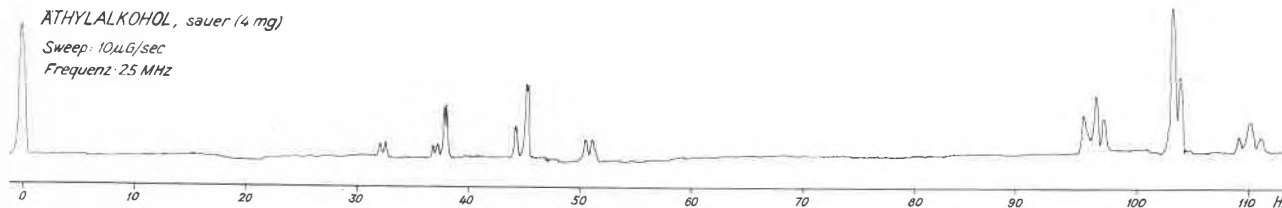


Abb. 7. Protonenresonanzspektrum von $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (mit etwas HCl angesäuert) (25,000 MHz)

resonanzspektrographen benötigen je nach Problemstellung nur 1 bis 10 mg Substanz.

Beispiel 6: Höchstauflösende Kernresonanzspektroskopie

Die höchste heute erreichte Auflösung in der Kernresonanzspektroskopie ist $1 \cdot 10^{-8}$. Zuzufolge verschiedener Effekte, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, scheint es unwahrscheinlich, daß dieser Wert in Zukunft wesentlich verbessert werden kann. Trotzdem eine Auflösung von $1 \cdot 10^{-8}$ ungefähr die Grenze des heute praktisch Möglichen darstellt, ist es durchaus möglich, Kernresonanzspektren mit einer Auflösung von $3 \cdot 10^{-8}$ in Routinebetrieb (mit lediglich angelerntem Hilfspersonal) auszuführen. Eine Auflösung von $3 \cdot 10^{-8}$ ist auch aus zeitlichen Gründen für den Routinebetrieb

noch rationell, die Aufnahmedauer eines Spektrums bei dieser Auflösung beträgt etwa vier bis fünf Minuten. Da die Aufnahmedauer quadratisch mit der Auflösung zunimmt, resultiert dagegen für eine Auflösung von $1 \cdot 10^{-8}$ eine Aufnahmedauer von etwa einer halben bis einer Stunde. Jedoch ist die höchstaflösende Spektroskopie (Auflösung $1 \cdot 10^{-8}$) für die Grundlagenforschung von erheblicher Wichtigkeit, da nur dann die Spin-Spin-Kopplungen höherer Näherung erfaßt werden können. Abb. 7 zeigt das Spektrum von Äthylalkohol bei einer Auflösung von $1 \cdot 10^{-8}$. Das Spektrum zeigt drei Liniengruppen, von links nach rechts die Linie der OH-Gruppe, den Linienkomplex der CH_2 -Gruppe und denjenigen der CH_3 -Gruppe. Durch eine minimale Menge zugesetzter Säure nimmt die OH-Gruppe wegen einer Austauschreaktion an der Spin-Spin-Kopplung nicht teil. Die CH_2 -Gruppe ist wegen der Nachbarschaft der CH_3 -Gruppe (Gesamtspin $I = 3/2$, $2I + 1 = 4$) in erster Näherung ein Quartett, während die CH_3 -Gruppe durch Wechselwirkung mit der CH_2 -Gruppe ($I = 1$, $2I + 1 = 3$) in erster Näherung ein Triplet ist. Abb. 7 zeigt, daß in dieser hohen Auflösung die einzelnen Linien des Quartetts und des Triplets weiter aufgespalten sind. Diese feineren Aufspaltungen rühren von komplizierteren Spin-Spin-Kopplungen her und können weitere Informationen über die Struktur der Molekel liefern und sind von Wichtigkeit für unser theoretisches Verständnis des Mechanismus der Spin-Spin-Kopplung. Ein weiteres Beispiel zeigt Abb. 8, das Spektrum von Tri-

methylenoxyd. In Trimethylenoxyd gibt es zwei Sätze von Protonen, die vier Protonen in α -Stellung und die zwei Protonen in β -Stellung. In erster Näherung erwartet

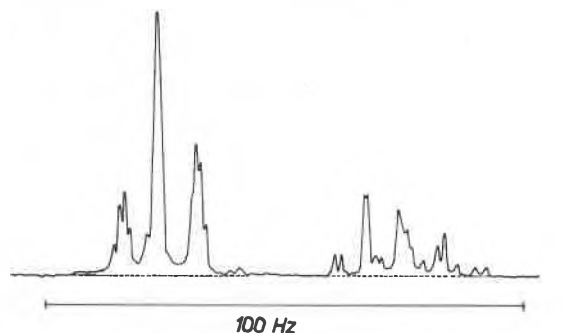
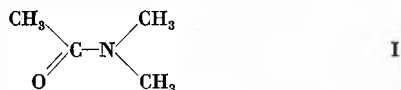


Abb. 8. Protonenresonanzspektrum von Trimethylenoxyd (25,000 MHz)

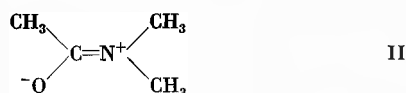
man für die α -Protonen (in Abb. 8 die Liniengruppe links) ein Triplet (Nachbarschaft von zwei äquivalenten Protonen mit Gesamtspin 1) und für die β -Protonen ein Quintett (Nachbarschaft von vier äquivalenten Protonen mit Gesamtspin 2). Abb. 8 zeigt, daß das experimentell beobachtete Spektrum erheblich komplizierter ist, was wiederum auf höhere Spin-Spin-Kopplung zurückzuführen ist.

Beispiel 7: Strukturbestimmung und innere Rotation

Die Strukturformel von N-N-Dimethylacetamid wird üblicherweise als



geschrieben. PAULING⁷ machte aber darauf aufmerksam, daß in dieser Verbindung die Doppelbindungsstruktur



einen wesentlichen Anteil zu der Elektronenstruktur geben dürfte. Dieser Gesichtspunkt wurde von GUTOWSKY und HOLM⁸ durch ein Protonenresonanzspektrum erhärtet. Gemäß Formel (I) erwartet man eine so bedeutende freie Drehbarkeit um die C-N-Achse, daß im Kernresonanzexperiment die beiden CH₃-Gruppen am Stick-

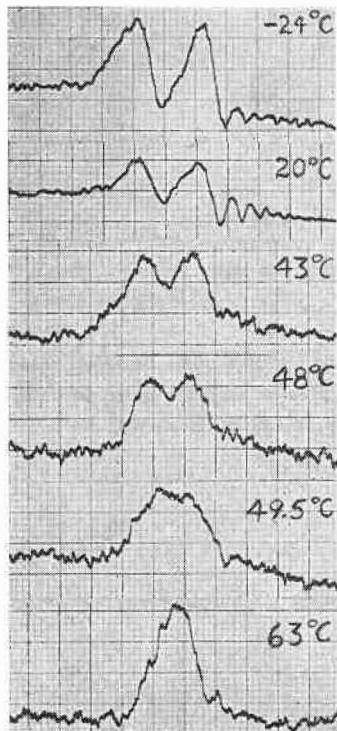


Abb. 9. Gehemmte innere Rotation in Amiden (GUTOWSKY und HOLM, *J. Chem. Physics* 25 [1956] 1228). N-N-Dimethylacetamid

Hochauflösende H¹-Resonanz ergibt, daß Molekel planar ist *cis-trans*-Reorientierung um die C-N-Bindung erfordert eine Aktivierungsenergie von 12 ± 2 kcal/Mol

H¹-Resonanz der -N(CH₃)₂-Gruppe bei 17,735 MHz

⁷ L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Auflage, New York 1948, S. 207.

⁸ H.S. GUTOWSKY und C.H. HOLM, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 1228.

stoff sich äquivalent verhalten und somit nur zu einer einzigen Protonenresonanzlinie Anlaß geben (Spin-Spin-Kopplungen sind in diesem Falle vernachlässigbar). Nach Struktur (II) ist die Drehbarkeit um die C=N-Bindung natürlich stark gehemmt, so daß die beiden CH₃-Gruppen am Stickstoff nicht äquivalent sind und damit einen verschiedenen Chemical Shift aufweisen und also zu zwei Linien Anlaß geben. Abb. 9 zeigt die Protonenresonanzspektren der betreffenden CH₃-Gruppen bei verschiedener Temperatur. Bei tiefen Temperaturen findet man tatsächlich ein Doublett, das bei höheren Temperaturen sukzessive in ein Singlett übergeht. Das heißt, daß bei Raumtemperatur und bei tieferen Temperaturen die Rotation um die C-N-Bindung stark gehemmt ist und gegen 60°C sukzessive in eine freie Rotation übergeht. Aus diesen Daten kann das Hinderungspotential der Rotation um die C-N-Bindung zu 12 ± 2 kcal/Mol ermittelt werden. Der zeitliche Mittelwert der Struktur ist eben, was mit den durch die Struktur (II) implizierten Vorstellungen gut übereinstimmt.

Beispiel 8: Anwendungen der Kernresonanz in der analytischen Chemie

Von den sehr zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten der Kernresonanz in der analytischen Chemie seien lediglich zwei Beispiele gegeben. Das erste Beispiel betrifft die ³¹P-Resonanz, die heute eine Standardmethode für die Analyse phosphorhaltiger Verbindungen darstellt⁹.

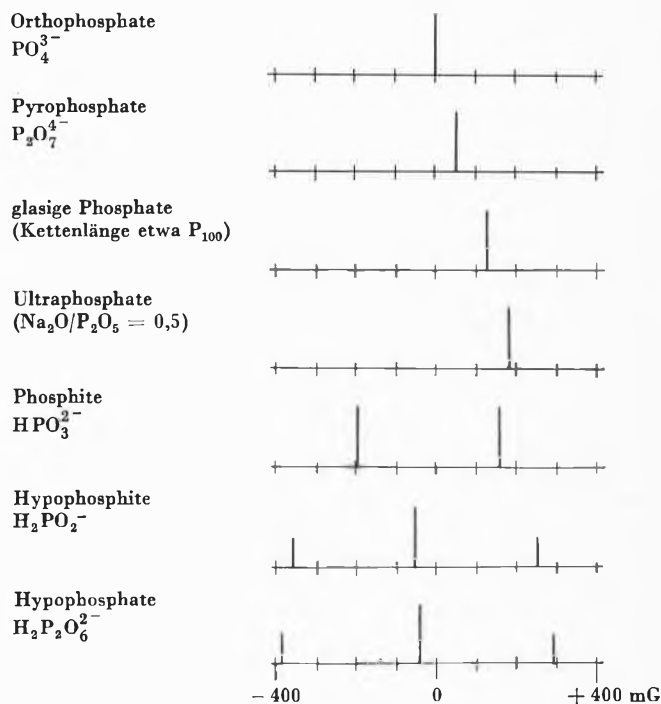


Abb. 10. Anwendung der ³¹P-Resonanz zur Analyse wäßriger Lösungen von Salzen der Phosphorsäuren. Beispiel: äußeres Magnetfeld 6 k Gauß

⁹ Vgl. etwa J.R. VAN WAZER *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4945, 78 (1956) 5715; *Anal. Chem.* 28 (1956) 269.

Abb. 10 zeigt als einfachstes Beispiel die Spektren einiger Salze der Phosphorsäuren in wässriger Lösung. Qualitative Analysen können mit wenigen Milligrammen Substanz in einigen Minuten durchgeführt werden; mit etwas größeren Substanzmengen können auch quantitative Analysen mit beachtlicher Genauigkeit durchgeführt werden.

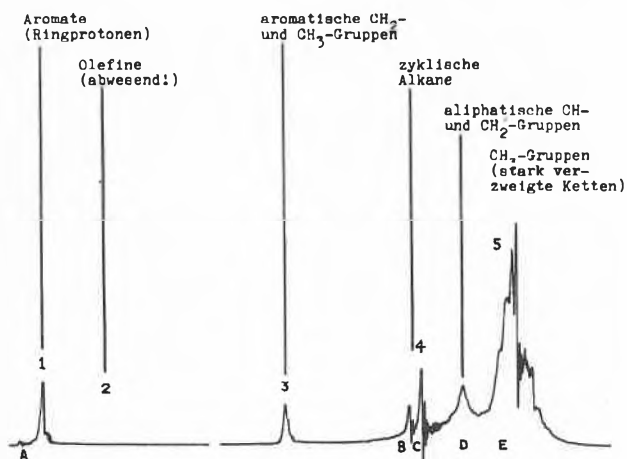


Abb. 11. Protonenresonanzspektrum eines Flugbenzins (Varian Associates)

Das zweite Beispiel (Abb. 11) zeigt das Protonenresonanzspektrum eines Flugbenzins¹⁰. Der Anteil von Aromaten, Olefinen, der ungefähre Grad der Verkettung, kann ohne weiteres ermittelt werden. Solche Analysen von Erdölprodukten werden heute in der Erdölindustrie in großem Maßstab und mit bestem Erfolg durchgeführt. Prinzipiell ist es auch möglich, solche Analysen kontinuierlich (im Durchlauf) durchzuführen.

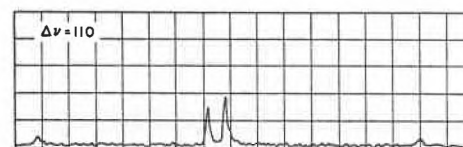
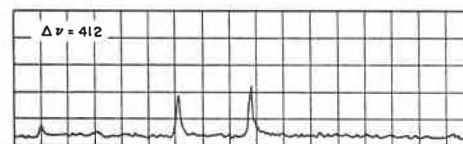
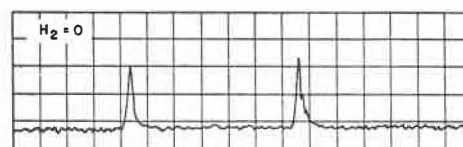
Beispiel 9: Doppel- und Mehrfachresonanz

Da dieser Überblick nur zur ersten Orientierung gedacht ist, wurde absichtlich die Diskussion komplizierter Spektren vermieden. In der Praxis tritt aber nicht selten der Fall ein, daß sich verschiedene Liniengruppen überlappen oder die Zahl der Linien sehr zahlreich ist, so daß die Interpretation der Spektren sehr schwierig wird. Hier bietet nun die Kernresonanz mit der Doppel- und Mehrfachresonanz Möglichkeiten, die sie in charakteristischer Weise von den optischen Spektroskopien auszeichnet. Betrachten wir beispielsweise eine Molekel mit zwei nichtäquivalenten Kernen *A* und *B* ($\text{Spin} \neq 0$), die durch die Spin-Spin-Wechselwirkung aneinander gekoppelt sind. Durch das Kernresonanzexperiment werde der Kern *A* beobachtet, wegen der Spin-Spin-Kopplung mit dem Kern *B* wird man ein Multiplett beobachten. Setzt man nun die Probe einem starken Hochfrequenzfeld aus, dessen Frequenz der Resonanzfrequenz des

¹⁰ Varian Associates, Palo Alto.

Kernes *B* entspricht, so bricht die Spin-Spin-Kopplung zwischen den beiden Kernen zusammen, so daß die Multiplettstruktur der Linie des Kernes *A* im Doppelresonanzexperiment verschwindet und man nur ein Singlett beobachtet. Abb. 12¹¹ illustriert diesen Sachverhalt. Das erste, obere Spektrum in Abb. 12 ist ein normales ¹⁹F-Resonanzspektrum von $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ in wässriger Lösung. In dieser Verbindung ist außer ¹⁹F (Spin $\frac{1}{2}$) einzig ³¹P ein Atomkern mit nichtverschwindendem Spin. Wie zu erwarten ist, ist das ¹⁹F-Spektrum durch die Spin-Spin-Wechselwirkung mit ³¹P ein Doublett. Strahlt man nun ein Hochfrequenzfeld mit einer der ³¹P-Resonanz entsprechenden Frequenz ein, so reduziert sich die Doublettaufspaltung mit zunehmender Intensität des ³¹P-Hochfrequenzfeldes, um schließlich in eine einzige Linie überzugehen (Abb. 12 unten). Es versteht sich, daß diese sukzessiv mögliche Aufhebung der Spin-Spin-Kopplung außerordentliche Möglichkeiten bietet. Experimentell bietet die Doppelresonanz mit verschiedenen Atomkernen keine wesentlichen Schwierigkeiten. Dagegen ist aus technischen Gründen die Doppel-

Keine
P-Resonanz



Exakte
P-Resonanz

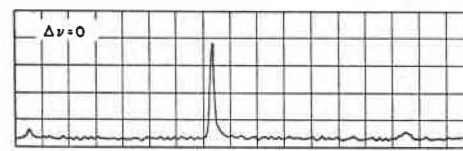


Abb. 12. F-Spektrum von PO_3F^- mit Doppelresonanz

und Mehrfachresonanz mit gleichartigen Atomkernen von verschiedenem Chemical Shift etwas schwieriger, wurde aber auch schon erfolgreich durchgeführt¹². Diese letztere Variante ist zurzeit für den Routinebetrieb noch nicht sehr geeignet, doch dürfte in Zukunft die Mehrfachresonanz ein wichtiges Hilfsmittel für die Strukturklärung organischer Stoffe werden.

¹¹ A. L. BLOOM und J. N. SHOOLERY, *Physic Rev.* 97 (1955) 1261.

¹² W. A. ANDERSON, *CERN-Report* 55-18, September 1955, *Genf, Physic Rev.* 102 (1956) 151.

Der apparative Aufbau eines Kerninduktionsspektrometers

Von L. WEGMANN, Zürich

Abteilung für wissenschaftliche Geräte der Firma Trüb, Täuber & Co. AG, Zürich

Allgemeines

Für die Realisierung einer Kernresonanzapparatur stehen prinzipiell zwei Wege offen: die Kernresonanzmethode von PURCELL und die Kerninduktionsmethode von BLOCH¹. Die *Kernresonanz* arbeitet mit nur einer Hochfrequenzspule, deren Q (Gütefaktor) als Funktion der in die Spule gebrachten Proben gemessen wird. An und für sich ist dies die apparativ einfachere Methode. Sie hat jedoch den Nachteil, daß Amplitude und Phase der Hochfrequenzschwingung gekoppelt sind und nicht unabhängig voneinander eingestellt werden können. Da diese Einstellungen für die klare Scheidung zwischen Absorptions- und Dispersionssignalen sowie zur Bestimmung der Sättigung sehr oft vorgenommen werden müssen, bedeutet dies eine wesentliche Erschwerung des Betriebes gegenüber der Methode der *Kerninduktion*, bei welcher getrennte Sende- und Empfängerspulen verwendet werden. Industrielle Hochleistungsapparate werden deshalb nur nach der Kerninduktionsmethode gebaut.

Neben der Wahl zwischen diesen beiden grundsätzlichen Methoden bietet sich eine ganze Anzahl verschiedener Realisierungsmöglichkeiten für einzelne Teile eines Kerninduktionsspektrometers. Der Entscheid zwischen diesen Möglichkeiten wird immer von Seite der *Anwendung* her getroffen werden. Die Chemie kennt heute zwei Hauptanwendungsgebiete der Kerninduktion: einerseits die Strukturaufklärung organischer Moleküle und andererseits die Untersuchung von Beweglichkeiten in ganz oder teilweise kristallisierten Festkörpern. Die zwei Gebiete stellen an den Apparat sehr verschiedene Anforderungen. Die Strukturaufklärung verlangt ein Auflösungsvermögen in der Größenordnung von $1 : 10^8$ und relativ schwache Einstrahlung der Resonanzfrequenz; zur Untersuchung von Festkörpern genügt eine 100- bis 1000mal kleinere Auflösung, dagegen muß die Einstrahlungsenergie stark erhöht werden. Da die Empfindlichkeit für die breiten Festkörperlinien auch dann noch relativ klein ist, müssen zudem andere Empfangsmethoden für das Signal (Abtastmethoden) verwendet werden. Die infolge der starken Dipol-Dipol-Kopplung sehr breite Festkörperlinie gibt wohl Aufschluß über gewisse Eigenschaften des Kristallgitters oder über Beweglichkeiten einzelner eingebauter Gruppen, nicht aber über die eigentliche Struktur eingebauter Moleküle; die Strukturaufklärung erfolgt ausschließlich in der flüssigen oder (selten) in der gasförmigen Phase. Über Anwendungsbeispiele und grundsätzliche Anordnungsmöglichkeiten siehe^{1, 2, 3, 4}.

¹ P. HUBER, *Chimia* 13 (1959) 1.

Anforderungen an ein KI-Spektrometer

Da das *hochauflösende Spektrometer* für Strukturaufklärung an organischen Molekülen die technisch kompliziertere und interessantere Apparatur verlangt, sollen hier zur Hauptsache einige Aspekte der Hochauflösung betrachtet werden.

Die *Auflösung* selbst ist im wesentlichen gegeben durch die *Homogenität des Magnetfeldes*. Die relative Abweichung vom Mittelwert darf im Bereich der Probe nicht wesentlich größer sein als die gewünschte Auflösung. Diese kleinen Schwankungen werden dann noch ausgemittelt durch Rotation der Probe während der Messung. – Von der Feldstärke ist die Auflösung nicht wesentlich abhängig. Sie wird zwar zahlenmäßig mit höherer Feldstärke etwas besser; da die Spin-Spin-Aufspaltungen erster Ordnung aber feldunabhängig sind, ist das bessere Auflösungsvermögen bei höherem Feld zur Trennung des gleichen Effektes notwendig (die Aufspaltungen höherer Ordnungen werden mit wachsendem Feld sogar kleiner und schwieriger zu trennen). – Mit der wachsenden Auflösung nehmen die Relaxationszeiten der Kernmomente stark zu, so daß die Zeitdauer, über welche sich eine Messung erstrecken muß, rasch größer wird. Es ist z. B. nicht möglich, in einem relativ rasch aufgenommenen Spektrum, dessen Durchlauf wenige Minuten beansprucht, eine Auflösung von $1 : 10^8$ zu erreichen. Die für diese Auflösung notwendige Durchlaufsdauer steigt, wenn das Spektrum aus mehreren Linien besteht, bald auf 15 bis 30 Minuten oder mehr. Da das Magnetfeld in dieser Zeitdauer weder seine Feldstärke noch seine Homogenität verändern darf, ist also eine zweite wesentliche Voraussetzung für Hochauflösung die *Stabilität des Magnetfeldes*. Die Resonanzfrequenz ist durch den Ausdruck $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ (γ = gyromagnetisches Verhältnis, H_0 = magnetische Feldstärke, $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ = Kreisfrequenz) mit dem Feld gekoppelt. Für die Stabilität der Signale muß also auch die *Stabilität der Frequenz* von der gleichen Größenordnung sein.

Wir haben bis jetzt von der rein apparativen Auflösung gesprochen. Die Trennung der Aufspaltungen erster Ordnung ist eine Frage des so definierten Auflösungsvermögens. Bei anderen Problemen ist dagegen die erreichbare Auflösung beeinflusst von weiteren Größen. Der *chemical shift* z. B. wächst proportional mit der Feldstärke H_0 . Bei gleicher Auflösung sind also kleine Unterschiede im *chemical shift* leichter zu trennen bei

² A. LÖSCHE, *Kerninduktion*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

³ H. LABHART, *Experientia* XIV (1958) 41.

⁴ H. PRIMAS, *Chimia* 13 (1959) 15.

Der Magnet

höherer Feldstärke. Trennung von Linien heißt Möglichkeit der Aufklärung von Strukturen – zu komplizierte Moleküle bieten zu viel untrennbare Linien, als daß sie der Kerninduktion noch zugänglich wären. Mit andern Worten kann die Grenze zwischen zugänglichen und unzugänglichen Molekülen durch Erhöhung der Feldstärke in der Richtung auf kompliziertere Moleküle hin um einen gewissen Betrag verschoben werden.

Eine Methode zur Strukturaufklärung, welche vielleicht einen noch stärkeren Einbruch in den Bereich der komplizierten Moleküle (allerdings in einer etwas andern Richtung) gestattet, ist die präzise *Integration der Spektren*. Damit gelingt es, die Anzahl der zu einer Linie im Spektrum beitragenden Moleküle zu bestimmen⁴. Das Auflösungsvermögen für diese Methode ist weniger von dem definierten apparativen Auflösungsvermögen oder von der Feldstärke abhängig als von der Signalamplitude im Verhältnis zu Rauschamplitude und vom Drift der Nulllinie.

Die *Signalamplitude* ist von vier Größen wesentlich abhängig: Volumen der Probe, Signal-Rausch-Verhältnis der Elektronik, Stabilität und Feldstärke des Magnetfeldes. Bei gleicher Probengröße ist z. B. bei doppelter Feldstärke die Signalamplitude etwa 3,5 mal größer. Durch einigen Aufwand bei der Konstruktion der Empfangselektronik kann jedoch das Signal-Rausch-Verhältnis um einen Faktor 10 verbessert werden. Dies besagt, daß die Feldstärke in dieser Hinsicht keine ausschlaggebende Rolle spielt, daß aber, um mit möglichst kleinen Substanzmengen arbeiten zu können, die Elektronik entsprechend ausgebaut werden muß.

Zum Signal-Rausch-Verhältnis und zum Drift tragen ferner noch die direkten Kopplungen zwischen Sende- und Empfängerspule bei (*leakage*). Eine präzise Integration der Spektren verlangt besonders stabile Verhältnisse des Feldes und der Frequenz sowie zusätzlich besondere Methoden zur weiteren Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses.

Erst die Kenntnis aller dieser Einflüsse ermöglicht die Entscheidung zwischen den verschiedenen Realisierungsmöglichkeiten von Kerninduktionsspektrographen. Leider enthalten aber die physikalisch genau definierbaren Verhältnisse noch nicht alle Faktoren, welche bei dieser Entscheidung eine Rolle spielen. Das Kerninduktionsspektrometer ist infolge der an seine Auflösung gestellten Anforderungen ein komplizierterer und weniger einfach zu handhabender Apparat als z. B. ein IR- oder ein UV-Spektrometer. Deshalb haben die Anforderungen, welche das KI-Spektrometer an die *Handhabung* stellt, eine wesentliche Bedeutung für die Beurteilung der Zweckmäßigkeit gewisser Einrichtungen, und es zeigt sich daher, daß zwischen wünschbaren Eigenschaften und wünschbarer Einfachheit der Bedienung eine nicht leicht zu überbrückende Diskrepanz entstehen kann.

Dies gilt vor allem für den *Magneten*. Das notwendige Feld von mindestens einigen tausend Gauß kann für eine vernünftige Probengröße nur durch Magneten mit Eisenpolschuhen erreicht werden; es bleibt aber die Wahl zwischen Elektro- und Permanentmagnet.

Die Unterschiede dieser beiden Typen sind nun beträchtlich. Die *Speisung*, welche beim Elektromagneten einige Kilowatt Leistung erfordert und eine entsprechende Wärme erzeugt, fällt beim Permanentmagneten weg. Die *Kurzzeitstabilität* des permanenten Feldes ist gleich wie die des Feldes im Elektromagneten bei sehr guter Stabilisierung der Speisespannung, nämlich etwa $1 : 10^5$. Die Erhöhung der Stabilität auf $1 : 10^8$ erfordert also denselben Aufwand. Die *Langzeitstabilität* (Minuten) ist dagegen beim Elektromagneten wesentlich schwieriger zu erreichen. Die erreichbare *Feldstärke* liegt für den Permanentmagneten bei vernünftigem Aufwand bei 6000 bis 8000 Gauß; mit dem Elektromagneten ist die doppelte Feldstärke erreichbar. Die *Stabilität der homogensten Stelle* im Feld ist beim Permanentmagneten wesentlich besser; die Stelle kann hier immer wieder nach Koordinaten eingestellt werden. Beim Elektromagneten ist sie von der Vorgeschichte abhängig und kann ihre Lage ändern. Daß der Elektromagnet im Gegensatz zum Permanentmagneten an und für sich ein variables Feld hat, ist für die hochauflösende Kernresonanz ohne praktische Bedeutung, da die erwünschte Homogenität gewöhnlich nur bei einer bestimmten Feldstärke erreicht wird.

Aus den verschiedenen Stabilitätsbetrachtungen geht hervor, daß der Permanentmagnet die Aufnahme hochaufgelöster Spektren und den *Unterhalt* wesentlich erleichtert und die *Bedienung* eines Apparates bedeutend einfacher gestaltet. Seine Beschränkung auf eine Feldstärke von 6000 bis 8000 Gauß versetzt ihn jedoch dort in den Nachteil, wo es gilt, kleine *chemical shifts* zu trennen.

Welche der beiden Lösungen für eine bestimmte Aufgabe in Frage kommt, muß in jedem einzelnen Fall genau studiert werden. Da unseres Wissens ein Atlas von Spektren erst im Projektstadium ist und auch dieses Projekt sich nur auf eine beschränkte Zahl von Substanzen erstreckt, dürfte in vielen Fällen ein rasches und sicheres Arbeiten ausschlaggebend sein, damit möglichst viele Vergleichssubstanzen geprüft werden können. Da, wo die Aufspaltungen durch Spin-Spin-Wechselwirkung und die Zählung der Kerne durch Integration zur Strukturaufklärung führen können, wird in den meisten Fällen die Stabilität den Vorzug vor hohem Feld finden. Dagegen wird für einige Probleme von Molekülen mit sehr nahe benachbarten *chemical shifts* die Benützung der höheren Feldstärke nicht zu umgehen sein.

Soviel über die grundsätzlichen Differenzen zwischen Elektro- und Permanentmagnet. Um einen Begriff zu geben von der *Präzisionsmechanik*, welche die hoch-

auflösende Kerninduktion verlangt, betrachten wir einen Permanentmagneten, dessen Polschuhe fest montiert sind und die gewünschte Homogenität ohne mechanische Nachstellung ergeben sollen (Abb. 1). Auf einem Gleitlager (*L*) des Traggestells (*G*) sitzt das gußeiserne Joch (*J*). Das Magnetfeld wird erzeugt durch je sechs Scheiben aus Ticonal (*T*) und homogenisiert durch zwei Polschuhe (*P*) aus reinstem Polschuheisen. Ein Haltering (*H*) aus unmagnetischem Material stützt den ganzen Aufbau der Pole. Die mit Röntgen- und Ultraschallgeräten auf Materialfehler geprüften Polschuhe werden nach dem vorschriftsgemäßen Glühen so bearbeitet, daß die Unebenheit über ihre ganze Oberfläche von 168 cm² kleiner als ein Tausendstelmillimeter ist. Die beiden planen Oberflächen werden dann einander gegenüber so montiert, daß die Abweichungen vom mittleren Polschuhabstand, am Rande gemessen, zwei Zehntausendstelmillimeter nicht übersteigen.

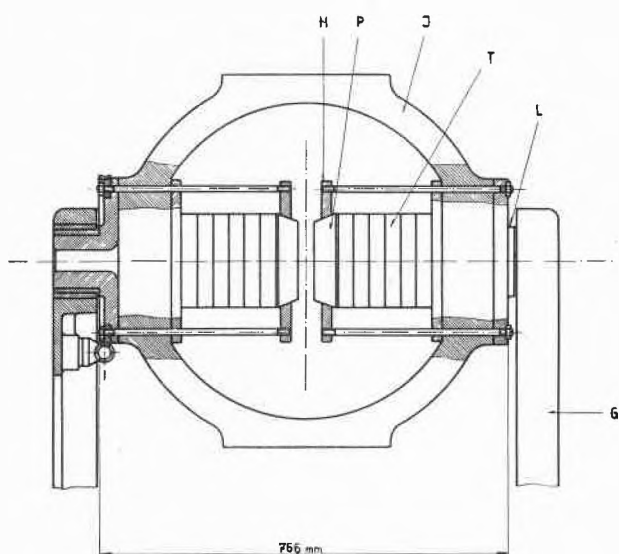


Abb. 1. Schnitt durch Kerninduktions-Permanentmagnet

Die Genauigkeiten sind notwendig, um ohne weitere Justierung der Polschuhe die benötigte *Rotationssymmetrie* des Feldes zu erhalten. Die geeignete *Feldform* wird aus dem rotationssymmetrischen Feld gewonnen durch die PRIMASSchen Feldkorrekturspulen⁵. Abb. 2 zeigt oben den Verlauf eines rotationssymmetrischen Feldes in irgendeiner Richtung senkrecht zur *z*-Achse (*z*-Achse = Achse der Polschuhe). Dieses Feld hat für Höchstauflösung noch nicht eine geeignete Form. Die angestrebte Form bester Homogenität ist das im Zentrum verflachte Feld (Abb. 2, Mitte). Beim Elektromagneten wird diese Feldform normalerweise dadurch verwirklicht, daß nach einem bestimmten Zyklus das Feld zuerst über den Nominalwert gebracht und dann auf diesen erniedrigt wird. Die Rotationssymmetrie des Feldes im Permanentmagneten und die Stabilität seines Zen-

⁵ H. PRIMAS und Hs. H. GÜNTARD, *Helv. Physica Acta* 30 (1957) 331.

trums ermöglichen hier eine Korrektur der Feldform durch ebenfalls rotationssymmetrische Spulen. Es sind Anordnungen bekannt, bei welchen die Feldform mit bis zu 13 konzentrischen Spulenpaaren korrigiert wird; m. a. W. sind 13 verschiedene Ströme einzuregulieren⁶. Die Anordnung nach GÜNTARD und PRIMAS⁵ läßt dank der richtigen Dimensionierung von Durchmesser und Abstand der Spulen dasselbe Resultat mit einem einzigen Spulenpaar erreichen. Ein einziger Stromregulierungsknopf stellt also ohne zeitliche Verzögerung die gewünschte Feldform (Abb. 2, Mitte) her. Bei weiterer Erhöhung des Stromes erhält das Feld einen Verlauf, wie er in Abb. 2 unten gezeigt ist. Diese Form wird für gewisse Zwecke ebenfalls verwendet. – Die Spulen sitzen in zwei Plexiglasscheiben zwischen den Polschuhen. Der Spulenstrom beträgt nur einige Milliampère.

Der Magnetfeldstabilisator

Wie oben erwähnt, muß auch das Feld eines Permanentmagneten noch um einen Faktor 1000 stabilisiert werden, um hochaufgelöste Kerninduktionsspektren liefern zu können. Dies ist hauptsächlich wegen der großen Temperaturkoeffizienten der Dauermagnetmaterialien notwendig. Es liegt nun nahe, den ganzen Permanentmagneten in einen Thermostaten zu stecken. Die nötige Stabilisierung kann dabei tatsächlich erreicht werden, vorausgesetzt, daß zwischen Probenwechsel und Aufnahmen die nötige Zeit eingeschaltet wird, damit die Thermostatisierung sich einspielen kann. Bei Heizung und Kühlung der Probe wird eine gute Stabilisierung schwieriger durchführbar sein. Die Thermostatisierung kann außerdem den Einfluß der äußeren Störfelder nicht beseitigen. In einer Stadt oder einem Industriebetrieb können diese Störfelder leicht eine Amplitude von 10 Milligauß erreichen, so daß also eine Kompensation auf 1 % bis 1 ‰ nötig wird.

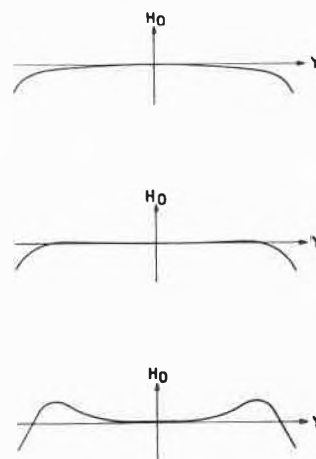


Abb. 2. Unkorrigiertes, korrigiertes und überkorrigiertes Feld des Permanentmagneten

⁶ M. J. E. GOLAY, *Rev. Sci. Instr.* 29 (1958) 1002.

Die gleichzeitige Ausschaltung von internen und externen Feldschwankungen leistet der elektronische *Magnetfeldstabilisator*. Er wird für Hochleistungsapparate mit Elektromagnet oder Permanentmagnet verwendet. Das Prinzip besteht im folgenden (Abb. 3):

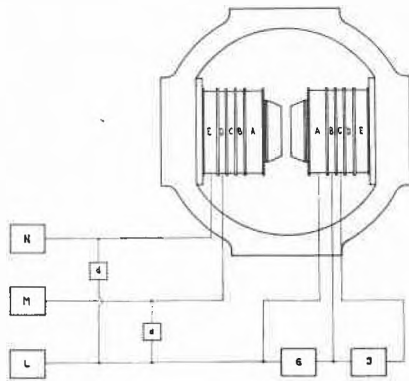


Abb. 3. Schema des Magnetfeldstabilisators

Über den Magnetpolen befinden sich fünf Spulenpaare (A, B, C, D, E). Jede Änderung des Feldes zwischen den Polschuhen, ob sie aus interner oder externer Ursache herrühre, erzeugt nach dem FARADEYSCHEN Induktionsgesetz in den Spulen A eine Spannung, welche der zeitlichen Feldänderung $\frac{dH}{dt}$ proportional ist. Diese Spannung wird in einem hochempfindlichen Galvanometerverstärker (G) verstärkt und in einem Integrator (J) integriert. Die Spannung am Ausgang des Integrators wird auf ein ebenfalls über den Polschuhen liegendes Spulenpaar C gegeben und erzeugt darin einen der Feldänderung dH proportionalen Strom. Dieser Strom erzeugt zwischen den Polschuhen ein Feld, das bei richtiger Dimensionierung und Polung der Feldänderung dH gleich und entgegengesetzt gerichtet ist ($-dH$), d.h. also die Feldänderung kompensiert. Wegen der Rückwirkung auf die Spulen A kann diese Kompensation nicht exakt erfolgen; die Feldänderung kann nur geschwächt werden. Der *Stabilisierungsfaktor S* sagt aus, wievielfach schwächer die Feldänderung mit Magnetfeldstabilisator ist als ohne.

Wie wir oben gesehen haben, ist ein Stabilisierungsfaktor von 1000 notwendig, um das Arbeiten mit Hochauflösung sicher zu ermöglichen, gleichgültig ob mit Permanentmagnet oder Elektromagnet gearbeitet wird.

Ausschlaggebend für die Güte eines Magnetfeldstabilisators ist der *Frequenzbereich*, innerhalb welchem ein hoher Stabilisierungsfaktor erreicht wird. Die richtige Ausdehnung in Richtung der hohen Frequenzen ist leicht zu verwirklichen, da die internen Schwankungen des Magneten immer relativ langsam erfolgen und die externen Störungen durch die Eisenpolschuhe um so besser abgeschirmt werden, je höher ihre Frequenz liegt. So liegen die höchsten noch schwach störenden Felder bei 10 bis 20 Hertz, sind aber bereits so gut abgeschirmt, daß ein kleiner Stabilisierungsfaktor genügt. Das Haupt-

problem liegt im Bereich der sehr tiefen Frequenzen, d.h. bei sehr langsamen Schwankungen. Nach dem Induktionsgesetz wird die durch solche langsamen Schwankungen (Drift) erzeugte Spannung in den Spulen A äußerst klein, so daß ein auf Spannung höchstempfindliches Galvanometer verwendet werden muß. Weiter können solche langsame Frequenzen (unterhalb $\frac{1}{10}$ Hertz) von einem elektronischen Integrator nicht mehr integriert werden; es muß dafür ein *mechanischer Integrator* benützt werden. Abb. 3 zeigt entsprechend zwei Korrekturspulenpaare (B und C). Das eine Paar (B) wird direkt vom Galvanometerverstärker gespeist (G), welcher hier den elektronischen Integrator für Frequenzen oberhalb $\frac{1}{10}$ Hertz enthält. Die tieferen Frequenzen werden im mechanischen Integrator (J) verarbeitet und auf die Spulen C gegeben. Durch diese Anordnung nach GÜNTHARD und PRIMAS⁷ gelingt es, im Zusammenwirken mit einem höchstempfindlichen Galvanometer die für Hochauflösung benötigte Stabilität des Magnetfeldes zu erreichen. Der Verlauf des Stabilisierungsfaktors in Dezibel ist für diesen Stabilisator in Abb. 4 wiedergegeben (70 dB \approx Faktor 3000).

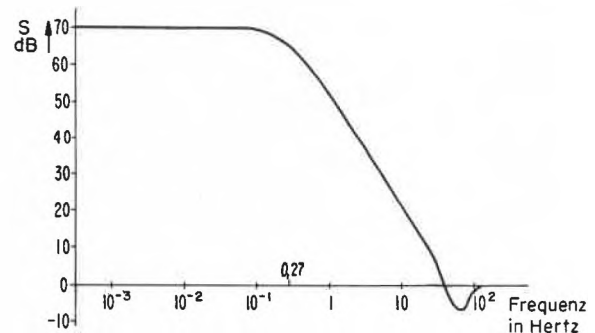


Abb. 4. Stabilisierungsfaktor S des Magnetfeldstabilisators als Funktion der Frequenz

Der elektronische Aufbau

Sind auf diese Weise die Homogenität und die Konstanz des Magnetfeldes gesichert, so hängt das sichere Arbeiten bei Hochauflösung weiter von der Güte und Stabilität der *Signalempfangselektronik* ab. So müssen beispielsweise die Senderfrequenz und die Zwischenfrequenzen mindestens die Stabilität des Magnetfeldes aufweisen; die Phase in Empfänger und phasempfindlichem Detektor sowie die Kompensation der Übersprechspannung von den Sendespulen auf die Empfängerspulen müssen äußerst konstant sein. Es ist deshalb von entscheidender Bedeutung, mit welcher Sorgfalt diese Elektronik konstruiert ist. Andererseits ist es auf diesem Gebiete schwieriger, dem Nichtfachmann ein Bild von den Anforderungen und Verwirklichungen zu geben. Es soll deshalb versucht werden, mit einigen wenigen Bemerkungen bei der Besprechung des *elektronischen Aufbaus* auszukommen.

⁷ H. PRIMAS und Hs.H.GÜNTHARD, *Rev. Sci. Instr.* 28 (1957) 510.

Abb. 5 zeigt das Blockscha des in Abb. 6 abgebildeten Kerninduktionsspektrographen mit Permanentmagnet der Firma Trüb, Täuber, Zürich. In beiden Figuren ist links der Magnet, recht das Elektronikgestell abgebildet; die einzelnen schubladenartig eingesetzten Elektronikeinheiten sind in Abb. 5 je als ein Block behandelt. Block 20 faßt die vier Einheiten im rechten, abgewinkelten Teil zusammen und enthält alle Netz- und Speisegeräte in der benötigten Stabilisierung.

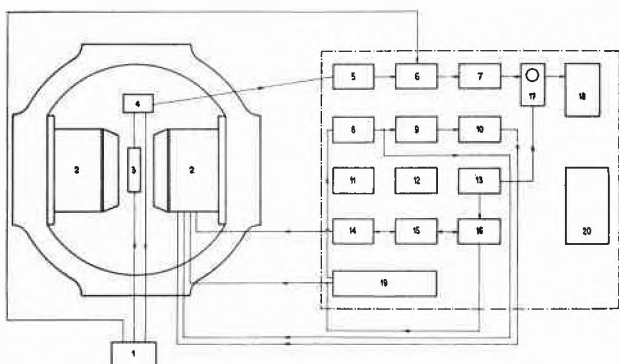


Abb. 5. Blockscha des Kerninduktionsspektrometers

Der Sender (1) befindet sich im fahrbaren Traggestell des Magneten. Er ist quarzgesteuert und thermostatiert; besondere elektronische Einrichtungen sorgen für Konstanz der Amplitude. Die Frequenz hat eine Kurzzeitstabilität von $1 : 10^9$, langfristig ist sie besser als $1 : 10^8$. Der Ausgang ist wieder aus Stabilitätsgründen symmetrisch und führt auf die Sendespulen im Probenkopf (3), welcher sich zwischen den Polschuhen (2) befindet. Ein Probenkopf ist in Abb. 7 abgebildet. Er enthält die 4 Sendespulen (S), welche symmetrisch aufgebaut sind und ein Wechselfeld erzeugen, das senkrecht zur Achse der Empfängerspule (E) steht. Der Aufbau der Sendespulen auf einem drehbaren Plexiglasring (R)



Abb. 6. Kerninduktionsspektrometer der Firma Trüb, Täuber, Zürich

erlaubt eine rasche und gut fixierbare Kompensation des *leakage* bis unterhalb der Signalhöhe. Das Proben glas selbst (P) wird in die Empfängerspule hineinsteckt, wobei die die Substanzen enthaltende Kugel in die Mitte der Spule zu liegen kommt. Es können Probenhalter mit Kugeln verschiedener Größe, aber auch solche von zylindrischer Form verwendet werden. Der Probenhalter wird durch eine kleine Luftturbine zur Rotation gebracht.

Das von der Empfängerspule aufgefangene Hochfrequenzsignal wird zum direkt am Probenhalter angebauten Vorverstärker geführt. Das Signal-Rausch-Verhältnis dieses Vorverstärkers, welcher als symmetrischer Kaskodenempfänger (eine rauscharme Schaltung aus der Fernsehtechnik) ausgebildet ist, ist weitgehend verantwortlich für das Signal-Rausch-Verhältnis der ganzen Apparatur und ist deshalb mit besonderer Sorgfalt konstruiert und geprüft. Dies ist von großer Bedeutung für die nötige Substanzmenge. Mit der abgebildeten Apparatur lassen sich hochaufgelöste Protonenspektren schon von 2 bis 4 mg Substanz aufnehmen, oder anders ausgedrückt, es genügen 10^{17} Protonen für die Untersuchung.

Der Vorverstärker enthält weiter die elektronische *leakage*-Kompensation, mit welcher die restliche, mechanisch nicht kompensierbare Übersprechspannung eliminiert wird. Zu diesem Zweck besteht ein direkter Ausgang vom Sender (1) zum Vorverstärker (4).

Das so vom *leakage* befreite Signal gelangt auf den eigentlichen Empfänger (5), ein umgebauter Autophon-Armee-Kurzwellenempfänger mit quarzgesteuerter Frequenz und zwei quarzgesteuerten Zwischenfrequenzen, durch welche das Hochfrequenzsignal auf eine Trägerfrequenz von 50 kHz heruntergebracht wird. Der Empfängertyp wurde der hier sehr wichtigen Stabilität wegen gewählt.

Die Phase des mit 50 kHz modulierten Signals wird im phaseneempfindlichen Gleichrichter (6) mit der Phase des Senders verglichen. Durch einen Phasenschieber läßt sich auf diese Weise das Absorptionssignal oder das Dispersionssignal einstellen. Eine besondere Konstruktion dieses Detektors⁸ sorgt dafür, daß hier kein zusätzliches Rauschen in die Apparatur eingeführt wird. Hier wird auch das Signal demoduliert und über Endverstärker und Anpassungsglieder (7) auf den Oszillographen (17) oder den Kompensations-Linienschreiber (18) gegeben.

Um eine Resonanzlinie oder ein Spektrum aufnehmen zu können, muß das Feld bei fester Frequenz des Senders um einen gewissen Betrag verändert werden können. Zur Überprüfung des Signals und der Einstellungen wird eine verhältnismäßig rasche sinusförmige Feldmodulation (0,01 Hz bis 1 Hz) verwendet. Ein RC-Oszillator (13) erzeugt die benötigte Sinusspannung, welche gleichzeitig zur Feldmodulation dient [Strom durch eine

⁸ H. PRIMAS, *Helv. Physica Acta* 30 (1957) 297.

Spule (2)] und die Zeitachse des Oszillographen gibt. Der gleiche Oszillator wird bei höheren Frequenzen (100 bis 300 Hz) zur Erzeugung von Seitenbändern verwendet, mit welchen die Spektren geeicht werden können.

Die für die Aufnahme auf dem Schreiber notwendigen langsamen linearen Magnetfeldänderungen liefert der *Magnetfeldstabilisator*. Dieser ist aus den Einheiten Galvanometeroptik und Photozellendifferenzialverstärker (19), Gleichstromverstärker und elektronischer Integrator zusammengesetzt (9, 10). Die Einheit 11 enthält Kontrollorgane für die Einstellung des Stabilisators. Wird auf das Galvanometer (*G* in Abb. 3) eine konstante kleine Spannung (*L*) gegeben, so wird diese dauernd integriert und bewirkt ein langsames, lineares Ansteigen oder Absinken des Magnetfeldes («linearer Sweep»). In Abb. 3 ist weiter der RC-Oszillator für die sinusförmige Magnetfeldmodulation (*M*) eingezeichnet. Der Stabilisator würde diese Modulation wie auch die einfache stufenweise Veränderung des Magnetfeldes (*N*) einfach ausstabilisieren, wenn nicht durch besondere Differenzglieder (*d*) der Einfluß auf das Galvanometer kompensiert würde. Diese Kompensationsschaltungen sind in der Einheit 16 untergebracht (Abb. 6); die Einheiten 14 und 15 enthalten die *Dekadenschaltungen* für die stufenweise Veränderung des Magnetfeldes in Gauß bis Milligauß und den Regulierknopf für die Homogenisierung des Feldes (Korrektur der Feldform).

Als Einheit 12 kann der Spektren-*Integrator* eingeschoben werden (Abb. 8). Er enthält die für die Seitenbandtechnik nach PRIMAS^{9, 10, 11} notwendige Elektronik und den Integrator. Dieser Zusatz erlaubt die Integration der Spektren mit einer Genauigkeit von 1%, während durch Planimetrieren oder Auszählen normaler Spektren nur eine Genauigkeit zwischen 10 und 20% erreicht wird. Dieser enorme Fortschritt liegt nicht nur im elektronischen Integrator begründet, sondern ganz wesentlich in der Verwendung der *Seitenbandmethode*, welche bei richtiger Dimensionierung gewisse Rausch- und Driftvorgänge rigoros herabsetzt oder eliminiert. Es kann mit dieser Methode also möglich sein, ein Proton in einer Substanz mit hundert Protonen sicher festzulegen, z. B. ist es gelungen, bei einer Substanz mit 84 Protonen zu entscheiden, ob ein oder zwei Protonen in einer bestimmten Linie enthalten sind, einer Linie, welche beim normalen Spektrum beinahe im Rauschen verschwindet. Abb. 9 gibt ein schönes, auf 1% genaues Beispiel der Strukturunterscheidung einer einfacheren Substanz mit 14 Protonen.

Einige Worte über den Zeitaufwand sollen eine ungefähre Vorstellung vom Arbeiten mit dem beschriebenen Gerät geben. Damit die Frequenz des Senders sehr konstant bleibt, wird dieser über Nacht in Betrieb gehalten, bei höchster Anforderung an die Auflösung eventuell

⁹ H. PRIMAS, *Helv. Physica Acta* 31 (1958) 17.

¹⁰ L. WEGMANN und G. CAMPONOVO, *Arch. Sci.* 11, fasc. spéc. 1958.

¹¹ G. CAMPONOVO, B. MARUGG und L. WEGMANN, *Arch. Sci.* 11, fasc. spéc. 1958.

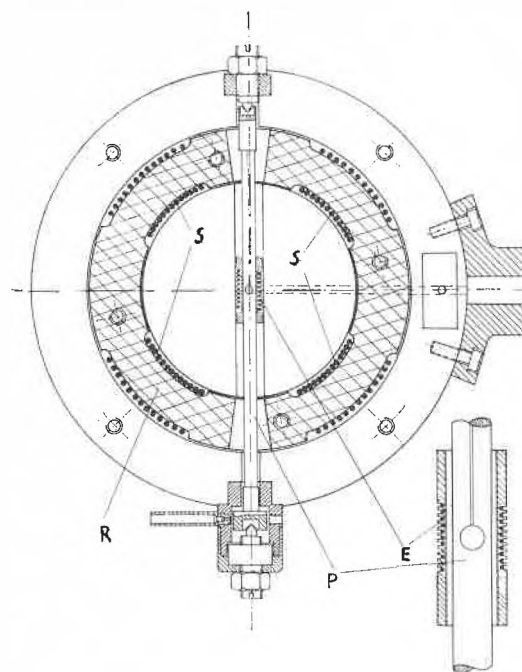


Abb. 7. Schnitt durch den Probenkopf für Hochauflösung

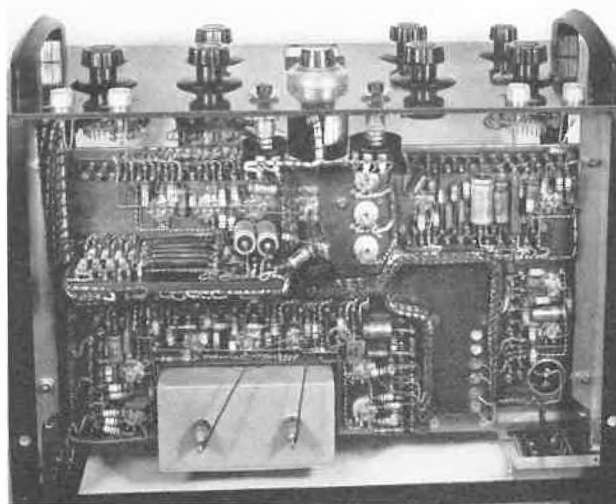


Abb. 8. Integriereinheit mit Seitenbandmodulation

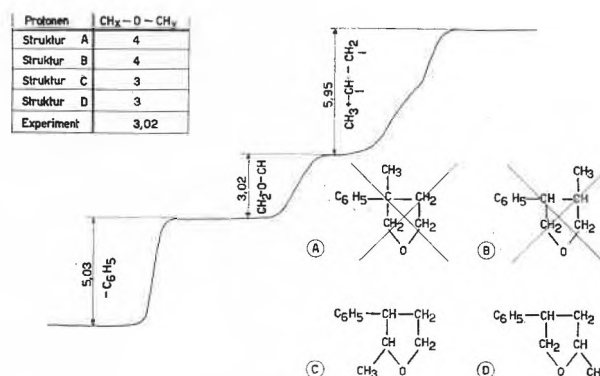


Abb. 9. Integriertes Spektrum einer Substanz mit 14 Protonen. Entscheid zwischen zwei möglichen Strukturgruppen

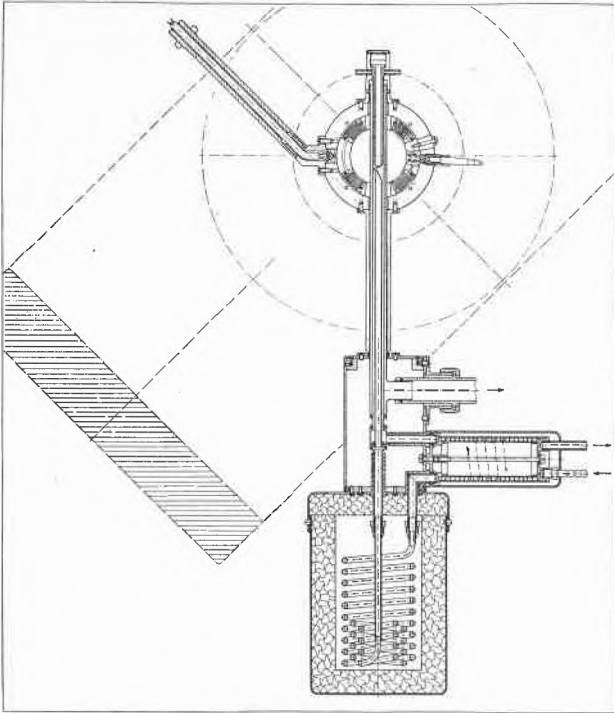


Abb. 10. Schnitt durch Festkörperprobenkopf

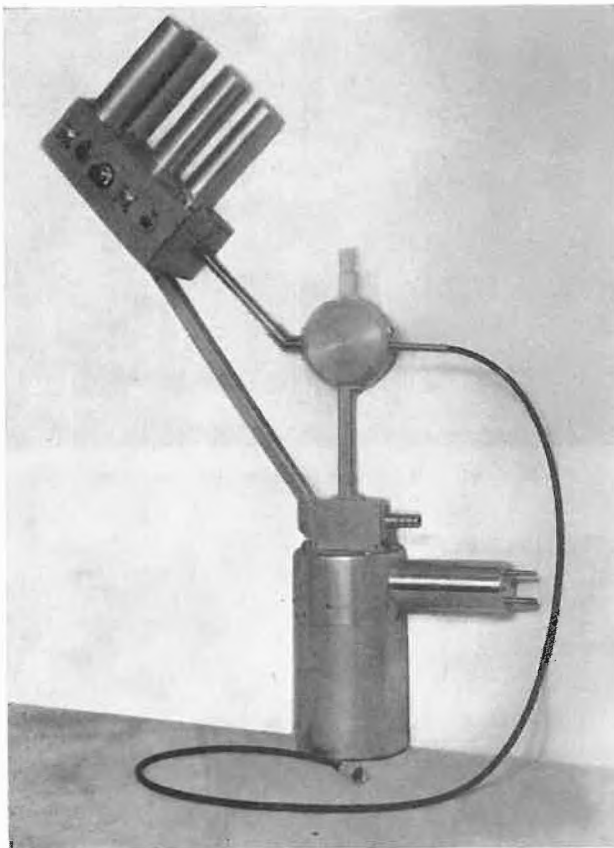


Abb. 11. Ansicht des Festkörperprobenkopfs

auch die Empfangselektronik. Weitere Teile eingeschaltet zu lassen ist nicht notwendig. Dagegen soll die Raumtemperatur für Höchstauflösung nicht mehr als 1° in zwei Stunden ändern. Dies ist leicht zu erreichen, da die im Apparat installierte Leistung nur etwa 1 kW erreicht. Unter diesen Bedingungen wird bei Arbeitsbeginn vorerst das Magnetfeld abgestimmt (Dekaden), was 1 bis 5 Minuten dauert. Das Einstellen des Magnetfeldstabilisators dauert einige Minuten; nach weiteren 10 Minuten Laufzeit wird der Drift des Stabilisators kompensiert, was bis zu 5 Minuten in Anspruch nimmt. Nach insgesamt spätestens 30 Minuten ist der Apparat meßbereit mit einer Auflösung von 2 bis $3 \cdot 10^{-8}$ (die Grenzauflösung liegt bei $1 \cdot 10^{-8}$). Die Aufnahme eines Spektrums in dieser Auflösung dauert für einmaligen Durchgang 3 bis 6 Minuten. Zum Probenwechsel wird der Kreuztisch, an welchem Vorverstärker und Probenkopf befestigt sind (in Abb. 6 vorn am Magnet sichtbar), gesenkt, das Probenglas gewechselt, die Probe in Rotation versetzt und der Kreuztisch wieder auf die richtige Koordinate hinaufgeschraubt. Dies erfordert ein bis zwei Minuten.

Der Apparat enthält etwa 200 Röhren, alles europäische Typen, an empfindlichen Stellen langlebige Industrieröhren. Teure Spezialröhren sind außer den Oszillographen keine eingebaut.

Für andere Kerne als Protonen werden der Sender und der Probenkopf gewechselt; im Empfänger werden nur die Quarze ausgetauscht.

Für Festkörperuntersuchungen, welche eine stärkere HF-Einstrahlung und eine viel größere Modulationsamplitude des Feldes brauchen, wird entweder eine Leistungsendstufe zum Sender verwendet oder es wird ein separater Festkörpersender benützt, bei welchem durch Austausch von Steckeinheiten die Resonanzfrequenzen für die verschiedenen Kerne mit Quarzsteuerung hergestellt werden. Der «große lineare Sweep» wird durch einen motorgesteuerten Transistorenverstärker geliefert, welcher im Austausch als Einheit 10 untergebracht wird. Die für die Abtastmethode benötigte Niederfrequenzelektronik wird mit dem Integrator (12) ausgetauscht, welcher für Festkörper keine Anwendung hat. Der Probenkopf ist ganz ähnlich aufgebaut wie derjenige für Hochauflösung, enthält jedoch ein größeres Probenglas und ist für Tiefkühlung und Heizung vorgesehen (Abb. 10). Der Magnet wird in diesem Fall um 45° gekippt. Durch ein System von Wärmeaustauschern, von welchen der Hauptaustauscher in ein Gefäß für flüssige Luft oder Heizflüssigkeit eintaucht, wird ein Gasstrom an der Probe vorbeigeblasen. Die Temperatur wird in der Nähe der Probe durch Thermolemente abgetastet. Ein Dewargefäß isoliert die Probe und den Gasstrom von der Umgebung¹² (Abb. 11).

¹² L. WEGMANN, *Dechema-Monographien*, im Druck.

Chronique Chronik Cronaca

Werner Kuhn 60jährig

Am 6. Februar kann Prof. Dr. WERNER KUHN, o. Professor für physikalische Chemie an der Universität Basel, seinen sechzigsten Geburtstag feiern.

Nach seinen Studien an der Universität Zürich, die er 1923 mit einer Dissertation unter Leitung von Professor V. HENRI abschloß, war er als Fellow der Rockefeller Foundation bei NIELS BOHR in Kopenhagen tätig. 1927 habilitierte er sich für physikalische Chemie an der Universität Zürich mit einer Arbeit über die Stärke der anomalen Dispersion in Dämpfen von Thallium und Cadmium. In den Jahren 1928 bis 1930 arbeitete er bei Professor FREUDENBERG an der Universität Heidelberg vor allem auf dem Gebiete der natürlichen optischen Aktivität. 1928 erfolgte seine Umhabilitation nach Heidelberg. Im Herbst 1930 habilitierte er sich für das Fach der physikalischen Chemie an die Technische Hochschule Karlsruhe (Prof. Dr. G. BREDIG) um, wo er 1931 zum a. o. Professor ernannt wurde. In diese Zeit fallen seine Arbeiten über die absolute Konfiguration der Milchsäure und von anorganischen Verbindungen sowie über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen und ihre Beziehung zur Viskosität und zur Strömungsdoppelbrechung. Hier formulierte er auch seine quantitative Theorie der Kautschukelastizität.

1936 wurde er als o. Professor für physikalische Chemie an die Universität Kiel berufen, wo er sich neben weiteren Arbeiten über die Beziehungen zwischen Viskosität und elastischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe, mit dem Multiplikationsprinzip für Trenn- und Konzentrationsvorgänge befaßte. Hier verfaßte er auch sein Lehrbuch der physikalischen Chemie. 1939 folgte er dem Ruf als Ordinarius für Physikalische Chemie an die Universität Basel. Seine Arbeiten in Basel führten ihn in verschiedene Gebiete. So beschäftigte er sich mit dem Absorptionsspektrum von Polyenen, dann vor allem mit der Theorie der Destillation sowie anderer Trenn- und Konzentrationsvorgänge, z. B. mit dem Mechanismus der Harnkonzentrierung in der Niere. Ein großer praktischer Erfolg war seinen Versuchen zur Herstellung von schwerem Wasser durch Destillation beschieden. Studien über das hydrodynamische Verhalten hochmolekularer Lösungen, über die Verwandlung von chemischer in mechanische Energie durch die Beeinflussung der Gestalt von Makromolekülen, über den Aufbau des Erdinnern und die Ausbreitung von Longitudinal- und Transversalwellen in relaxierenden Medien geben weitere Beispiele seiner unermüdbaren Schaffenskraft. Seine Arbeiten haben ihm internationalen Ruf eingetragen, wie seine Wahl zum Mitglied zweier deutscher Akademien und zum Mitglied des Komitees des Instituts Solvay zeigen.

Im Jahre 1955 war er Rektor der Universität Basel. 1958 wurde er in ehrenvoller Wahl zum Präsidenten der Sektion für Physikalische Chemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie ernannt.

Ernst Rothlin 70jährig

Dr. ERNST ROTHLIN, a. o. Professor für Pharmakologie an der Universität Basel, feierte am 27. Dezember 1958 seinen 70. Geburtstag. Als Leiter des pharmakologischen Laboratoriums der Sandoz-Aktiengesellschaft hat der Jubilar zahlreiche grundlegende Arbeiten auf dem Gebiet der Arzneimittel- lehre – vornehmlich betreffend Mutterkorn und herzwirksame Glykoside – veröffentlicht und sich damit einen internationalen Namen gemacht. Verschiedene wissenschaftliche Gesellschaften des In- und Auslandes haben Professor ROTHLIN zum Ehrenmitglied ernannt. Die Universitäten Lausanne und Graz verliehen ihm die Würde eines Ehrendoktors. Er ist auch Träger des Paracelsus-Ringes.

Ehrungen

Universität Basel. An der Jahresfeier der Universität Basel sprach der Rektor, Prof. Dr. PAUL HUBER, über «Atomenergie und Universität». Die Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät verlieh die Würde eines Ehrendoktors an Direktor Dr. OTTO ZIFFEL, Delegierter des Bundesrates für Fragen der Atomenergie, der – laut Laudatio – im Kampfe für die Unabhängigkeit unseres Landes die wirtschaftliche Entwicklung tatkräftig gefördert, sich für die Grundlagenforschung eingesetzt und die Bedeutung der Atomwissenschaft erkannt hat. Von der Medizinischen Fakultät wurden zu Ehrendoktoren ernannt: Dr. med. ALOYS MÜLLER, Professor der Physiologie an der Universität Freiburg im Üchtland, für seine Hämodynamikstudien, und Dr. phil. ALFRED JOST, Straßburg, Professor an der Universität Paris, in Anerkennung seiner Forschungen auf dem Gebiet der fötalen Endokrinologie.

Werder-Preis und Werder-Medaille. Die Werder-Stiftung verlieh dem Basler Chemiker Dr. OTTO ISLER, Leiter der chemischen Forschungsabteilung der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, in Anerkennung seiner Verdienste um die Synthese der Vitamine A, E und K in technischem Maßstabe und der sehr bedeutsamen synthetischen Erschließung einer neuen Klasse von Naturfarbstoffen aus der Reihe der Carotinoide den Werder-Preis und die Werder-Medaille 1957/58. Mit dem Werder-Preis und der Werder-Medaille 1955/56 wurde der Zürcher Kantonschemiker Dr. MAXIMILIAN STAUB in Anerkennung seiner umfassenden und wertvollen Arbeit auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie und seines initiativen Vorgehens zur Ordnung des Verkehrs mit Giftstoffen ausgezeichnet. Dr. STAUB ist Präsident der schweizerischen Giftkommission.

«Atom für den Frieden»-Preis. Dem ungarischen Chemiker Professor GEORG DE HEVESY, der seit dem Zweiten Weltkrieg in Dänemark und in Schweden lebt, wurde der zweite «Atoms for peace»-Preis verliehen. Der Preis ist mit 75 000 Dollar dotiert und wurde Professor de Hevesy verliehen für seinen grundlegenden Beitrag zur friedlichen Verwendung der Atomenergie bei der Entwicklung wegweisender Techniken in der Chemie, der Biologie und der Medizin durch Anwendung natürlicher und künstlicher radioaktiver Isotope und für seine fortgesetzte Arbeit auf diesen Gebieten.

Eidgenössische Technische Hochschule. Es haben sich habilitiert: an der Abteilung für Chemie Dr. A. BUKOWIECKI für das Gebiet der Korrosion und des Korrosionsschutzes; an der Abteilung für Naturwissenschaften Dr. A. NIGGLI für das Gebiet der Symmetriellehre und Kristallstrukturbestimmung, Dr. K. WUHRMANN für das Gebiet der Mikrobiologie der Wasserversorgung und Abwasserreinigung.

Universität Lausanne. Am Physikalischen Institut der Universität Lausanne ist unter der Leitung von Professor D. RIVIER und unter Mitwirkung von Privatdozent L. RINDERER ein *Tiefemperaturlaboratorium* eingerichtet worden. In einer Veranstaltung der *Naturforschenden Gesellschaft* vom 26. November erhielten die Besucher anhand von Vorträgen und Demonstrationen Einblick in die im neuen Forschungslaboratorium in Bearbeitung befindlichen Probleme.

Sandoz AG, Basel. Der Verwaltungsrat hat an seiner Sitzung vom 10. Dezember 1958 mit Wirkung ab 1. Januar 1959 ernannt: Zu stellvertretenden Direktoren: Dr. ALBERT HOFMANN, Dr. ERNST JUCKER, FRITZ RUESCH; zu Vizedirektoren: Dr. MAX AEBI, Dr. PAUL ANKLI, Dr. JAKOB BÖHI, Dr. JEAN-PIERRE BOURQUIN, Dr. HANS-RUDOLF GYGAX, Dr. EWALD SEEBECK.

50 Jahre Coloristen-Vereine. In Zürich fand die Jubiläumsversammlung «50 Jahre Coloristen-Vereine» unter Leitung des Präsidenten des SVCC, Dr. W. ERNST (Winterthur), statt. Im wissenschaftlichen Teil sprachen PD Dr. H. ZOLLINGER (Basel) über «Molekülgestalt und Färbeprozesse» und Dr. F. HÜGLI (Winterthur) über einen «Beitrag zu den physiko-chemischen Grundlagen des Färbeprozesses». Die Gründung des Internationalen Vereins der Chemiker-Coloristen fand 1908 in Königinhof in Böhmen statt. Die schweizerische Sektion dieses Vereins wurde im Jahre 1922 gegründet und wird seit 1948, nach der Liquidation des IVCC, als unabhängiger Verein weitergeführt. Die internationalen Beziehungen unter den Coloristen sind inzwischen wieder aufgegriffen worden. Dieses Jahr wird bereits der fünfte internationale Coloristen-Kongreß in London stattfinden.

Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern. Der Stiftungsrat der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern hielt seine Wintersitzung unter seinem Präsidenten, Dr. G. WANDER, ab. Im Berichtsjahr konnten 16 Gesuchen für die Unterstützung wissenschaftlicher Forschungen durch Ausrüstung von Druckzuschüssen, Reisebeiträgen, Anschaffung von Apparaten usw. entsprochen werden.

† Dr. Richard Doetsch. Im Alter von 81 Jahren starb in Basel Dr. h. c. RICHARD DOETSCH-BENZIGER. Der Verstorbene, Gründer der Firma für pharmazeutische Spezialitäten, war ein großer und erfolgreicher Kunstsammler. In Anerkennung seiner Sammeltätigkeit verlieh ihm die Universität Basel 1953 den Ehrendoktor.

† Prof. Dr. Wolfgang Pauli. In Zürich starb am 15. Dezember 1958 im Alter von 58 Jahren WOLFGANG PAULI, Professor für theoretische Physik an der ETH, Nobelpreisträger der Physik. WOLFGANG PAULI wurde am 25. April 1900 in Wien geboren, als Sohn des Kolloidchemikers Professor WOLFGANG PAULI. – Er war Schüler und Assistent des berühmten theoretischen Physikers Professor SOMMERFELD in München und arbeitete dann bei Professor NIELS BOHR in Kopenhagen. Noch in jungen Jahren wurde er nach Hamburg berufen, wo er das nach ihm benannte fundamentale Ausschlußprinzip entdeckte. Im Jahr 1928 erhielt er einen Ruf an die ETH nach Zürich, wo er den Lehrstuhl für theoretische Physik innehatte. Hier schrieb er seine grundlegende Arbeit zur Quantenmechanik. 1933 sagte er die Existenz des Neutrinos voraus. Ende 1939 folgte Professor PAULI einer Einladung ALBERT EINSTEINS an das «Institute for Advanced Study» in Princetown. Dort blieb er, da er wegen des Kriegsausbruches nicht zurückkehren konnte, als Gastprofessor, während ihn die ETH für diese Zeit beurlaubte. Kurz nach Kriegsende wurde ihm der Nobelpreis für Physik

verliehen. Trotz ehrenvollen Angeboten in den USA kehrte er nach Kriegsende nach Zürich zurück und erwarb das schweizerische Bürgerrecht. – In den letzten Jahren setzte er sich vor allem mit der Quantentheorie der Felder auseinander. Kurz vor dem Tode verlieh ihm die Universität Hamburg den Ehrendoktor, und am 15. Dezember, seinem Todestage, hätte ihm die Max-Planck-Medaille überreicht werden sollen.

Informations Informationen Notizie

Wintertagung und Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Samstag, den 31. Januar 1959, in Freiburg. Thema:

Stand und Tendenzen der Mikroanalyse

Ausführliches Programm siehe Dezember-Nummer der *Chimia*, Seite 364.

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 22. Januar 1959: Prof. Dr. S. HÜNIG (Universität Marburg), Neue Wege zu heterozyklischen Azofarbstoffen. – 5. Februar: Prof. Dr. W. KUHN (Universität Basel), Thema noch offen.

Berner Chemische Gesellschaft. 21. Januar: Prof. Dr. E. NIGGLI (Mineralogisches Institut der Universität Bern), Beziehungen zwischen Chemie und Mineralogie. – 13. Februar: Prof. Dr. J. EGGERT (ETH, Zürich), Stand der photographischen Entwicklung in Theorie und Praxis.

Photographisches Kolloquium ETH. 29. Januar: Prof. Dr. K. MÜHLETHALER (Laboratorium für Elektronenmikroskopie, ETH), Neuere Verfahren und Anwendungen in der Elektronenmikroskopie (Hörsaal 22f). – 12. Februar: Dr. R. SUTER (Turicop AG, Zürich), Probleme der automatischen Farb-Groß-Kopie (Hörsaal 22f).

Ausstellung für Ingenieurwesen, Marine, Schweißtechnik und Atomenergie. Vom 16. bis zum 30. April 1959 findet in den Olympia-Hallen in London, eine Ausstellung über Ingenieurwesen, Marine, Schweißtechnik und Atomenergie statt. Über 500 führende Herstellerfirmen werden über tausend verschiedene Kategorien von Maschinen und Anlagen präsentieren, einschließlich der neuesten Entwicklungen auf dem Gebiete der Kernenergie. Anfragen, welche die Ausstellung betreffen, sind zu richten an die Organisatoren: F. W. Bridges & Sons Ltd., Grand Buildings, Trafalgar Square, London W. C. 2.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1958

Die Tätigkeit eines Verbandes kann und soll sich nicht an ein starres Schema halten. Dennoch erscheint es vorteilhaft, wenn sich die hauptsächlichsten Veranstaltungen im Zeitraum eines Jahres mit einer gewissen Regelmäßigkeit folgen und das Jahresprogramm schon zu Beginn des Jahres bekanntgegeben werden kann. Wie im Jahre 1957 fanden auch 1958 3 Arbeitstagen statt. Der Vorstand erledigte seine Geschäfte in 3 Sitzungen. Daneben leisteten einzelne Mitglieder des Vorstandes und der wissenschaftlichen Kommission eine Unmenge von Kleinarbeit, hauptsächlich in der Vorbereitung der einzelnen Tagungen und teilweise auch schon zur Ausarbeitung des Tätigkeitsprogrammes für das Jahr 1959.

Es darf wohl festgestellt werden, daß der Schweizerische Chemiker-Verband im Jahre 1958 seine Stellung als wissenschaftlich-technische Vereinigung im In- und Auslande befestigt hat. Dazu hat in wesentlichem Ausmaße auch die Ausgestaltung unserer Zeitschrift *Chimia* beigetragen. Die Redaktion verdient dafür unseren besonderen Dank.

Arbeitstagen

An der Generalversammlung vom 8. Februar 1958 in Bern sprachen 3 Referenten zum Thema «*Dokumentation in der Chemie*» (Programm siehe *Chimia* 12 [1958] 32). Die Sommer-tagung vom 21. Juni 1958 war dem schweizerischen Reaktorzentrum in Würenlingen (Programm siehe *Chimia* 12 [1958] 153) gewidmet. In 4 Vorträgen führten wissenschaftliche Mitarbeiter der Reaktor AG im Kursaal in Baden in die Aufgabe

ihres Unternehmens ein, und der nachmittägliche Besuch in Würenlingen selbst brachte willkommene Ergänzungen. Das Interesse an beiden Veranstaltungen fand in stattlichen Teilnehmerzahlen seinen Ausdruck.

Am 10. und 11. Oktober 1958 fand sodann im neuen Physik-Hörsaal der ETH das «Symposium über makromolekulare Stoffe» statt, das von gegen 400 Teilnehmern aus dem In- und Auslande besucht war. Es wurden 30 Kurzvorträge gehalten (Programm siehe *Chimia* 12 [1958] 248). Die Autoreferate standen jedem Teilnehmer in einem Tagungsheft zur Verfügung (siehe auch *Chimia* 12 [1958] 295). Der volle Wortlaut der Arbeiten (soweit sie zur Verfügung gestellt wurden) findet sich in *Kunststoffe-Plastics*, Heft III-58 und Heft I-59. Die wissenschaftlichen Betreuer des Symposiums, die Herren Professoren HOPFF, KUHN und SIGNER, denen wir zu großem Dank verpflichtet sind, gestalteten das Programm so, daß bei der Fülle des Stoffes im allgemeinen Diskussionen unterbleiben mußten. Dieser Aufbau des Symposiums fand im großen und ganzen Zustimmung, was nicht hindern soll, daß ähnliche Symposia ein andermal auch anders gestaltet werden können. Der Schweizerische Chemiker-Verband plant und hofft, Tagungen über Makromolekularchemie auch in Zukunft, etwa in Abständen von zwei Jahren, durchführen zu können.

Zusammenarbeit mit anderen Organisationen

In der Schweiz

Der Schweizerische Chemiker-Verband tauscht mit einigen Gesellschaften ähnlicher und verwandter Zielrichtung Vortragsprogramme aus. Der Vorstand hat sich wiederholt mit der Frage befaßt, ob eine etwas intensivere Fühlungnahme aller schweizerischen Institutionen, die sich im engern und weitem Sinne mit dem Gebiet der Chemie befassen, nicht wünschenswert wäre. Der Austausch der Tätigkeitsprogramme, die Aufstellung eines Terminkalenders, die zur Verfügungstellung der *Chimia* als Publikationsorgan u. a. m. sind Gesichtspunkte, die mindestens der weitem Prüfung wert sind.

Im Auslande

Mit der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie und dem Schweizerischen Ingenieur- und Architektenverein zusammen gehört der Schweizerische Chemiker-Verband der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen an und mit dem Schweizerischen Ingenieur- und Architektenverein, der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Galvanotechnik, dem Schweizerischen Elektrotechnischen Verein, dem Schweizerischen Verband für die Materialprüfungen der Technik und dem Schweizerischen Verein von Gas- und Wasserfachmännern der Europäischen Föderation für Korrosion. Beide Föderationen unterhalten in Frankfurt (Dechema) und Paris (Société de Chimie Industrielle) ein Sekretariat und je einen wissenschaftlichen Rat. Die Föderationen hielten anlässlich der Achema XII im Rahmen des Europäischen Treffens für chemische Technik (31. Mai bis 8. Juni 1958 in Frankfurt), dem ein dreitägiger Kongreß anlässlich der Weltausstellung in Brüssel vorangegangen war, besondere Kongresse ab.

Auch die F. I. C. C. I. A. (Fédération Internationale des Cadres de la Chimie), der der SChV ebenfalls angehört, tagte im Juni in Genf.

An den erwähnten Veranstaltungen war der SChV vertreten.

Mitgliederbewegungen

| | |
|---|------|
| Mitgliederbestand am 1. Januar 1958 | 1066 |
| Eintritte | 46 |
| Austritte | 30 |
| Abgereist | 2 |
| Gestorben | 6 |
| Zuwachs | 38 |
| Mitgliederbestand am 1. Januar 1959 | 1074 |

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

Dr. ORCHAN BAYRAMGIL, Istanbul (Türkei)
 W. EICHENBERGER, dipl. Chem., Ponte Tresa TI
 Dr. GUSTAV ROSENTHAL, Tel Aviv (Israel)
 Dr. MAX R. STERCHI, Zürich
 GEORGES TISSOT, dipl. Ing.-Chem., Neuwelt
 Dr. SYLVAIN WEILL, Genève

Gesellschaftliches

Es dürfte zu den Aufgaben des SChV gehören, in bescheidenem Ausmaße auch den gesellschaftlichen Kontakt unter seinen Mitgliedern zu fördern. Diesen Bestrebungen kam das Jahresessen nach der Generalversammlung in der Innern Enge in Bern und ein gemeinsames Nachtessen der Teilnehmer am Symposium über makromolekulare Stoffe im Kongreßhaus in Zürich nach. In Bern war der Abend mit gediegenen Produktionen durchsetzt, in Zürich wurden von den Teilnehmern, so besonders von Prof. Dr. STAUDINGER aus Freiburg im Breisgau, freundliche Worte an die Versammelten gerichtet.

*

Wir danken allen denjenigen, die an der erfolgreichen Tätigkeit unseres Verbandes im Jahre 1958 mitgearbeitet haben.

Der Präsident des
 Schweizerischen Chemiker-Verbandes
 Dr. Max Lüthi

Bericht über die *Chimia* im Jahre 1958

Der 12. Jahrgang ist mit 374 Seiten fast gleich umfangreich ausgefallen wie sein Vorgänger (376 Seiten). Die Zahl der veröffentlichten Originalarbeiten betrug 54 (im Vorjahr 53). Davon waren etwas mehr als die Hälfte «Kurze Mitteilungen». Die rege Benützung dieser Rubrik in den vergangenen zwei Jahren bestätigt das Bedürfnis, das auch in unserm Lande nach einer raschen Veröffentlichung vorläufiger experimenteller Ergebnisse besteht. Auch von ausländischen Autoren wurde diese Rubrik vereinzelt benützt. Solange es der verfügbare Platz erlaubt, sollen auch weiterhin kurze Mitteilungen aus dem Auslande entgegengenommen werden. Bei den Hauptartikeln macht sich eine Tendenz bemerkbar, längere Arbeiten in der *Chimia* unterzubringen. So wünschbar eine umfassende und geschlossene Darstellung einzelner Forschungsgebiete ist, so geht die Aufnahme umfangreicherer Arbeiten notwendigerweise auf Kosten der Vielseitigkeit, was bei der vielschichtigen Zusammensetzung unserer Leserschaft nicht unbedingt erwünscht ist. Die Annahme längerer Manuskripte wurde durch den Umstand begünstigt, daß eine genügende Anzahl kürzerer Arbeiten in unserm Lande nicht immer leicht erhältlich ist. Neu aufgenommen wurden in diesem Jahre Autoreferate der Vorträge an den Sitzungen der Schweizerischen Gesellschaft für Analytische Chemie. Die vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie betreute Wirtschaftsrubrik erschien in diesem Jahre monatlich, was gegenüber der früheren zweimonatlichen Erscheinungsweise vorzuziehen ist. In die Redaktionskommission ist vom Vorstand auf Beginn des Jahres 1958 Prof. Dr. L. CHARDONNENS (Universität Freiburg) gewählt worden. Eine Sitzung der Kommission fand in diesem Jahre nicht statt, dagegen hatte der Redaktor wiederholt Gelegenheit, mit Mitgliedern der Kommission in Kontakt zu treten und einzelne Fragen zu diskutieren.

Das neue seit anfangs 1957 eingeführte Vertragsverhältnis mit dem *Chimia*-Verlag H. R. Sauerländer & Co. hat sich so gut eingelebt, daß sich der Verkehr zwischen Redaktion und Verlag auch in diesem Jahre reibungslos abwickelte. Auch im abgelaufenen Jahre wurde die *Chimia* von Herrn HEINZ SAUERLÄNDER und seinen Mitarbeitern in allen Belangen wieder tatkräftig gefördert, und die Wünsche der Redaktion fanden immer entgegenkommendes Verständnis. Herr A. STEINMANN hat wiederum das Jahresregister angefertigt. Der bud-

getierte Normalumfang der Zeitschrift wurde auch im laufenden Jahre überschritten, was nur dank den finanziellen Zuwendungen von Gönnerfirmen an den Zeitschriftenfonds möglich war. In diesem Jahre haben sich zwei weitere Firmen dem Kreis der Gönner angeschlossen (Lonza AG, Basel, und Variapat AG, Basel). Das Inseratengeschäft, das eine finanzielle Hauptstütze der Zeitschrift bildet, hat sich dank dem Einsatz der Firma Mosse AG wieder in erfreulicher Weise entwickelt. Die Redaktion möchte hiemit allen, die zur Gestaltung und Förderung unserer Zeitschrift mitgewirkt haben, den Dank aussprechen.

Professor W. Buser

Die Schweizerische Chemiker-Kammer

Die Leitung der Chemiker-Kammer wurde im Laufe des Jahres vom Vorstand des SChV übernommen. Dem langjährigen Vorsitzenden, Dr. A. FERRERO, sei auch an dieser Stelle seine Arbeit verdankt.

Im Mai haben wir eine Nummer des *Schweizer Chemikers*, der vornehmlich die Standesfragen zu behandeln hat, herausgegeben und darin auch die Aufgaben der Kammer umschrieben. Eine Aufforderung an unsere Mitglieder, sich zu Standesfragen zu äußern und der Kammer Anregungen zukommen zu lassen, blieb ohne den geringsten Erfolg. Diese Tatsache und weitere Beobachtungen lassen wohl den Schluß zu, daß Standesfragen für die Chemiker in der Schweiz gegenwärtig wenig aktuell sind. Die Kammer wird sich aber auch weiterhin mit den Problemen befassen, die zu ihrem Aufgabenbereich gehören.

L.

Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1958

Stellenvermittlung

Die Schweizerische Technische Stellenvermittlung (STS), welche seit Frühjahr 1957 die Stellenvermittlung für den SChV besorgt, hat von Mitte Dezember 1957 bis Mitte Dezember 1958 in ihrem wöchentlich erscheinenden Stellenbulletin in 58 Ausschreibungen 27 offene Stellen für Chemiker publiziert, von denen 3 vermittelt werden konnten. Die *Chemische Rundschau* hat diese Stellenausschreibungen durch regelmäßige Publikation der bei der STS offenen Chemikerstellen in verdankenswerter Weise unterstützt.

Die Aufsichtskommission der STS, in welcher der SChV durch seinen Präsidenten und den Leiter der Geschäftsstelle vertreten wird, hat sich an ihrer Sitzung vom 17. Juni 1958 auf Grund eines erfolgreich verlaufenen Versuches dafür ausgesprochen, daß die STS sich den Arbeitgebern und Stellensuchenden nicht nur in der bisher bewährten Weise, sondern auf Wunsch auch für erweiterte Vermittlungsaufträge zur Verfügung stellt, in der Art, wie sie seit einigen Jahren von verschiedenen Instituten für Psychologie und Psychotechnik durchgeführt werden.

Daneben wurde die Frage der Angliederung weiterer technischer Berufsgruppen diskutiert und der Verwaltungskommission zur näheren Prüfung überwiesen.

Arbeitsmarktlage

Die Arbeitsmarktlage war im allgemeinen für die stellensuchenden Chemiker weiterhin günstig, vor allem für die neu ins Berufsleben tretenden Chemiker, deren Anfangssaläre sich nach unseren Beobachtungen im Berichtsjahr nochmals verbessert haben.

Mangels entsprechender schweizerischer Bewerber mußten wir uns bei der Begutachtung der uns von den kantonalen Arbeitsämtern unterbreiteten Gesuche um Zulassung ausländischer Chemiker fast durchwegs mit einer befristeten Zustimmung abfinden. In zwei Fällen, wo wir in Verbindung mit der STS schweizerische Bewerber vorschlagen konnten, wurden Einsprachen erhoben, von denen die eine nachher wieder zurückgezogen wurde, weil die in Frage stehenden Schweizer

Chemiker ihre Bewerbung zurückzogen. Im Rahmen dieser Begutachtungsfälle haben wir auch der Salärrierung der ausländischen Bewerber unser Augenmerk geschenkt und die Behörden bei unterdurchschnittlichen Salärangeboten schweizerischer Arbeitgeber an ausländische Chemiker ersucht, die Arbeitsbewilligung nur bei einer entsprechenden Erhöhung der ursprünglich vorgesehenen Saläre zu erteilen. Wir haben ferner dagegen Stellung genommen, wenn bei Gesuchen um Einstellung ausländischer Chemiker einfach auf den derzeitigen Chemikermangel in der Schweiz hingewiesen wurde, und verlangt, daß sich die Gesuchsteller bei den Arbeitsämtern über ihre Bemühungen, einen Schweizer Chemiker zu finden, trotzdem ausweisen.

Weitere Tätigkeit der Geschäftsstelle

Die übrige Tätigkeit der Geschäftsstelle hielt sich auch in diesem Berichtsjahr im vorgezeichneten Rahmen.

Bei der Vorbereitung der verschiedenen vom SChV veranstalteten Tagungen brachte das Symposium über makromolekulare Stoffe einen während Wochen anhaltenden Arbeitsandrang mit sich, was u. a. mit der großen Teilnehmerzahl und dem Umstande zusammenhing, daß die meisten Tagungsteilnehmer ihre Anmeldungen erst nach Ablauf der Anmeldefrist einreichten.

Zur Abklärung der Bedürfnisfrage und weiterer Detailfragen einer aus dem Kreise der Firmenmitglieder angeregten Ausstellung für Laboratoriums- und Meßtechnik wurde eine Umfrage bei rund 300 in Frage kommenden Firmen durchgeführt und verarbeitet.

Der *Schweizer Chemiker* erschien einmal Mitte Mai und enthielt als Wichtigstes die von der Generalversammlung vom 8. Februar 1958 angenommene Standortsbestimmung des SChV.

Der unentgeltliche Auskunftsdienst der Geschäftsstelle wurde von den Mitgliedern wiederum rege benützt und betraf vor allem Fragen des Anstellungsverhältnisses und speziell die Frage «Was verdient ein Chemiker...?»

Verschiedene Mitglieder haben uns in verdankenswerter Weise bei der Mitgliederwerbung unterstützt, doch wären uns für die Zukunft noch weitere solche Mitarbeiter willkommen.

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Neue Mitglieder

Aeschbach Jean Dr., Hardstraße 29, Pratteln
Blaser Beat, stud. chem., Aarhaldenstraße 5a, Wabern BE
Brocher Jean, stud. chem., Juraweg 3, Gümligen BE
Buchheim Ernst, stud. chem., Kronengasse 7, Aarau
Duppeler Hans, stud. chem., Staffeln 21, Gelterkinden
Feusi Jodocus, stud. chem., Kollegiumstraße, Schwyz
Hafner Hans, stud. chem., Mühllackerstraße 337, Gerlafingen
Kobel Jürgen, stud. chem., Weilerweg 1, Basel 19
Lienhard Bruno, stud. chem., Rohrweg 8, Bern
Löffel Heinz, stud. chem., Baumgartenweg 21, Neuallschwil
Lutz Eleonore Fräulein Dr., Kurhausstraße 13, Zürich 7/32
Mattenberger Adolf, stud. chem., Sälistraße 12, Zofingen
Portmann Robert, stud. chem., Sonnenbühlweg 6, Kriens
Prelog V. Prof. Dr., Laboratorium für organische Chemie ETH, Universitätstraße 6, Zürich
Raschle Hans Jakob, stud. chem., Neuensteinerstraße 10, Basel
Reber Otto, stud. chem., Freiburgstraße 68, Bern
Renfer Jürg, stud. chem., Kantonallbank, Langenthal
Rudolf Friedrich, stud. chem., Florastraße 11, Solothurn
Schindler Gabriel Dr., Seftigenstraße 17, Bern
Schläpfer Peter, stud. chem., Könizstraße 47, Bern
Staudinger H. Prof. Dr., Lugostraße 14, Freiburg im Breisgau

Ulmer Werner, stud. chem., Ludwig-Schläfli-Weg 11, Burgdorf
 Zingg Alfred, stud. chem., Hardstraße 9, Aarwangen BE
 Zingg Paul, stud. chem., Brennofenstraße 20, Roggwil BE

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

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionii

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. – Das vorliegende Büchlein behandelt auf leichtfaßliche und anregende Weise die Verarbeitung von PVC. Schon zu Beginn erfreuen die von LINDI gezeichneten Skizzen. Mit Interesse folgt man den Erläuterungen zu den sehr guten, farbigen Werkphotos. Bild und Text ergänzen sich hier ausgezeichnet. Zuerst werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Werkstoffes behandelt. Es folgt eine Zusammenstellung der zur Verarbeitung notwendigen Apparate und Werkzeuge. Dann wird die Verarbeitung des Kunststoffes erläutert und am Schluß des Büchleins finden sich Tabellen über die chemische Beständigkeit des PVC. Es werden so die notwendigen Grundkenntnisse vermittelt, um den Kunststoff PVC fachgerecht verarbeiten zu können. Das Büchlein kann jedem Berufsmann, der sich für die Verarbeitung von PVC interessiert, empfohlen werden. Auch der Betriebstechniker wird sich mit Vorteil dieses kleine Werk anschaffen. *A. Schürch*

XVI. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie. Hauptvorträge. Paris 18.–24. VII. 1957. *Experientia*, Supplementum VII. 355 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1957. Gebunden Fr. 36.– – Der vorliegende Band enthält die Hauptvorträge des XVI. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie in Paris. Den Hauptvortrag der Konferenz hielt C. HINSHELWOOD (Oxford) über *Réflexions sur la cinétique chimique*. Im Eröffnungsvortrag sprach G. NATTA (Milano) über *Catalyse stéréospécifique et polymères stéréo-isomérique, préparation de fibres, matières plastiques et élastomères nouveaux*. Weitere Hauptvorträge wurden gehalten in den Sektionen physikalische Chemie, anorganische Chemie und organische Chemie. Von ersten Fachleuten dargelegt, enthält das Buch ausgezeichnete Übersichtsartikel über den Stand der chemischen Wissenschaft in 16 Teilgebieten und gibt so einen Querschnitt über die im Zentrum des Interesses stehenden Gebiete der anorganischen, physikalischen und organischen Chemie. Besonders wertvoll sind die Literaturhinweise, die fast allen Vorträgen angefügt sind.

Was nicht in den Annalen steht. 2., stark erweiterte Ausgabe der *Chemiker-Anekdoten*. Gesammelt und herausgegeben im Auftrage der Gesellschaft Deutscher Chemiker von J. HAUSEN. 116 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Gebunden DM 6.–. – Das heitere Bändchen der *Chemiker-Anekdoten* (vergleiche *Chimia* 12 [1958] 99) liegt bereits in zweiter Auflage vor. Gegenüber seinem Vorgänger ist es auf fast das Doppelte erweitert. Auch sind viele neue Illustrationen hinzugekommen. Das Namenregister enthält gegen hundert bekannte und weniger bekannte Namen von Forschern, die hier von ihrer heiteren oder komischen Seite beleuchtet werden.

Männer und Moleküle. Von C. R. THEILER. 203 Seiten. Verlag Orell Füßli, Zürich 1958. Gebunden Fr. 19.50. – Dr. CARL R. THEILER, ein Chemiker, der jahrzehntelang in England, Deutschland und der Schweiz tätig war, hat dieses Buch mit dem Untertitel: *Vom Werden, Wirken, Wissen der Chemie, in erster Linie für den interessierten Laien geschrieben*. In den ersten Kapiteln wird der geschichtliche Werdegang der Wissenschaft Chemie verfolgt. In knappen, aber äußerst lebendig geschriebenen Abschnitten berichtet der Autor aus einer Fülle von Wissen über das Leben und Wirken der großen Forscher. Damit Hand in Hand erläutert er dem Leser die Bedeutung der chemischen Formelschrift sowie grundlegende chemische Gesetze und Arbeitsmethoden und führt ihn in das Wesen chemischen Denkens und Experimentierens ein. In weiteren Kapiteln wird an den Beispielen Teerfarben, Mineralsäuren und Alkalien, Heilmittel und Schädlingsbekämpfung, Kunstfasern, Kunstharze u. a. der Weg vom Laboratoriumsversuch zur industriellen Produktion geschildert und die heutige Bedeutung der Chemie für die Allgemeinheit hervorgehoben. Ein letztes Kapitel befaßt sich kurz mit den heutigen Erkenntnissen der Atomphysik. Zahlreiche Bildtafeln und einige Textfiguren bereichern und ergänzen den Text. Das Buch ist für weite Kreise gedacht und setzt keinerlei Fachwissen voraus. Als historische Übersicht wird es jedoch auch dem Fachmann vieles bieten. *B.*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Physical Chemistry of High Polymers.* Von M. L. HUGGINS. XIV + 175 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden \$ 6.50.
- Chemical Process Economics.* Von J. HAPPEL. XII + 291 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden \$ 8.50.
- Tabellenbuch Chemie.* Von R. KALTOFEN, I. PAGELS, K. SCHUMANN und J. ZIEMANN. X + 438 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1958. Gebunden DM 17.60.
- Kleine Werkstoffkunde.* Von H. CHRISTEN. 288 Seiten. Verlag Huber & Co., Frauenfeld 1958. Gebunden Fr. 11.20.
- Analyse der Fette und Fettprodukte.* Von H. P. KAUFMANN. Teil I: *Allgemeiner Teil.* XX + 1104 Seiten. Teil II: *Spezieller Teil.* XII + 1105 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 248.–.
- Deutsch-polnisches Chemisches Wörterbuch.* Mit polnischem Wörterverzeichnis. Von Z. SOBECKA. XX + 830 Seiten. Panstwowe Wydawnictwa Techniczne, Warschau 1958. Gebunden o.P.
- Einführung in die makromolekulare Chemie.* Von H. BATZER. XI + 223 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1958. Gebunden DM 19.80.
- Chemical Transformations by Microorganisms.* Von F. H. STODOLA. IX + 134 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden \$ 4.25.
- Der Chemiker.* Von R. SIGNER und W. JENNY. 42 Seiten. Verlag Paul Haupt, Bern 1958. Broschiert Fr. 1.80.
- The Periodic Table.* Von D. G. COOPER. X + 86 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Broschiert 6/6 s.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im November 1958, verglichen mit November 1957, sowie kumulativ für Januar bis November 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

| Warengruppe | Nov. 1958 | Nov. 1957 | Januar bis November (kumulativ) | |
|---|----------------|---------------|---------------------------------|------------------|
| | | | 1958 | 1957 |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 49 295 | 50 076 | 544 712 | 532 097 |
| b) Chemikalien* | 18 133 | 16 334 | 179 143 | 173 186 |
| c) Farbwaren | 29 175 | 24 211 | 257 992 | 289 553 |
| d) Fette, Öle usw.** | 3 456 | 3 294 | 32 234 | 33 720 |
| Total | 100 059 | 93 915 | 1 014 081 | 1 028 556 |

* ohne Zollpositionen 1065 b und 1084 a/b
 ** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128 a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat November 1958, verglichen mit November 1957, sowie kumulativ für Januar bis November 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

| Kategorien | Nov. 1958 | Nov. 1957 | Januar bis November (kumulativ) | |
|---|-----------------------------|--------------|------------------------------------|-----------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Maschinen | 130 237 | 124 215 | 1 415 208 | 1 340 042 |
| Fahrzeuge | 7 896 | 4 927 | 81 926 | 61 851 |
| b) Uhren | 111 495 | 140 809 | 1 013 594 | 1 180 782 |
| Instrumente und Apparate | 43 269 | 41 845 | 477 315 | 440 768 |
| c) Chemische Erzeugnisse | 100 059 | 93 915 | 1 014 081 | 1 028 556 |
| d) Textilien | 73 108 | 82 965 | 837 898 | 905 484 |
| e) Erzeugnisse diverser Industrien | 121 850 | 113 284 | 1 201 246 | 1 154 516 |
| Total | 587 914 | 601 960 | 6 041 268 | 6 111 999 |

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat November 1958, verglichen mit November 1957, sowie kumulativ für Januar bis November 1958, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

| Warengruppe | Nov. 1958 | Nov. 1957 | Januar bis November (kumulativ) | |
|--|-----------------------------|--------------|------------------------------------|---------|
| | Importwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 11 643 | 11 531 | 118 582 | 115 387 |
| b) Chemikalien* | 30 199 | 29 629 | 332 528 | 347 877 |
| c) Farbwaren | 4 395 | 5 817 | 46 414 | 61 421 |
| d) Fette, Öle usw.** | 6 549 | 6 964 | 73 727 | 91 285 |
| Total | 52 786 | 53 941 | 571 251 | 615 970 |

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b

** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen
Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses

Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Vitamine, Hormone und analog wirkende Stoffe (ohne Steroide)

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

329575 (P 53). Pantethein. Man setzt das Anhydrid aus Pantothen-säure und einem Kohlensäurehalbestern mit β -Amino-äthyl-benzylsulfid um und entbenzyliert das erhaltene S-Benzyl-pantethein.

The British Drug Houses Ltd., London:

330318 (P 53). Depotinsulinpräparat. Aus Insulin und synthetischen basischen Polypeptiden mit mindestens 8 Aminosäureeinheiten.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

331058 und **331999-332007** (P 55). Benzolsulfonylharnstoffe der Formel $R-SO_2-NH-CO-NH-R_1$, worin R einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest und R_1 einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest bedeuten; blutzucker-senkend.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

331697 (P 54). Aluminiumsalze der Ascorbinsäure. Aus Ascorbinsäure und Aluminiumalkoholaten.

Aschaffenburg Zellstoffwerke AG, Redenfelden (Deutschland):

333361 (P 54). Benzimidazol-cobalamine. Züchtung von Mikroorganismen in einem ein Benzimidazol oder ein entsprechendes o-Phenylendiamin und Ätiocobalamin enthaltenden Medium.

2. Steroide

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

330312 (P 53). 19-Nortestosteron-carbonsäureester; im Verhältnis zur androgenen Wirkung stark anabolisch wirksam.

331692/3 (P 53). $\Delta^4,16,3,20$ -Diketo-11-oxy-pregnadien und die entsprechende 3,11,20-Triketoverbindung. Man behandelt ein $4,17\alpha$ -Dihalogen-11 α -acyloxy-3,20-diketo-pregnan mit einem organischen Hydrazin, hydrolysiert das gebildete 3-Hydrazon des 11 α -Acyloxy-17 α -halogen-3,20-diketo-4-pregnen, spaltet aus dem erhaltenen 11 α -Acyloxy-17 α -halogen-3,20-diketo-4-pregnen Halogenwasserstoff ab, hydrolysiert die Acyloxygruppe und oxydiert gegebenenfalls die Oxy- zur Ketogruppe.

Prof. Dr. Tadeus Reichstein, Basel:

330326 (54). 20,18-Lacton des 18,11-Cyclohalbacetals der $\Delta^4,3,18$ -Dioxo-11 β -oxy-ätiensäure. Oxydation von Aldosteron oder Aldosteronhydrat.

Ciba AG, Basel:

330665 (54). In 21-Stellung unsubstituierte 9 α -Halogen-11 β -oxy-pregnane mit je einer freien oder funktionell abgewandelten Oxy- oder Oxogruppe in 3- und 20-Stellung; Progesteronwirkung. Behandlung der entsprechenden 9,11 β -Epoxyde mit Halogenwasserstoffsäure.

330669 (54). 18-Oxy-steroide. Einwirkung von Pilzkulturen oder entsprechenden Enzymen auf in 13-Stellung eine Methylgruppe aufweisende Steroide.

331983 (54). 9-Halogen-11-oxy-Verbindungen der Testan-Homötestan- und Nortestan-Reihe, welche außerdem in 3- und 17-Stellung freie oder funktionell abgewandelte Oxy- oder Oxogruppen enthalten. Anlagerung von unterhalogeniger Säure an entsprechende 9(11)-ungesättigte Verbindungen.

332324 (53). Gesättigte und ungesättigte 3-Oxy- oder 3-Keto-16 β -acyloxy-17 $\alpha,21$ -dioxo-20-keto-pregnane; Nebennierenrindenhormonwirkung. Spaltung der entsprechenden 16,17 α -Oxydo-Verbindungen mit aliphatischen Carbonsäuren.

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

330668 (P 53). Gesättigte und ungesättigte 20,21-Dioxo-pregnane und -allopregnane. Katalytische Oxydation der entsprechenden 20-Oxo-21-oxy-Verbindungen mit Sauerstoff.

International Hormones, Inc., New York:

333004 (54). Wasserlösliche Komplexe aus 4-ungesättigten 3-Keto-steroiden und Alkali- oder Ammoniumsalicylat.

3. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

a) Autonomes Nervensystem

Tropinwerke Dinklage & Co., Köln-Mülheim:

330306 (P 49). 1-(3',4'-Dioxy-phenyl)-1-oxo-2-aralkylamino-äthane. Aus α -Halogen-aceto-brenzkatechin und Aralkylaminen.

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

330311 (P 53). 6,7-Dihydro-5H-dibenz[e,c]azepin; Ephedrin-Antagonist. Reduktion von Diphenimid.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

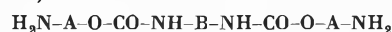
331691 (P 53). Antihistaminika der Formel



worin R_1 einen heterozyklischen und R_2 einen aromatischen Rest, R_3 und R_4 Wasserstoff oder Alkylreste und Am eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe bedeuten. Man kondensiert $R_1-CH_2-R_2$ mit entsprechenden Äthylenoxyden und ersetzt die HO-Gruppe der erhaltenen Propanole durch Am.

Österreichische Stickstoffwerke AG, Linz an der Donau:

331984 (P 53). Von Bis-carbaminsäureestern der Formel



worin A und B zweiwertige Kohlenwasserstoffreste bedeuten, abgeleitete bis-quaternäre Diammoniumsalze; Hemmwirkung auf Cholinesterase und Pseudocholinesterase.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

332335 (P 54). Phenothiazine, welche in 10-Stellung durch einen Rest der Formel $R_1R_2N-A-NR_3R_4X-B-$ substituiert sind, und analoge Verbindungen mit $-SO_2-$ anstelle von $-S-$ (A und B = Alkylen mit 2 bis 4 C-Atomen, R_1 bis R_4 = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, X = Anion); Ganglienblocker, Spasmyolytika.

333012 (P 54). Am Stickstoff durch Reste der Formel



(A = Äthylen oder Propylen, R = Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Chloräthyl oder Benzyl) substituierte Phenothiazine; beeinflussen den Parasympathikus.

333362 (P 55). 10-Piperidyl- und 10-(N-Alkyl-piperidyl)-pheno-thiazine; Antihistaminika und Neuroleptika. Katalytische Hydrie-rung entsprechender Pyridiniumhalogenide.

Dr. A. Wander AG, Bern:

332652 (54). γ -Tetrahydroisochinolinyl-(N)-crotonsäureamide; adre-nolytisch und sympathikolytisch wirksam. Man kondensiert ver-esterte γ -Oxy-crotonsäure mit Tetrahydroisochinolin und alsdann mit Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin.

Cilag AG, Schaffhausen:

332658 (54). 9,10-Dihydroverbindungen von Lysergsäurederiva-ten, welche mindestens 30 C-Atome enthalten (z. B. Dihydroergot-amin). Katalytische Hydrierung der 9,10-ungesättigten Lyserg-säurederivate bei Normaldruck.

Henri Morren, Forest-Brüssel:

332334 und **332664** (55). N-(p-Chlor-benzhydryl)-N'-alkylbenzyl-piperazine; Antihistaminika. Aus N-(α -Cyan-p-chlor-benzyl)- bzw. N-(α -Alkoxy-p-chlor-benzyl)-N'-alkylbenzyl-piperazinen und Phenyl-magnesiumhalogeniden.

Sogespar S.A., Freiburg:

332665 (55). 8-Chlor-theophyllinat von 10-Pyrrolidyläthyl-pheno-thiazin; Mittel gegen Seekrankheit.

Farmaceutici Italia S.A., Mailand:

333363 (P 54). Am Stickstoff der Aminomethylgruppe substi-tuierte 5-Halogen-2-methyl-3-aminomethyl-indole; 5-Oxy-trypt-amin-Antagonisten.

b) Pyrazol- und Pyridazinderivate

Ciba AG, Basel:

329574 (54). In 2-Stellung durch einen aliphatischen Kohlen-wasserstoff substituiertes 4-Cyan-5,6,7,8-tetrahydro-cinnolon; Anal-getika.

329923 (54). Durch eine freie oder alkylierte Aminogruppe substituierte 2-Aryl-6-alkoxy-pyridazone-(3); Analgetika.

331977, **331978** (54), **333358** und **333367** (53). In 4-Stellung durch eine freie oder funktionell abgewandelte Carboxylgruppe (insbeson-dere Carbalkoxy und Cyan) und in 2-, 5- und 6-Stellung gegebenen-falls durch Alkyl oder Phenyl substituierte Pyridazone-(3); analgeti-sch, anästhetisch, choleretisch und antikonvulsiv wirksam (je nach den Substituenten).

J. R. Geigy AG, Basel:

330123, **331374** und **331699** (54). In 2-Stellung substituierte 1,3-Dioxo-pyrazolidino-benzo[c]cinnoline; analgetische, antiphlo-gistische und antipyretische Wirkung.

330662 und **330676** (54). 1,2-Diphenyl-3,5-dioxo-pyrazolidine, welche in 4-Stellung durch einen Rest mit mindestens 2 C-Atomen und in mindestens einem der Phenylreste durch eine Oxygruppe substituiert sind; analgetische, antiphlogistische und antipyretische Wirkung.

330673, **331054** und **331371** (54). In 4-Stellung durch einen direkt oder über Methylen, Äthylen oder Propylen gebundenen 2,5-Endo-methylen-cyclohexen-(3)-yl-(1)-Rest bzw. durch einen tertiären Alkylrest bzw. durch einen von einer aliphatischen, cycloaliphati-schen, araliphatischen oder aromatischen Carbonsäure abgeleiteten Acylrest substituierte 3,5-Dioxo-pyrazolidine (insbesondere 1,2-Diaryl-); analgetische, antiphlogistische und antipyretische Wirkung.

c) Spasmolytisch bzw. antikonvulsiv wirkende Mittel

Knoll AG, Chemische Fabriken, Ludwigshafen am Rhein:

330310 (P 53). Aminoalkane der Formel $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{OH})-\text{R}_3-\text{Am}$, worin R_1 einen Bicycloalkyl- oder -alkenylrest, R_2 einen Arylrest, R_3 einen α,β -Alkylrest und Am eine tertiäre Aminogruppe bedeuten; Spasmolytika. Aus Bicycloalkyl- oder -alkenyl- bzw. Aryl-magnesiumhalogeniden und entsprechenden Aminoketonen.

330315 (P 53). Verbindungen der Tropasäure-Reihe der Formel $\text{RR}'\text{CH}-\text{COOR}''$, worin R einen gesättigten oder ungesättigten Oxybicycloalkylrest, R' einen Phenylrest und R'' eine quaterni-sierte Aminoalkylgruppe bedeuten; Spasmolytika. Umsetzung von Bicycloalkanonen mit Organometallverbindungen von Phenyllessig-säuresalzen, Einwirkung von N,N-disubstituierten Aminoalkylhalo-geniden und Quaternisierung.

Schering AG, Berlin:

330317 (P 53). 3-Amino-indane, die in 1-Stellung durch einen oder zwei Alkylreste oder anstelle des einen Alkylrests durch einen Aryl-rest substituiert sind; spasmolytische, gefäßerweiternde sowie zum Teil auch lokalanästhetische Wirkung. Aus den entsprechenden 3-Halogen-indanen und Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen.

N. V. Koninklijke Pharmaceutische Fabrieken v/h Brocades-Stheeman & Pharmacia, Amsterdam:

330677 (P 51). Ester aus Benzilsäure und aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen mit 7 bis 12 C-Atomen; Spasmolytika.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

331057 (54). Ester aus Benzilsäure und N-Alkyl-4-oxy-piperidinen; Spasmolytika.

Kali-Chemie AG, Hannover:

331060 (P 53). Quaternäre Ammoniumsalze aus 2-Phenyl-3-methyl-pentan-1-säure-diäthylaminoäthylester und Methylhalogeni-den; Spasmolytika.

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

331367 (P 52). N-Benzhydryl- und N-(α -Cyclohexyl-benzyl)-carbaminsäure-chinuclidinyl-(3)-ester, welche in den beiden Phenyl-bzw. im Phenyl- und Cyclohexylrest durch Halogen, Nitro-, Alkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sein können; Spasmolytika. Aus 3-Chinuclidinol und entsprechenden Isocyanaten.

Henri Morren, Forest-Brüssel:

331997 (P 54). Diamine der Formeln



und



worin R einen Phenylrest und R' einen beliebigen organischen Rest bedeuten; Spasmolytika. Einwirkung von Alkaliamiden auf Cyanide der Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CRR}'-\text{CN})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Sandoz AG, Basel:

332329 (54). In den beiden Phenylresten gegebenenfalls substi-tuierte N-Phenyl-N-(N'-alkyl-piperidyl-2'-äthyl)-aniline; Spasmoly-tika. Aus entsprechenden Diphenylaminen und 2-Chloräthyl-piperidinen.

Carter Products, Inc., New York:

332666 (55). 2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiol-di-carbaminsäure-ester; Muskeler schlaffung. Man behandelt 2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiol mit Phosgen und darauf mit Ammoniak.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

333041 (P 52). Mindestens in m-Stellung des Phenylrests halogen-substituierte 5-Alkyl- und 5-Alkenyl-5-phenyl-hexahydropyrimidin-4,6-dione; antikonvulsiv wirksam.

d) Lokalanästhetika

Cilag AG, Schaffhausen:

329572 (54). Amide der Formel $\text{Ar}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}-\text{Am}$, worin Ar einen mindestens in 2- und 6-Stellung durch Substituenten erster Ordnung substituierten Phenylrest, R Alkylen und Am eine substituierte Aminogruppe bedeuten. Aus Phosphazo-aniliden der Formel $\text{Ar}-\text{N}=\text{P}-\text{NH}-\text{Ar}$ und basisch substituierten Säuren der Formel $\text{HOOC}-\text{R}-\text{Am}$.

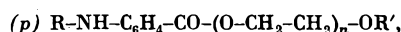
329924 (54). Ester aus p-Amino-salicylsäure und basischen zykli-schen Alkoholen.

329925 (54). Amide der Formel $\text{Ar}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}_1-\text{X}-\text{R}_2-\text{Am}$, worin Ar einen in 2- und 6- und gegebenenfalls in 4-Stellung durch Substi-tuenten erster Ordnung substituierten Phenylrest, R_1 und R_2 Alkylen, X Sauerstoff, Schwefel oder NH und Am eine sekundäre oder terti-äre Aminogruppe bedeuten.

330320 (54) und **330322** (55). Anilide der Formeln $R-CO-NH-Ar$ und $Am-R_1-CO-NH-Ar$, worin R einen gesättigten N-Ring, Am eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe, R_1 ein durch einen zyklischen Rest substituiertes aliphatisches Radikal und Ar ein in 2- und 6- und gegebenenfalls auch in 4-Stellung durch einen Substituenten erster Ordnung substituiertes Phenylradikal bedeuten.

Ciba AG, Basel:

331982 (54). Ester der Formel



worin R Alkyl, Cycloalkyl oder Oxaalkyl, R' Wasserstoff oder Alkyl und n 8 bis 12 bedeuten; Hustenmittel.

Løvens kemiske Fabrik ved A. Kongsted, Kopenhagen:

332656 (P 53). Mindestens in einer o-Stellung durch einen Kohlenwasserstoffrest substituiertes Anilide von N-disubstituierten aliphatischen ω -Amino-carbonsäuren. Umsetzung der Aniline mit gemischten Anhydriden aus den substituierten Aminocarbonsäuren und aromatischen Säuren.

Les Laboratoires Dausse S.A., Paris, und Recherches et Techniques Appliquées S.A., Ains-es-Sebaa (Marokko):

333364 (P 54). p-Carboisobutoxyamino-benzoesäure-dialkylaminoalkyl-ester und -amide.

e) Stimulantien, Analeptika

Ciba AG, Basel:

331055, **331061/2**, **331980** (54), **333015** (53) und **333016** (54). Gegebenenfalls N-alkylierte 2-(1'-Phenyl-alkyl)-, 2-Benzhydryl-, 2-(Phenyl-thienyl-2'-methyl)- und 2-(Dithienyl-2'-methyl)-piperidine; Stimulantien (Zentralnervensystem), Weckmittel. Hydrierung entsprechender Pyridine; aus den 1'-Carboxy- bzw. 1'-Oxy-Derivaten durch Decarboxylierung bzw. Reduktion; Hydrierung von in 5-Stellung entsprechend substituierten 5-Oxo-pentan-1-säurenitrilen.

Schering AG, Berlin:

330313 (P 53). 2-Amino-indanole-(3), welche in 1-Stellung durch einen Phenylrest und gegebenenfalls außerdem durch einen beliebigen Kohlenwasserstoffrest substituiert sind; Analeptika. Man behandelt in 1-Stellung entsprechend substituierte 1-Oxo-indane mit Nitrosierungsmitteln und reduziert die erhaltenen Isonitrosoindanone.

331990 (P 53). 1-Alkyl-, 1-Phenyl- und 1,1-Dialkyl-2-amino-methyl-indanole-(3); zentralerregende, insbesondere analeptische Wirkung. Reduktion entsprechender Indanone.

f) Sonstige auf das Nervensystem wirkende Mittel

Ed. Geistlich Söhne AG für chemische Industrie, Wolhusen:

329569 (53). Im Phenylkern halogenierte, in β -Stellung durch eine tertiäre Aminogruppe substituierte Buttersäureanilide; Anästhetika. Aus entsprechenden Crotonsäureaniliden und sekundären Aminen.

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

329920 (P 52). Am Stickstoff durch einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest mit einer geraden Kette von 3 C-Atomen substituiertes Normorphin und Dihydronormorphin; Morphinantagonisten.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

329922 (P 53). In 5-Stellung durch einen mindestens 3 kondensierte Ringe enthaltenden Rest (R_1) und außerdem gegebenenfalls durch Alkyl (R_2) substituierte Hydantoine; Antiepileptika, hemmen die Erscheinungen des Cardiazol- oder Elektroschocks. Man erhitzt einen Aldehyd der Formel R_1-CHO oder ein Keton der Formel R_1-CO-R_2 mit Kaliumcyanid und einem Ammoniumcarbonat unter Kohlensäureüberdruck.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

329928 (P 54). Salz aus Lysidin und Gentsinsäure; Mittel gegen Rheumatismus und Arthritis.

Ciba AG, Basel:

330307 (53) und **330657** (52). Carbaminsäureester der Formel $HC=C-CR_1R_2-O-CO-NH-R_3$, worin die Reste R_1 und R_2 Cycloalkylreste oder einer davon einen Alkylrest und R_3 den Methylrest bzw. R_1 , R_2 und R_3 je einen einwertigen oder R_1 und R_2 zusammen einen zweiwertigen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bedeuten; Sedativa und Narkotika. Aus den entsprechenden Carbinolen und Isocyanaten.

333003 (54). Ester von p-Alkylamino- und p-Cycloalkylamino-benzoesäuren und Poly-(1,2)-glykolen; Anästhetika.

Emanuel Merck, offene Handelsgesellschaft, Darmstadt:

330309 (P 53). 5-Methylmercaptoäthyl-5-(α -alkyl-äthyl)-barbitursäuren und -thiobarbitursäuren; Kurznarkotika.

Mozes Juda Lewenstein, Kew Gardens (USA):

330319 (P 53). 14-Oxy-morphinon; Analgetikum. Aus 14-Oxy-codeinon.

Eprova AG, Schaffhausen:

330321 (54). Von β -(1,2-Diphenyl-äthoxy)-äthylamin abgeleitete quaternäre Ammoniumsalze; Analgetika, Hustenmittel.

331991 (55). Alkyl- und Aralkyl-morpholinoalkyl-äther; anästhesierende, anämisierende und vasokonstriktorische Wirkung.

Zyma S.A., Nyon:

330324 (55). m-Dialkylaminoäthoxy-benzoesäureester; Anästhetika.

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

330658 (53) und **333006** (55). In 5-Stellung gegebenenfalls durch einen niederen Alkylrest und in 6-Stellung gegebenenfalls durch einen Aryl-, Aralkyl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Alkoxyalkylrest substituierte 3,3-Dialkyl-piperidione-(2,4); hypnotische, sedative und antikonvulsive Eigenschaften (je nach den Substituenten). Aus entsprechenden 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-pyridinen durch Substitution in 5- bzw. 6-Stellung.

331419 (53). Carbinole der Formel $HC=C-CH_2CRR'-OH$, worin R Chlormethyl und R' Chlormethyl oder 2-Chloräthyl bedeuten; Hypnotika. Aus Propargylhalogeniden und Ketonen der Formel $R-CO-R'$ in Gegenwart von Zink.

Dr. Karl Thomae GmbH, Biberach an der Riß:

331987 (P 53). 5-Alkyl- und 5-Alkenyl-5-(2,5-endomethylen-cyclohexen-3-yl)-barbitur- und -thiobarbitursäuren; Hypnotika.

J. R. Geigy AG, Basel:

332333 (55). Tetraacetylschleimsäure-diamide; Antiphlogistika. Aus Tetraacetylschleimsäuredihalogeniden und Mono- oder Dialkylaminen.

J. F. MacFarlan & Co. Ltd., Boreham Wood (Großbritannien):

333008 (P 54). Wasserhaltiges, kristallines Salz aus β -Morpholino-äthyl-morphin und Säuren der Formel $HOOC-(CHOH)_n-COOH$, worin n 0 bis 4 bedeutet; Analgetika, Hustenmittel.

4. Chemotherapeutika

a) Antibiotika

Centre National de la Recherche Scientifique, Paris:

330325 (P 52). trans-2-Phenyl-4-carbalkoxy-5-(p-nitro-phenyl)-oxazolin; synthetisches Antibiotikum. Man setzt p-Nitro-benzaldehyd mit einem Glykokollalkylester um und kondensiert den erhaltenen β -(p-Nitro-phenyl)-serinester mit einem Benzoesäureimidoalkyläther.

Koninklijke Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek, Delft (Niederlande):

331988 (P 53). Oxytetracyclin und «Vengicid». Aus *Streptomyces vendargensis*.

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

331992 (P 54). Streptogramin. Aus *Streptomyces graminofaciens*.

Eli Lilly & Co., Indianapolis:

332653 (P 53). Salze aus Erythromycin und D-Glukonsäure oder D-Gluukoheptonsäure; ergeben stabile, neutrale, injizierbare Lösungen.

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

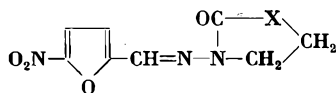
333005 (P 54). «Anhydrotetracycline». Wasserabspaltung aus Tetracyclinen.

b) Sonstige Chemotherapeutika

The Norwich Pharmacal Company, Norwich (USA):

329571 (P 53). Halogen-carbonsäureester des 2-Oxymethyl-5-nitro-furans; Fungizide.

331053 (P 53). 5-Nitro-furan-Derivate der Formel



worin X beispielsweise S, NH oder CH₂ bedeutet.

331979 (54). In 4- und 5-Stellung gegebenenfalls substituierte 3-(5'-Nitro-2'-furfuryliden-amino)-oxazolidone-(2); z. B. gegen *Salmonelle typhosa* wirksam. Aus 5-Nitro-2-furalen und 3-Amino-oxazolidonen-(2).

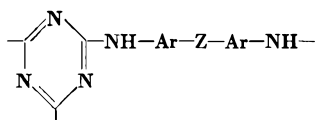
Casella Farbwerte Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

330664 (P 53). Umsetzungsprodukte aus Aminosalicylsäuren und Dichlornaphtochinonen, welche wasserlösliche Substituenten enthalten; tuberkulostatisch wirksam.

Ciba AG, Basel:

330666 (54). Sulfonamide. Umsetzung von aromatischen Sulfonsäurehalogeniden mit Aminen in Gegenwart von ω,ω'-Bis-dimethyl-amino-alkanen als Kondensationsmitteln.

330671 (54). Triazinverbindungen, welche den Rest



mindestens zweimal enthalten, wobei sämtliche C-Atome der Triazinringe, welche nicht durch -NH-Ar-Z-Ar-NH- miteinander verbunden sind, den Rest -NH-Ar-Z-Ar-NH₂ tragen (Ar = Arylen, mindestens teilweise durch veresterte Sulfogruppen substituiert, Z = direkte Bindung oder Kohlenwasserstoffbrücke); Antiviruss-Wirkung.

331994 (55). Polythioharnstoffe aus Diaminen der Formel H₂N-R-NH₂ oder H₂N-(R-NHCSNH)_m-R-NH₂, wobei R mindestens aus einem durch eine Sulfogruppe substituierten Arylenrest besteht, und Dihalogeniden der Thiokohlensäure; Antiviruss-Wirkung.

333366 (53). In 2-, 5- und 6-Stellung durch Alkyl oder Phenyl substituierte Pyridazone-(3); antibakteriell wirksam. Decarboxylierung der 4-Carboxy-Derivate.

Farbenfabrik Bayer AG, Leverkusen:

330674 (P 54). Sulfonamide der Formel



worin X beispielsweise CH₂, C₂H₄, C₃H₆, CO oder COCO bedeutet.

331050 (P 53). Von Dialdehyden oder Diketonen der Formel R-CO-Phenyl-X-Phenyl-CO-R (R = H oder Alkyl, X = O, S, SO₂, CH₂ und dergleichen) abgeleitete Bisguanilylhydrazone; bakterizid wirksam.

331056 (P 53). Pyridinaldehyd-thiosemicarbazone. Umsetzung von Trihalogenmethyl-pyridinen mit Thiosemicarbazid.

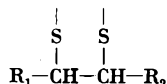
361985 (P 53). *p*-Chinon-dihydrzone; bakterizid und bakterio-statisch wirksam. Aus *p*-Chinon-monoguanilylhydrazonen und Carbonsäurehydraziden.

Abbott Laboratories, North Chicago:

331052 (P 53). Diamine der Formel R-NH-X-NH-R, worin R einen 2-Alkyl-chinoly-4-Rest und X einen zweiwertigen organischen Rest mit 2 bis 10 C-Atomen bedeuten; gegen *T. gambiense* und *equiperdum* sowie *Entamoeba histolytica* wirksam.

Dr. Ernst A.H. Friedheim, New York:

331364 (P 51). Antimon- und Wismutverbindungen, welche die Atomgruppierung



mindestens einmal enthalten, wobei R₁ und R₂ freie oder funktionell abgewandelte Carboxylgruppen bedeuten und die beiden freien Valenzen an ein Antimon-(III)- oder Wismut-(III)-atom gebunden sind. Aus Dimercaptobernsteinsäure bzw. ihren Derivaten und Antimon- oder Wismutverbindungen.

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

331366 (P 52). N-Disubstituierte Aminoalkoxyphenyl-styryl-ketone, welche in 2-, 3- bzw. 4-Stellung des Styrylrestes durch Halogen oder Nitro- oder Alkoxygruppen substituiert sein können; fungizide und protozoizide Eigenschaften. Aus entsprechenden Alkalipheno-laten und Halogenalkylaminen.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

331370 (P 53). Isophtalsäure-di-thioäthylester; Tuberkulosemittel. Aus Isophtalsäurehalogeniden und Äthylmercaptan.

Cilag AG, Schaffhausen:

331989 (54). Aminopyridine, die in *o*-Stellung zur Aminogruppe durch einen Rest der Formel CH₂-N=CH-X-R substituiert sind, wobei R einen aromatischen oder heterozyklischen Rest und X einen Alkyl- oder Arylenrest oder eine direkte Kohlenstoffbindung bedeuten; Tuberkulosemittel. Aus Amino-aminomethyl-pyridinen und entsprechenden Aldehyden oder Dihalogeniden.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

332663 (P 54). O-Carbamyl-D-serin; gegen Viruskrankheiten wirksam. Durch Kultivierung von *Streptomyces polychromogenus*.

Parke, Davis & Co., Detroit:

333009 (P 54). In 7-Stellung durch einen Rest der Formel Am-Alkyl-NR-CH₂- (Am = sekundäre oder tertiäre Aminogruppe, R = H, CH₃ oder C₂H₅) substituierte 5-Chlor-8-oxy-chinoline; insbesondere gegen *Entamoeba histolytica* wirksam. Aus 5-Chlor-8-oxy-chinolin, Aminen der Formel Am-Alkyl-NRH und Formaldehyd.

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

333360 (P 53). Molekülverbindungen aus Diphenylharnstoffen und 2-Oxy- oder 2-Thio-pyrimidinen; Mittel gegen Coccidiose.

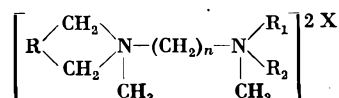
5. Auf die Kreislauforgane wirkende Mittel

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

329573 (54). 3-(1'-Phenyl-alkyl)-3-halogen-2,4-diketochromane; blutgerinnungshemmend. Halogenierung von 3-(1'-Phenyl-alkyl)-4-oxy-cumarinen.

Geschickter Found for Medical Research, Inc., Washington:

329921 (P 53). Bisquaternäre Ammoniumsalze der Formel



worin R einen zweiwertigen zyklischen Rest, R₁ und R₂ Alkylreste, X ein Anion und *n* 2 bis 6 bedeuten; blutdrucksenkend.

Henri Morren, Forest-Brüssel:

330323 (P 54). 2-Aralkyl-Δ²-imidazoline; gefäßverengernde Wirkung. Aus Äthylendiamin und araliphatischen Carbonsäuren oder ihren Derivaten.

Dr. Alfred Katz, Basel:

330660 (54). «Bovogenin A», herzaktive Substanz aus *Bowiea volubilis* HARVEY.

J. R. Geigy AG, Basel:

331695 (55). 4-Oxy-1-thia-cumarine, welche in 3-Stellung durch einen Rest der Formel R₂-CO-CH₂-CHR₁- substituiert sind (R₁ = Arylrest oder höchst ungesättigter heterozyklischer Rest, R₂ = Alkyl- oder Arylrest); gerinnungshemmend. Aus 4-Oxy-1-thia-cumarin und R₂-CO-CH=CH-R₁.

Spofo, Prag:

331995 (P 54). Chromonyl-3-(4'-oxy-cumarinyl-3')-methan; gerinnungshemmend. Aus 3-(β-Salicyl-äthyl)-4-oxy-cumarin und Ameisensäurealkylestern.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

332328 (P 53). In 8-Stellung durch einen Rest der Formel -CHR₁-CHR₂-CHR₃-Am, worin R₁ Phenyl, R₂ und R₃ H oder Alkyl und Am eine tertiäre Aminogruppe bedeuten, substituiertes Coffein; sedative und blutdrucksenkende Wirkung. Umsetzung von 8-Chlor-coffein mit NC-CHR₁-CHR₂-CHR₃-Am und Abspaltung der Cyangruppe.

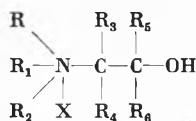
Sandoz AG, Basel:

332 331 (55). Pyrrolidid, Piperidid und Morpholid der Lyserg- und Isolysergsäure; blutdrucksenkende und sedative Eigenschaften. Umsetzung von Isolysergsäureazid mit Pyrrolidin, Piperidin oder Morpholin, wobei ein Gemisch von Lyserg- und Isolysergsäureamid entsteht.

6. Diuretika

Nepera Chemical Co. Inc., Yonkers (USA):

331694 (P 54). Dialkylxanthinderivate der Formel



worin X einen Dialkylxanthinrest, R, R₁, R₂ Alkylgruppen und R₃ bis R₆ Wasserstoff, Alkyl- oder Phenylgruppen bedeuten; Diuretika, den Coronarfluß steigernde Mittel bei Angina, Asthmolytika. Aus Dialkylxanthinen, Trialkylaminen und tetrasubstituiertem Äthylenoxyd.

J. R. Geigy AG, Basel:

331996 (P 54). 5,5-Disubstituierte 3-Amino-hydantoine, welche außerdem in 3-Stellung einen Alkylrest tragen können. Aus C,C-disubstituierten Glycin-N-carbonsäuren und Hydrazin.

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

332 337 und **332 667** (P 56). Bz-Sulfamyl-1,2,4-benzothiadiazin-1,1-dioxyde, welche in 3-Stellung gegebenenfalls durch einen Kohlenwasserstoffrest (R) substituiert sind. Durch Ringschluß aus Disulfamylanilinen oder entsprechenden Disulfonylhalogeniden, wobei eine der SO₂NH₂- bzw. SO₂-Hal-Gruppen in o-Stellung zur Aminogruppe steht, mit Ameisensäure oder Säuren der Formel R-COOH oder ihren Derivaten und gegebenenfalls Ammoniak.

7. Mittel gegen Tumoren

Ciba AG, Basel:

331051 (54) und **333007** (55). 2,5-Bis-äthylenimino- und 2,5-Bis-methyläthylenimino-hydrochinon; hemmen das Wachstum gewisser Tumoren, die Dimethylverbindung ist außerdem gegen Trichomonaden und Amöben wirksam. Aus p-Chinon und Äthylenimin bzw. C-Methyl-äthylenimin.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

331976 (P 53). Kondensationsprodukte aus Di- oder Polyisothiocyanaten und gegebenenfalls C-substituiertem Äthylenimin.

Sandoz AG, Basel:

332 332 (55). 4'-Alkyläther des 4'-Demethyl-podophyllotoxin-glucosids; mitosehemmende Wirkung. Aus 4'-Demethyl-podophyllotoxin-glucosid und Diazoalkanen.

8. Verschiedenes

Henri Beaufour, Albert Beaufour, Dreux, André Buzas und Claude Dufour, Puteaux (Frankreich):

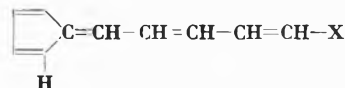
329576 (P 53). Betain-citrat; gegen Leberaffektionen wirksam.

The Chattanooga Medicine Company, Chattanooga (USA):

330 314 (54). Aluminiumverbindung der Formel (HO)₂AlOCCOOX (X = Alkalimetall- oder Ammoniumion); Entsäuerungsmittel.

Prof. Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler, Mülheim-Ruhr:

330316 (P 53). Azulene. Zyklisation von gegebenenfalls substituierten Verbindungen der Formel



worin X einen zusammen mit dem in der Formel hervorgehobenen H-Atom des Cyclopentadienylrests sich absplittenden Rest (Halogen, Oxy, Alkoxy) bedeutet.

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

331372/3 und **331986** (P 53). In α-Stellung durch einen gesättigten oder ungesättigten Alkyl- oder Cycloalkylrest substituierte Δ¹- oder Δ²-Cyclooctenyl- oder Cyclooctyliden-essigsäureester und die entsprechenden freien Säuren; gallentreibend. Verseifung und Decarboxylierung von entsprechenden α-Cyan-essigsäureestern (allenfalls unter Verschiebung der Doppelbindung); Hydrolyse der Ester, Amide oder Nitrile der obigen Säuren zu den freien Säuren.

International Minerale & Chemical Corporation, Chicago:

332471 (54). L-Glutamin. Man setzt einen γ-Ester der L-Glutaminsäure mit einem Chlorameisensäure-allylester um, amidiert das erhaltene N-Carballyloxy-Derivat und reduziert.

Gerot-Pharmazeutika Dipl.-Ing. Dr. Walter Otto & Dr. Gerhard Gergety, Wien:

332660 (55). Theobromin-magnesium-oleat; kausale Therapie der Arteriosklerose.

Iromedica AG, St. Gallen:

332657 (54). Phenolphthalol; Abführmittel. Man reduziert Phenolphthalin zu Phenolphthalin, verestert und reduziert den Ester mit LiAlH₄.

Dr. Fulvio Bracco, Mailand:

333011 (55). N,N'-Di-carboxyäthyl- oder -methyl-N,N'-di-(2-thioäthyl)-alkylendiamine; Schwermetallentgifter, in Form der Quecksilberkomplexe Diuretika, in Form der Wismut- oder Quecksilberkomplexe Desinfektionsmittel.

W. Hemmeler

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Spectromat – das Farbmeßgerät

Der automatische Filterspektrograph *Spectromat* der Firma Preterna AG in Zürich hat als industrielles Farbmeßgerät in den Fachkreisen sehr großes Interesse ausgelöst. Seine schnelle und genaue Arbeitsweise erschließen ihm eine große Zahl von Anwendungsmöglichkeiten, und zwar überall dort, wo Farben rasch und sicher gemessen, geprüft, verglichen und kontrolliert werden müssen. In zahlreichen Untersuchungen wurden die verschiedenartigsten Farbprobleme, wie sie in der Praxis auftreten, mit dem *Spectromat* bearbeitet. All diese Messungen haben eindeutig gezeigt, daß der Einsatz dieses Farbmeßgerätes in der Industrie große Vorteile mit sich bringt.

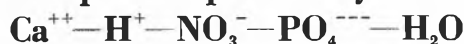
Vor allem in der Farbenindustrie mit ihren mannigfaltigen Problemen ist der *Spectromat* besonders geeignet, die Arbeit zu erleichtern und zu rationalisieren. Er erlaubt, Garantien in bezug auf Farbnancen einzugehen, wie sie bisher unmöglich waren. Mit dem *Spectromat* kontrollierte Aufträge schließen Beanstandungen aus, wodurch er in der Lage ist, beim Kunden ein Vertrauen zu schaffen, das sich in einer Steigerung der Produktion auswirkt.

Einige praktische Arbeitsbeispiele geben einen Überblick über die Vielseitigkeit dieses neuen Meßgerätes:

- Nuancierung von Farben,
- Untersuchung der Farbveränderung, hervorgerufen durch Witterungseinflüsse, Bestrahlungen usw.,
- Kontrolle der Rohfarbstoffe,
- Archivierung von Farbmustern,
- Fortlaufende Prüfung der Fabrikation usw.

Nicht nur dem Fachmann, sondern auch dem Laien wird anhand der obigen Beispiele klar, welchen Wert ein Gerät wie der *Spectromat* darstellt, wenn es nicht nur im Laboratorium, sondern vor allem in der Fabrikation eingesetzt werden kann. Wie die heutigen Ergebnisse zeigen, wird der *Spectromat* innert kürzester Zeit in der Farbenindustrie Ausgangspunkt der Rationalisierung und der Produktionssteigerung sein.

Sur l'équilibre liquide-vapeur du système quaternaire



Les trajectoires de distillation des mélanges composés d'acide phosphorique, d'acide nitrique, de nitrate de calcium et d'eau

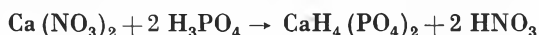
Par R. FLATT et J. BONNET

Laboratoire de Chimie minérale et analytique
de l'Université de Lausanne

L'addition d'acide phosphorique à un mélange d'eau et d'acide nitrique modifie la composition de la vapeur émise par ce mélange. Dans un mémoire précédent¹, nous nous sommes occupés de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges ternaires composés de H_3PO_4 , HNO_3 et H_2O . Cette étude a conduit à la construction d'un diagramme qui permet de trouver la composition de la vapeur produite, à l'ébullition sous pression atmosphérique, par n'importe quel mélange donné de ces trois constituants. Nous avons ensuite décrit une méthode pour construire des trajectoires de distillation de tels mélanges.

Il est évident que tout corps soluble qu'on ajoute à une phase liquide contenant au moins deux constituants volatils, influence la composition de la vapeur formée par ce liquide. Il nous intéressait tout particulièrement de connaître l'effet que produit sur l'équilibre liquide-vapeur de mélanges ternaires de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ l'addition de nitrate de calcium.

Ce sel, très soluble dans l'eau, agit essentiellement par son anion NO_3^- sur la volatilité de l'acide nitrique. Il était à prévoir que l'augmentation de la teneur en NO_3^- par l'introduction de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ devrait conduire à l'augmentation de la teneur en HNO_3 de la vapeur, car l'acide phosphorique réagit sur le nitrate de calcium selon



Mais lorsqu'on élimine par distillation une certaine quantité de HNO_3 , le phosphate monocalcique formé agit comme tampon sur l'acide phosphorique restant. Il en résultera une diminution de l'acidité ce qui doit entraîner un abaissement de la teneur relative en HNO_3 dans la vapeur.

Pour un grand nombre de solutions composées des quatre constituants H_3PO_4 , HNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et H_2O , nous avons déterminé la composition de la vapeur for-

mée à la température d'ébullition. Les résultats de ces expériences ont été utilisés pour la construction de diagrammes qui donnent la teneur en HNO_3 de la vapeur en fonction de la composition de la phase liquide. Nous avons choisi des coordonnées d'une manière telle qu'il devenait facile de construire les trajectoires de distillation de mélanges composés des quatre constituants indiqués ci-dessus.

Le but final de notre étude est l'établissement de diagrammes qui permettent de résoudre le problème suivant :

On soumet 100 kg d'une solution composée de a kg H_3PO_4 , b kg HNO_3 , c kg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et d kg H_2O à une distillation. Quelle est la composition du distillat (en % HNO_3) lorsqu'on a retiré e kg de distillat ?

Les coordonnées des diagrammes

Pour représenter la composition de la vapeur émise par des phases liquides du système ternaire $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ¹, nous avons utilisé un diagramme tridimensionnel, dans lequel nous avons choisi les deux axes de coordonnées du triangle de base pour indiquer le % H_3PO_4 (x) et le % HNO_3 (y) de la phase liquide, tandis que l'axe vertical était attribué au % HNO_3 (i) de la vapeur. A chaque point L du triangle de base correspondait donc une « cote » i définissant la composition de la phase gazeuse en équilibre avec le mélange liquide de la composition L .

Les solutions composées de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$, qui appartiennent au système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$, renferment un constituant indépendant de plus que le système ternaire $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Elles exigent par conséquent un diagramme pour les valeurs de i avec une coordonnée de plus que ce dernier, donc un diagramme tétradimensionnel.

La fig. 1 montre un diagramme tridimensionnel avec les axes de coordonnées rectangulaires attribués à la teneur de la phase liquide en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (x), H_3PO_4 (y)

¹ *Chimia* 12 (1958) 343.

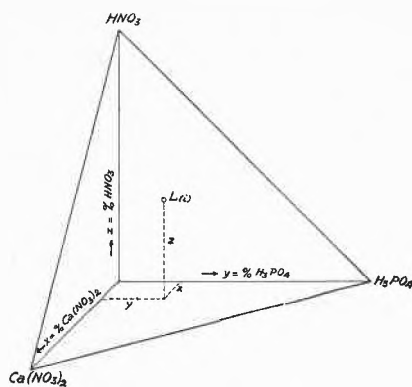


Fig. 1. Coordonnées rectangulaires

et HNO_3 (z). Les coordonnées du point L définissent la composition d'une phase liquide contenant les quatre constituants du système. La solution L émet, à l'ébullition, une vapeur à i % HNO_3 . La valeur i est la «cote» du point L , c'est la quatrième coordonnée d'un diagramme de phase pour l'équilibre liquide-vapeur du système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$.

Il existe d'autres phases liquides L' , L'' ... de ce système qui émettent à l'ébullition une vapeur d'une même composition (i % HNO_3) que la vapeur de la solution L . Leurs points figuratifs se trouvent sur une surface qui traverse d'une manière caractéristique le diagramme. Le lieu de tous ces points L qui représentent des phases liquides émettant une vapeur à i % HNO_3 est l'«isonitrate i ».

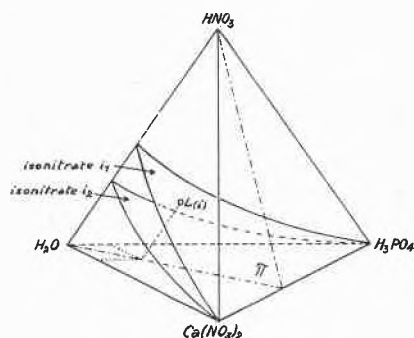


Fig. 2. Diagramme tétraédrique

On voit, dans la fig. 2, un diagramme spatial en forme de tétraèdre²; les trois axes de coordonnées partant du point figuratif de H_2O sont attribués, comme précédemment, à la teneur en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_3PO_4 et HNO_3 de la phase liquide. La surface désignée par «isonitrate i_1 » est le lieu des points figuratifs de toutes les phases liquides donnant une vapeur à i_1 % HNO_3 . Les phases liquides qui produisent une vapeur à i_2 % HNO_3 sont représentées par l'isonitrate i_2 .

Le premier but de notre étude est l'établissement d'un certain nombre d'isonitrates dans un diagramme spatial. Au moyen de ces isonitrates, il sera ensuite possible de

trouver, par interpolation, la composition de la vapeur émise par n'importe quelle phase liquide définie par les trois coordonnées x , y et z .

Puis il s'agira de construire, dans ce diagramme, le chemin que parcourt le point figuratif de la phase liquide pendant la distillation. Cette «trajectoire de distillation» sera une courbe qui évoluera dans le diagramme tridimensionnel de la fig. 2.

Le point figuratif de la vapeur qui se dégage se trouve, évidemment, à chaque instant sur l'arête $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ du diagramme. La règle des points alignés nous conduit à la conclusion que la trajectoire de distillation se trouve du début à la fin dans le plan π passant par le point figuratif de la solution initiale L et l'arête $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ du diagramme (voir fig. 2).

Afin de résoudre d'une manière pratique le problème qui nous intéresse (construction de la trajectoire de distillation d'une solution donnée), il importe de choisir convenablement les coordonnées du diagramme de phases de l'équilibre liquide-vapeur.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, la teneur absolue de Ca^{++} et de PO_4^{---} reste inchangée, donc aussi le rapport $\frac{\text{Ca}^{++}}{\text{PO}_4^{---}}$. Il y a lieu de tenir compte de ce fait important.

Pour la construction de notre diagramme, nous porterons sur l'axe vertical le rapport

$$\frac{\text{équivalents-g Ca}^{++}}{\text{équivalents-g PO}_4^{---}} = f = \text{«coefficient de neutralisation de H}_3\text{PO}_4\text{»}$$

et nous maintiendrons les deux axes horizontaux pour indiquer les quantités relatives de NO_3^- et PO_4^{---} , comme nous l'avons fait précédemment pour le système ternaire limite $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$, exempt de Ca^{++} . La composition de la vapeur reste la cote i .

La base du diagramme représente des mélanges exempts de Ca^{++} ($f = 0$); c'est donc le diagramme du système ternaire limite $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ dont nous nous sommes occupés dans notre publication précédente¹.

Pendant la distillation d'un mélange quaternaire M ayant un coefficient de neutralisation de f_M , ce coefficient restera le même du commencement à la fin, et, puisque ce f_M est la coordonnée verticale de la phase liquide, on conclut que la trajectoire de distillation de cette opération sera située dans le plan horizontal du diagramme qui se trouve à la distance f_M du triangle de base.

Si l'on disposait d'un diagramme triangulaire avec des isonitrates semblable à la fig. 5 du précédent mémoire³, établi, non pas pour $f = 0$, mais pour le f_M du mélange quaternaire envisagé, on serait à même de construire la trajectoire de distillation selon le procédé que nous avons déjà discuté pour le système ternaire⁴.

² Helv. Chim. Acta 33 (1950) 2029.

³ Chimia 12 (1958) 346.

⁴ Chimia 12 (1958) 347.

Notre problème consiste donc à obtenir les données numériques nécessaires à la construction des isonitrates dans le diagramme triangulaire du niveau f_M .

Il est évident qu'on ne pourrait pas établir expérimentalement les diagrammes pour tout niveau possible de f . Il suffit de faire une étude expérimentale pour un certain nombre de niveaux convenablement choisis. Connaissant les isonitrates pour ces niveaux, on pourra construire par interpolation les isonitrates à d'autres niveaux, dont on aura besoin pour résoudre des problèmes pratiques.

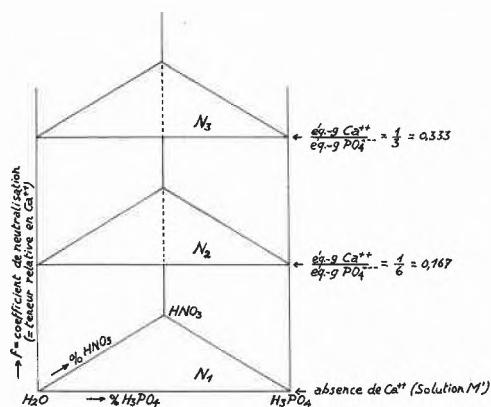


Fig. 3

Nous avons décidé d'établir par l'expérience les diagrammes triangulaires des isonitrates pour les niveaux correspondant aux valeurs suivantes de f (voir fig. 3):

- $f = \frac{1}{3}$ (niveau N_3) [1 $Ca(NO_3)_2$ pour 2 H_3PO_4];
- $f = \frac{1}{6}$ (niveau N_2) [$\frac{1}{2}$ $Ca(NO_3)_2$ pour 2 H_3PO_4];
- $f = 0$ (niveau N_1) [système limite exempt de Ca^{++} , voir mémoire précédent].

Avec ces trois niveaux, il doit être possible de construire par interpolation les diagrammes triangulaires pour toutes les valeurs de f comprises entre 0 et 0,33.

Calcul des coordonnées

Nous considérons un mélange M contenant les quatre constituants de notre système comme un mélange M' de $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$ («mélange de base») dans lequel une partie des ions H^+ de l'acide phosphorique est remplacé par Ca^{++} . On portera, dans le diagramme à construire, sur les axes horizontaux :

$x = \% H_3PO_4$ du mélange de base M' (exempt de Ca^{++})
 et
 $y = \% HNO_3$ du mélange de base M' (exempt de Ca^{++})

L'axe vertical sera réservé au coefficient de neutralisation de l'acide phosphorique, donc à la valeur de f .

On rapporte donc toutes les valeurs à 100 g $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$ du mélange de base M' (et non pas à 100 g

de mélange M composé de $Ca(NO_3)_2 + H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$). Cette manière de faire présente l'avantage suivant.

Tous les mélanges contenant les constituants PO_4^{---} , NO_3^- et H_2O dans un rapport donné ont leurs points figuratifs sur une droite verticale du diagramme, quel que soit le coefficient de neutralisation de ces mélanges. Les différences entre la composition de la vapeur des solutions situées sur une même verticale du diagramme proviennent exclusivement des coefficients de neutralisation, c'est-à-dire du degré de substitution des H^+ de l'acide phosphorique par le Ca^{++} .

Pour calculer les coordonnées d'une solution M composée de

$$\left. \begin{array}{l} a \text{ équiv.-g } Ca^{++} \\ b \text{ équiv.-g } H^+ \\ c \text{ équiv.-g } NO_3^- \\ d \text{ équiv.-g } PO_4^{---} \\ e \text{ mol.-g } H_2O \end{array} \right\} a + b = c + d$$

on opère de la façon suivante.

Le mélange de base M' qui correspond à la solution ci-dessus, contient

$$\left. \begin{array}{l} c \text{ équiv.-g } HNO_3 = c \cdot (HNO_3) = c \cdot 63,02 \text{ g } HNO_3 \\ d \text{ équiv.-g } H_3PO_4 = d \cdot \frac{(H_3PO_4)}{3} = d \cdot 32,67 \text{ g } H_3PO_4 \\ e \text{ mol.-g } H_2O = e \cdot (H_2O) = e \cdot 18,02 \text{ g } H_2O \end{array} \right\} \text{mélange de base } M'$$

On obtient donc :

$$\% H_3PO_4 \text{ du mélange de base } M' \\ x = \frac{d \cdot 32,67}{c \cdot 63,02 + d \cdot 32,67 + e \cdot 18,02} \cdot 100$$

$$\% HNO_3 \text{ du mélange de base } M' \\ y = \frac{c \cdot 63,02}{c \cdot 63,02 + d \cdot 32,67 + e \cdot 18,02} \cdot 100$$

$$\text{coefficient de neutralisation } f = \frac{a}{d}$$

Si, au contraire, on connaît les coordonnées x , y et f d'une solution M dans le diagramme spatial, on trouve pour la composition (relative) de la solution M , exprimées en équiv.-g, les valeurs suivantes :

$$\text{équiv.-g } PO_4^{---} : d = \frac{x}{\frac{(H_3PO_4)}{3}} = \frac{x}{\frac{98,00}{3}} = \frac{x}{32,67}$$

$$\text{équiv.-g } NO_3^- : c = \frac{y}{(HNO_3)} = \frac{y}{63,02}$$

$$\text{équiv.-g } Ca^{++} : a = f \cdot d = f \cdot \frac{x}{32,67}$$

$$\begin{aligned} \text{équiv.-g } H^+ : b &= c + d - a = \\ &= \frac{y}{63,02} + \frac{x}{32,67} - f \cdot \frac{x}{32,67} = \\ &= \frac{y}{63,02} + (1 - f) \cdot \frac{x}{32,67} \end{aligned}$$

$$\text{mol.-g } H_2O : e = \frac{100 - x - y}{18,02}$$

Détermination expérimentale de la composition de la vapeur

Pour l'étude du niveau N_2 ($f = \frac{1}{6}$, voir p. 43), nous avons préparé un certain nombre de solutions composées de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ qui renfermaient

pour 6 équiv.-g PO_4^{---} → 1 équiv.-g Ca^{++}
soit

pour 2 mol.-g H_3PO_4 → 0,5 mol.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Nous avons distillé ces mélanges dans le même appareil que nous avons utilisé pour l'étude du système ternaire $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (voir publication précédente¹, p. 345).

Les diverses fractions de distillat ont été pesées et analysées. D'autre part, nous avons analysé les résidus de distillation afin de pouvoir contrôler la bonne marche de l'opération par les bilans des divers constituants (poids total, PO_4^{---} , NO_3^- et Ca^{++}).

D'une manière analogue, nous avons composé des mélanges des quatre constituants qui contenaient

pour 6 équiv.-g PO_4^{---} → 2 équiv.-g Ca^{++}
donc

pour 2 mol.-g H_3PO_4 → 1 mol.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Les distillations faites avec ces mélanges nous ont procuré les données numériques se rapportant au niveau N_3 de notre diagramme.

En général, nous avons utilisé, pour chaque distillation, une quantité de solution correspondant à 500 g de mélange M' .

Dans quelques essais, nous avons atteint la saturation en phosphate monocalcique. A ce moment, nous avons arrêté la distillation. Par refroidissement, le phosphate monocalcique a cristallisé en proportion importante.

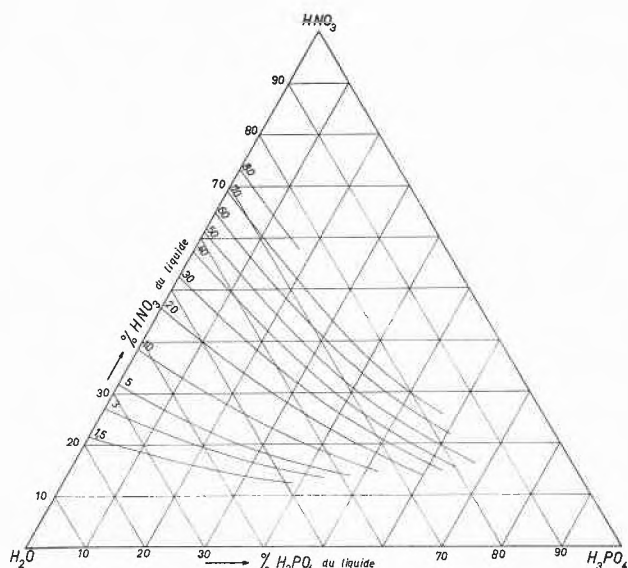


Fig. 4. Equilibre liquide-vapeur des solutions appartenant au niveau N_2 ($f = 0,167$)

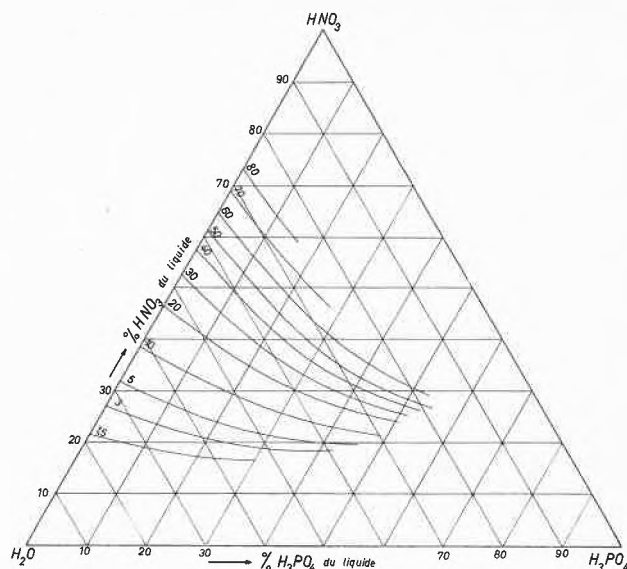


Fig. 5. Equilibre liquide-vapeur des solutions appartenant au niveau N_3 ($f = 0,333$)

Pour chaque distillation, nous avons établi un tableau semblable au tableau publié antérieurement⁵ se rapportant à la distillation d'un mélange ternaire de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Résultats

Les valeurs numériques que nous avons établies pour la composition de la vapeur émise par un grand nombre de solutions des niveaux N_2 et N_3 sont consignées dans la thèse de doctorat de J. BONNET⁶. Nous les avons utilisées pour la construction de deux diagrammes triangulaires qui se rapportent aux phases liquides ayant un coefficient de neutralisation de 0,167 (niveau N_2) et 0,333 (niveau N_3). Ces diagrammes sont représentés dans les fig. 4 et 5. Ils montrent, comme le diagramme du niveau N_1 des mélanges exemptes de Ca^{++} ⁷, les isonitrates de 1,5, 3, 5, 10, 20, ... 80.

Les isonitrates de trois niveaux (N_1 , $f = 0$; N_2 , $f = 0,167$; N_3 , $f = 0,333$) sont réunies dans la fig. 6. On remarque que, par le remplacement partiel de H^+ de l'acide phosphorique par du Ca^{++} , la pente des isonitrates diminue, ce qui correspond à une diminution de la teneur en HNO_3 dans la vapeur. Le tableau suivant donne quelques exemples.

Remarque

Lorsqu'on distille une solution contenant du Ca^{++} , le résidu de distillation atteint, un moment donné, la saturation en phosphate monocalcique. Si l'on poursuit la distillation au-delà de ce point, il y aura cristallisation de phosphate monocalcique au fur et à mesure que la vapeur s'échappe. La trajectoire de distillation montrera au point de saturation en phosphate monocalcique une

⁵ *Chimia* 12 (1958) 345.

⁶ J. BONNET, thèse, Lausanne 1954.

⁷ *Chimia* 12 (1958) 346, Fig. 5.

Tableau 1

Composition de la vapeur émise, à l'ébullition, par des solutions appartenant au système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$

| Coordonnées de la phase liquide (voir p. 43) | | | Composition de la vapeur % HNO_3 |
|--|------------------|--|--|
| % H_3PO_4 | % HNO_3 | $f = \frac{\text{équiv.-g Ca}^{++}}{\text{équiv.-g PO}_4^{---}}$ | |
| 20 | 20 | 0 | 3,9 |
| 20 | 20 | 0,167 | 3,2 |
| 20 | 20 | 0,333 | 2,6 |
| 30 | 20 | 0 | 8,1 |
| 30 | 20 | 0,167 | 6,2 |
| 30 | 20 | 0,333 | 3,8 |
| 40 | 20 | 0 | 17,3 |
| 40 | 20 | 0,167 | 11,8 |
| 40 | 20 | 0,333 | 4,8 |
| | | | |
| 20 | 30 | 0 | 13,8 |
| 20 | 30 | 0,167 | 12,4 |
| 20 | 30 | 0,333 | 11,0 |
| 30 | 30 | 0 | 27,2 |
| 30 | 30 | 0,167 | 24,3 |
| 30 | 30 | 0,333 | 19,1 |
| 40 | 30 | 0 | 51,2 |
| 40 | 30 | 0,167 | 47,3 |
| 40 | 30 | 0,333 | 35,0 |

discontinuité, car l'élimination de phosphate monocalcique des solutions soumises à la distillation provoquerait à elle seule un déplacement du point figuratif de la phase liquide. Dès que la saturation en phosphate monocalcique est atteinte, la trajectoire de la phase liquide est la résultante de deux phénomènes, soit l'élimination de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ sous forme de vapeur et

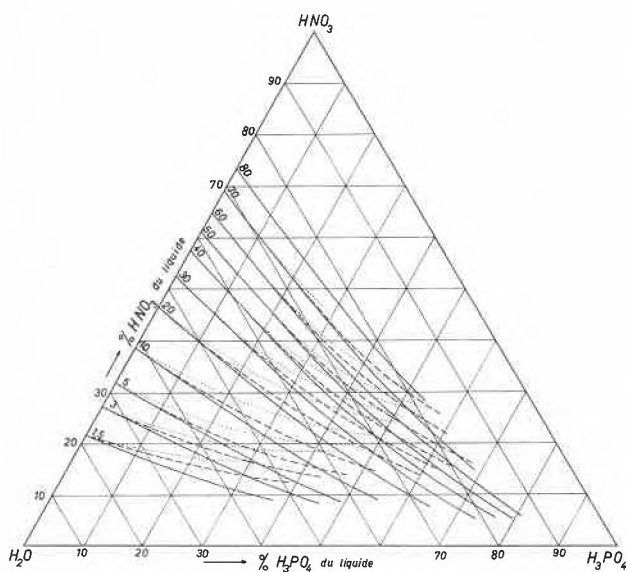


Fig. 6. Système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$
Equilibre liquide-vapeur à la température d'ébullition
— isonitrates du niveau N_1 ($f = 0$)
- - - isonitrates du niveau N_2 ($f = 0,167$)
..... isonitrates du niveau N_3 ($f = 0,333$)

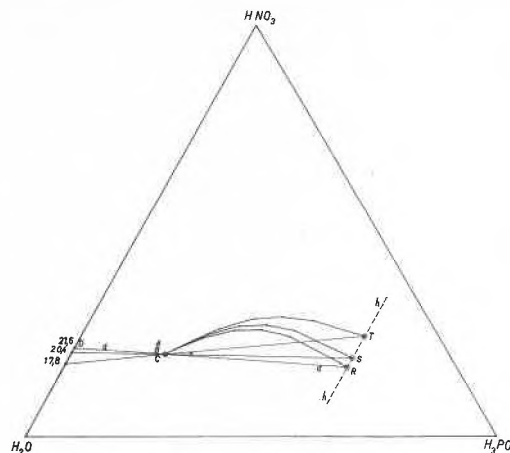


Fig. 7. Trajectoires de distillation aux niveaux N_1 , N_2 et N_3

l'élimination de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à l'état solide. La dernière réaction provoque d'ailleurs une variation du coefficient de neutralisation, donc un changement de niveau.

Il n'était pas dans notre intention d'étudier les trajectoires pour ce dernier cas.

Construction des trajectoires de distillation

Le procédé de construction de la trajectoire de distillation que nous avons exposé antérieurement⁸ pour les solutions exemptes de Ca^{++} (niveau N_1) s'applique, sans modification, aux distillations exécutées avec des solutions des niveaux N_2 et N_3 . Pour cette construction, on doit se servir respectivement des diagrammes des fig. 4 (niveau N_2) et fig. 5 (niveau N_3).

A titre d'exemple, nous avons établi, dans la fig. 7, les trajectoires pour trois mélanges A , B et C contenant les constituants PO_4^{---} , NO_3^- et H_2O dans le même rapport, mais qui possèdent des coefficients de neutralisation différents ($f_A = 0$; $f_B = 0,167$; $f_C = 0,333$).

La solution A est composée de

$$20 \text{ g H}_3\text{PO}_4 (x) + 20 \text{ g HNO}_3 (y) + 60 \text{ g H}_2\text{O}.$$

La solution B est obtenue à partir de 100 g de solution A par le remplacement de $\frac{1}{6}$ de H^+ de l'acide phosphorique par du Ca^{++} . Son poids est donc

$$100 + \frac{20}{6} \left[\frac{3(\text{Ca}) - 6(\text{H})}{2(\text{H}_3\text{PO}_4)} \right] =$$

$$100 + \frac{20}{6} \cdot 3 \left[\frac{40 - 2}{196} \right] = 101,9 \text{ g solution } B$$

Les coordonnées sont

$$x = 20\% \text{ H}_3\text{PO}_4; \quad y = 20\% \text{ HNO}_3; \quad f = 0,167$$

Pour obtenir la solution C , on admet qu'on remplace dans 100 g de solution A $\frac{1}{3}$ des H^+ de l'acide phosphorique par du Ca^{++} . On aura donc

⁸ *Chimia* 12 (1958) 347.

$$100 + \frac{20}{3} \left[\frac{3(\text{Ca}) - 6(\text{H})}{2(\text{H}_3\text{PO}_4)} \right] =$$

$$100 + \frac{20}{3} \cdot 3 \left[\frac{40 - 2}{196} \right] = 103,9 \text{ g solution C}$$

et les coordonnées de la solution C deviennent :

$$x = 20\% \text{ H}_3\text{PO}_4; \quad y = 20\% \text{ HNO}_3; \quad f = 0,333$$

Supposons qu'on arrête la distillation de la solution A lorsque $\frac{2}{3}$ de la matière initiale, soit 66,7 g ont passé.

Le résidu contient donc les 20 g H_3PO_4 dans 33,3 g de résidu, ce qui correspond à une teneur de 60% H_3PO_4 . La trajectoire de distillation s'arrête au point R situé sur la droite *h* qui représente toutes les solutions contenant 60% H_3PO_4 .

On trouve, à l'aide de la droite *d* que le distillat renferme 21,6% HNO_3 , donc

$$21,6 \cdot \frac{66,7}{100} = 14,4 \text{ g HNO}_3$$

La distillation des solutions B et C est arrêtée également lorsqu'on a recueilli 66,7 g de distillat. Les points S et T, situés sur la droite *h*, sont les points figuratifs des résidus de distillation. D'après leur position, on trouve que

le distillat de l'opération B contient 20,4% HNO_3 ,

donc 13,6 g HNO_3 ,

le distillat de l'opération C contient 17,8% HNO_3 ,

donc 11,9 g HNO_3 .

La quantité de NO_3^- qui a passé, sous forme de HNO_3 , dans le distillat est donc :

pour l'opération A 72,0% du NO_3^- total,

pour l'opération B 68,0% du NO_3^- total,

pour l'opération C 59,5% du NO_3^- total.

A l'aide des diagrammes des isonitrates pour les niveaux N_1 , N_2 et N_3 , on peut construire la trajectoire de distillation de n'importe quelle solution composée de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_3PO_4 , HNO_3 et H_2O pour autant que le point figuratif de cette solution se trouve dans le domaine que nous avons étudié [coefficient de neutralisation $f \leq 0,333$, donc au maximum 1 mol.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pour 2 mol.-g H_3PO_4].

Si, par exemple, on désire connaître la trajectoire de distillation d'une solution S ayant un coefficient de

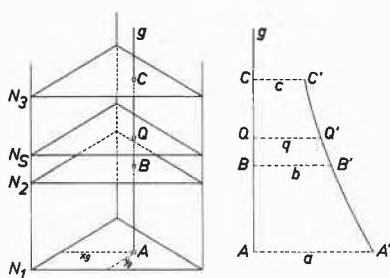


Fig. 8. Construction de la cote *q* de la solution Q appartenant au niveau N_5

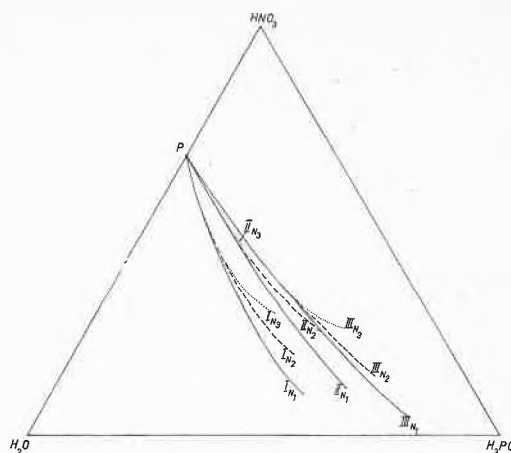


Fig. 9. Traces des surfaces remarquables I, II et III aux niveaux N_1 , N_2 et N_3

neutralisation de f_S , on doit d'abord construire le diagramme triangulaire des isonitrates au niveau N_S ($f = f_S$). On y parvient par interpolation entre les courbes des diagrammes des niveaux N_1 , N_2 et N_3 .

La fig. 8 montre comment on trouve la cote *q* (% HNO_3 de la vapeur) d'un point Q du niveau N_S en utilisant les cotes connues *a*, *b* et *c* des points A, B et C qui appartiennent aux niveaux N_1 , N_2 et N_3 et qui ont les mêmes coordonnées horizontales (*x*, *y*) que le point Q.

Particularités du diagramme spatial des isonitrates

Lors de la discussion du diagramme du système ternaire H_3PO_4 - HNO_3 - H_2O (niveau N_1)⁹, nous avons vu qu'il existe trois «lignes remarquables» I, II et III qui représentent :

- I le lieu des points culminants des trajectoires de distillation,
- II le lieu des solutions pour lesquelles le rapport $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ est le même dans la phase liquide et dans la vapeur,
- III le lieu des points figuratifs des phases liquides qui, lors de la distillation, produisent une vapeur passant par un maximum de concentration en HNO_3 .

Dans les niveaux N_2 ($f = 0,167$) et N_3 ($f = 0,333$), ces lignes I, II et III peuvent également être construites. Leur signification est la même que dans le diagramme du niveau N_1 . La fig. 9 montre ces trois lignes pour chacun des trois niveaux.

Toutes les courbes partent du même point P, qui représente dans le système binaire HNO_3 - H_2O le mélange azéotrope (68,4% HNO_3).

Dans le diagramme spatial, il existe des lignes I, II et III pour chaque niveau *N*. Toutes les lignes I constituent dans leur ensemble une «surface remarquable» qui traverse le diagramme de haut en bas. Les traces de cette surface I dans les plans horizontaux N_1 , N_2 et N_3 renseignent d'une façon suffisamment précise sur la forme de la surface I.

⁹ *Chimia* 12 (1958) 348.

Une deuxième surface remarquable réunit les points figuratifs de toutes les solutions situées sur les courbes II de tous les niveaux de f allant de 0 à 0,333.

Finalement, le diagramme est traversé par une surface remarquable III qui comprend toutes les courbes III des niveaux compris entre les limites de $f = 0$ et $f = 0,333$.

Résumé

1. Dans la présente étude, on s'est proposé d'établir un diagramme de phase à l'aide duquel il devait être possible de construire la trajectoire de distillation de mélanges quaternaires composés de H_3PO_4 , HNO_3 , $Ca(NO_3)_2$ et H_2O .

2. Les coordonnées du diagramme sont choisies de façon telle que la trajectoire de tout mélange donné des quatre constituants se trouve dans une coupe horizontale du diagramme spatial.

3. Les nombreuses déterminations expérimentales de la composition de la vapeur produite, à l'ébullition, par des phases liquides contenant $H_3PO_4 + HNO_3 + Ca(NO_3)_2 + H_2O$ ont permis de construire un diagramme au moyen duquel on peut trouver la composition de la vapeur émise par n'importe quel mélange de H_3PO_4 , HNO_3 , $Ca(NO_3)_2$ et H_2O pour autant que ce mélange ne renferme pas plus de 1 ion-g Ca^{++} pour 2 ions-g PO_4^{---} .

4. Un procédé pour construire les trajectoires de distillation des mélanges quaternaires est décrit.

Betriebsinhalt von Rektifiziersäulen

Von D. MOHNHAUPT
Permaco S. A., Genève

Bezeichnungen

| | |
|--|--|
| a | Nummer eines Bodens einer Rektifiziersäule |
| α | relative Flüchtigkeit |
| B_1 [kg] oder [kmol] | Anfangsblasenfüllung |
| E [kg] oder [kmol] | Erzeugnismenge |
| R_f | Rektifizierfaktor, $R_f = \alpha^{n_t} + 1$ |
| J [kg] oder [kmol] | Betriebsinhalt (Holdup) einer Rektifizieranlage |
| J_{st} [kg] oder [kmol] | statischer Holdup |
| J_{dy} [kg] oder [kmol] | dynamischer Holdup |
| J_a [kmol] | Holdup je Boden einer Rektifiziersäule |
| j_a [kmol] | Anteil des Leichtersiedenden in J_a |
| j [kmol] | Anteil des Leichtersiedenden im Gesamtholdup J |
| n | wirkliche Bodenzahl eines Rektifizierapparates |
| n_t | theoretische Bodenzahl, Wertungszahl |
| S | Polgröße |
| R [m ³ /m ² h] | Rieselmenge |
| v | Rücklaufverhältnis |
| x_a [Mol-%] | Gehalt des Holdup auf Boden a an Leichtersiedendem |
| x_D [Mol-%] | Gehalt eines Dampfes an Leichtersiedendem |
| x_E [Mol-%] | Gehalt des Erzeugnisses an Leichtersiedendem |
| x_B [Mol-%] | Gehalt eines Blaseninhaltes an Leichtersiedendem |
| x_F [Mol-%] | Gehalt einer Flüssigkeit an Leichtersiedendem |
| x_j [Mol-%] | Gehalt des Holdup an Leichtersiedendem |
| y_F [Mol-%] | Gehalt einer Flüssigkeit an Schwerersiedendem |

Größen, die auf den molaren Blaseninhalt B_1 [kmol] bezogen sind, sämtliche mit der Dimension [Mol-%]:

| | |
|--------|--|
| B' | Rückstand, Summe von Blaseninhalt und Holdup |
| B'_s | Rückstand, wenn $x_E = 50$ Mol-% |
| E' | Erzeugnis |
| J_r | Holdup |

Selten vorkommende Bezeichnungen sind an der Stelle ihres Erscheinens erklärt.

I. Allgemeines

Trennwirkung und Belastbarkeit einer Rektifizieranlage sind in erster Linie für das betriebliche Verhalten maßgebend. Daneben muß aber auch die Stoffmenge berücksichtigt werden, die sich während des Betriebes in der Säule aufhält.

Diese Stoffmenge wird mit *Betriebsinhalt* oder *Holdup* J bezeichnet. Streng genommen umfaßt sie sowohl Flüssigkeits- als auch Dampfmenge, aber der Dampfholdup kann meist gegenüber dem Flüssigkeitsinhalt vernachlässigt werden. Unter Holdup soll im folgenden nur der Flüssigkeitsbetriebsinhalt verstanden werden.

Dieser Betriebsinhalt teilt sich in den statischen Holdup J_{st} und den dynamischen Holdup J_{dy} auf. Der statische Holdup ist diejenige Stoffmenge, die sich nach beendeter Rektifikation oder nach dem Fluten der Anlage in der Säule befindet, wenn nämlich die Dampfgeschwindigkeit Null ist. In Siebbodenkolonnen ohne Auffangschalen ist $J_{st} \approx 0$, $J = J_{dy}$, während in Glockenbodensäulen ohne Ablaufbohrungen statischer und dynamischer Holdup annähernd übereinstimmen: $J_{st} \approx J_{dy}$, $J = J_{dy} \approx J_{st}$. Eine Zwischenstellung nimmt die Füllkörpersäule ein; hier gilt: $J = J_{dy} + J_{st}$.

Der absolute Holdup J umfaßt die gesamte Flüssigkeitsmenge auf den Böden der Säule, dem Aufgabeboden für den Rücklauf, im Rücklaufkondensator und in allen Rohrleitungen. Oft ist es vorteilhaft, einen relativen Holdup J_r einzuführen, wobei J_r das Molverhältnis von absolutem Holdup zur Blasenfüllung B_1 ist:

$$J_r = \frac{J}{B_1} \quad [\text{kmol/kmol}]. \quad (1)$$

Durch Vervielfachen des Wertes von J_r mit 100 erhält man Angaben in Mol-%.

Um Betriebsbedingungen in Füllkörpersäulen zu vergleichen, wird vielfach diejenige Flüssigkeitsmenge angegeben, die sich in einem Stück der Säule befindet, das in der Wirkung einem theoretisch arbeitenden Boden entspricht.

II. Theoretische Betrachtungen

Besonders bei der absatzweisen Rektifikation spielt der Holdup eine Rolle, weil er die als Destillat anfallende Stoffmenge herabsetzt. Beträgt der relative Holdup z. B. 20 Mol-%, so können höchstens 80 Mol-% der Blasenfüllung als Erzeugnis gewonnen werden, wenn der molare Holdup konstant bleibt. Außerdem hat der Holdup einen manchmal sogar entscheidenden Einfluß auf die Trenngüte. Die folgenden Betrachtungen sollen sich auf den Fall der diskontinuierlichen Rektifikation beschränken.

1. Bestimmung des Betriebsinhaltes durch Rechnung

Der einfachste Fall liegt bei einer Bodenkolonne vor. Hier bleibt das Volumen des Holdup je Boden sowohl über die Höhe der Säule als auch über die Dauer der Rektifikation annähernd gleich. Das Gewicht und die Molmenge des Betriebsinhaltes sind veränderlich, wenn sich Dichte und Molgewicht der Bodenflüssigkeit ändern.

Die Molzahl des Leichtersiedenden j_a auf dem Boden a beträgt

$$j_a = J_a x_a / 100 \quad [\text{kmol}], \quad (2)$$

wenn x_a die Konzentration der Bodenflüssigkeit an Leichtersiedendem in Mol-% ist. Die gesamte Säule mit n Böden enthält j [kmol] Leichtersiedendes:

$$j = (J_1 x_1 + J_2 x_2 + \dots + J_n x_n) / 100 = \frac{1}{100} \sum_{a=1}^{a=n} J_a x_a \quad [\text{kmol}]. \quad (3)$$

Bei konstantem molarem Holdup J_a wird Gleichung (3):

$$j = \frac{J_a}{100} \sum_{a=1}^{a=n} x_a \quad [\text{kmol}] \quad (4)$$

oder:

$$j = \frac{J}{100 n} \sum_{a=1}^{a=n} x_a \quad [\text{kmol}], \quad (5)$$

wenn der Gesamtholdup J bekannt ist.

Abb. 1 gibt diese Verhältnisse wieder. Die Bodenflüssigkeit ändert ihre Zusammensetzung aber bei fortschreitender Rektifikation, so daß Abb. 1 nur für einen bestimmten Zeitpunkt gilt.

In einer Füllkörpersäule geht die Änderung der Holdup-Zusammensetzung stetig vor sich, wie es in Abb. 2 dargestellt ist. Näherungsweise kann die Holdup-Konzentration auf die Mitten derjenigen Abschnitte bezogen werden, die in ihrer Wirkung einem theoretisch arbeitenden Boden entsprechen (Abb. 2).

Es ergibt sich:

$$j_1 = J_1 x_{0,5} / 100; \quad j_2 = J_2 x_{1,5} / 100; \quad j_3 = J_3 x_{2,5} / 100; \quad (6)$$

allgemein:
$$j_a = J_a x_{a-0,5} / 100. \quad [\text{kmol}] \quad (6a)$$

$x_{a-0,5}$ bedeutet, daß die Konzentration der Flüssigkeit einen halben theoretischen Boden unter dem theoretischen Boden Nr. a , gezählt von der Blase als $a = 0$ aus, gemessen ist. Die Gesamtmenge des Leichtersiedenden im Holdup ist

$$j = \frac{J}{100 n_t} \sum_{a=1}^{a=n_t} x_{a-0,5} \quad [\text{kmol}]. \quad (7)$$

Gleichung (7) ist nicht ganz korrekt. Sie gilt exakt unter der Voraussetzung, daß $x_{a-0,5}$ den genauen Mittelwert der Konzentration im Gebiet des «Bodens» a darstellt und alle J_a (Gleichung 6a) gleich sind. – Aus den Abb. 1 und 2 ist ersichtlich, daß der Konzentrationsverlauf über die Rektifiziersäule nicht linear ist. Er ist dann linear, wenn die Gleichgewichtskurve parallel zur Verstärkungsgeraden verläuft.

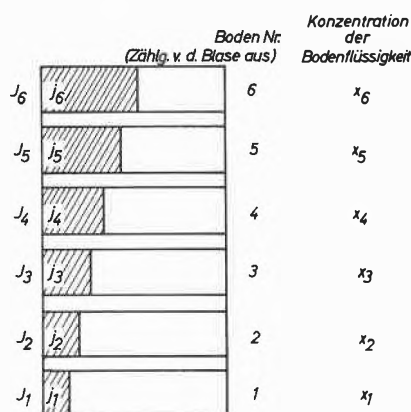


Abb. 1. Schematische Darstellung des Holdup in Bodensäulen. Schraffierte Flächen: Anteil des Leichtersiedenden

Die Gleichungen (5) und (7) gestatten die Berechnung der Menge des Leichtersiedenden im Holdup von Rektifiziersäulen, wenn der Gesamtholdup J , die Gleichgewichtskurve des zu trennenden Gemisches und eine Flüssigkeitskonzentration bekannt sind. Berechnungen

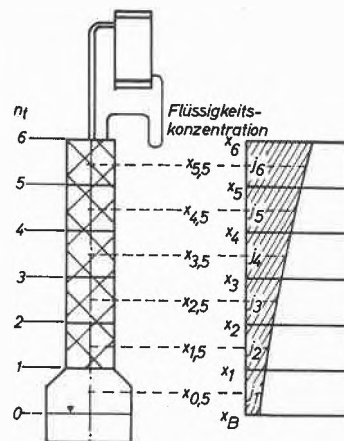


Abb. 2. Schematische Darstellung des Holdup in Füllkörpersäulen. Schraffierte Flächen: Anteil des Leichtersiedenden

für Füllkörpersäulen setzen noch die Kenntnis der Wertungszahl voraus.

Zahlenbeispiel. Es ist die Molmenge an Leichtersiedendem zu berechnen, das sich als Holdup in einer Glockenbodensäule mit $n = 6$ Böden während der Anfahrperiode einer absatzweisen Trennung befindet, wobei vollständiger Rücklauf eingestellt ist. Ein Gemisch aus je 50 Mol-% Benzol und Toluol ist zu trennen. Der Holdup beträgt 0,3 kmol, das Verstärkungsverhältnis auf allen Böden $s = 1$, der Destillationsdruck 760 Torr.

Lösung: Das Gemisch Benzol/Toluol verhält sich annähernd ideal. Das Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht wird durch die FENSKE-Gleichung beschrieben:

$$\frac{x_D (100 - x_F)}{x_F (100 - x_D)} = \alpha; \quad x_D = \frac{100 \alpha x_F}{100 + (\alpha - 1) x_F},$$

wobei α , die relative Flüchtigkeit, bei idealen Gemischen von der Konzentration nicht abhängt. Aus Gleichgewichtsdaten errechnet sich α zu rund 2,4. Für die mittleren Konzentrationen der Bodenflüssigkeiten erhält man:

- 1. Boden 0 (Blase) $x_{F_0} = 50$ Mol-% $x_{D_0} = 70,5$ Mol-%
- 2. Boden 1 $x_{F_1} = 70,5$ Mol-% $x_{D_1} = 85,2$ Mol-%
- 3. Boden 2 $x_{F_2} = 85,2$ Mol-% $x_{D_2} = 93,3$ Mol-%
- 4. Boden 3 $x_{F_3} = 93,3$ Mol-% $x_{D_3} = 97,2$ Mol-%
- 5. Boden 4 $x_{F_4} = 97,2$ Mol-% $x_{D_4} = 98,8$ Mol-%
- 6. Boden 5 $x_{F_5} = 98,8$ Mol-% $x_{D_5} = 99,4$ Mol-%
- 7. Boden 6 $x_{F_6} = 99,4$ Mol-%

Es ist nach Gleichung (5) $\sum_{a=1}^{a=6} x_a = 544,4$. Mit $n = 6$, $J = 0,3$ wird $j = 0,3 \cdot 544,4 / 600 = 0,272$ kmol. Der Anteil des Toluols im Holdup ist dann $0,028$ kmol.

2. Destillationskurven für konstantes Rücklaufverhältnis

In der Rektifizierttechnik sind zwei Betriebsfälle von besonderer Bedeutung, nämlich eine Destillation unter konstantem Rücklaufverhältnis, wobei sich die Destillatkonzentration ständig ändert, und diejenige bei veränderlichem Rücklaufverhältnis, bei der eine bestimmte Erzeugnisreinheit eingehalten werden soll. Diese beiden Fälle sollen getrennt betrachtet werden, zunächst die Rektifikation unter gleichbleibendem Rücklaufverhältnis.

a) Einfluß des Holdup auf die Erzeugniskonzentration

Der Holdup beeinflusst im Verlaufe von absatzweisen Trennungen die Konzentration des Erzeugnisses. Wird bei $J = \text{const}$ das Rücklaufverhältnis geändert, so stellt man fest, daß bei hohem Rücklaufverhältnis die Trennwirkung abnimmt, bei niedrigem Rücklaufverhältnis zunimmt. Es gibt für jede Trennsäule ein sogenanntes «kritisches Rücklaufverhältnis», bei dem die erzielte Anreicherung mit derjenigen übereinstimmt, die durch Rechnung mit $J = 0$ erhalten wird. Dieses kritische Rücklaufverhältnis ist von der Größe des relativen Holdup abhängig.

Beim Anfahren einer absatzweisen Destillation wird zumeist vollständiger Rücklauf eingehalten, bis das Ko-

lonnengleichgewicht erreicht ist. Im Holdup speichert sich viel Leichtersiedendes auf. Wird nun sehr rasch abdestilliert, so kann der Kolonneninhalt durch seine Trägheit den aufgezwungenen Konzentrationsveränderungen nicht so schnell folgen, um mit dem Blaseninhalt ins Gleichgewicht zu kommen. Die Destillatkonzentration bleibt dadurch längere Zeit hoch, wodurch das Erzeugnis mehr Leichtersiedendes als berechnet enthält. Diese Erscheinung wird (nach amerikanischen Forschern) «Schwungradeneffekt» genannt.

Anders sind die Verhältnisse beim langsamen Abdestillieren. Wie zuvor enthält der Holdup viel Leichtersiedendes. Dadurch sinkt die Blasenkonzentration ab. Bei hohen Rücklaufverhältnissen kann sich das Gleichgewicht zwischen Blasen- und Erzeugniskonzentration aber einstellen, so daß auch der Anteil des Leichtersiedenden im Erzeugnis absinkt. Die Trennschärfe wird verringert.

Bei einem bestimmten Rücklaufverhältnis, das zwischen den beiden Grenzfällen liegt, heben sich Verbesserung und Verschlechterung der Trennschärfe gegeneinander auf, so daß scheinbar die Verhältnisse bei Null-Holdup vorliegen. Durch die folgenden Betrachtungen sollen diese Holdup-Einflüsse rechnerisch geklärt werden.

b) Trenngüte und Polgröße

Als Grundlage der Berechnung muß ein Maß für die Trenngüte bei der Rektifikation eingeführt werden. Als solches ist die sogenannte «Polgröße» (pole height¹) geeignet. Ihre Definition wird aus dem Verlauf der Destillationskurve abgeleitet. Trägt man den Anteil x_E des Leichtersiedenden im Erzeugnis gegen den jeweiligen Rückstand (das ist Holdup + Blaseninhalt) B' auf, der auf die molare Einsatzmenge B_1 bei Destillationsbeginn bezogen ist, so erhält man einen Kurvenzug (Abb. 3).

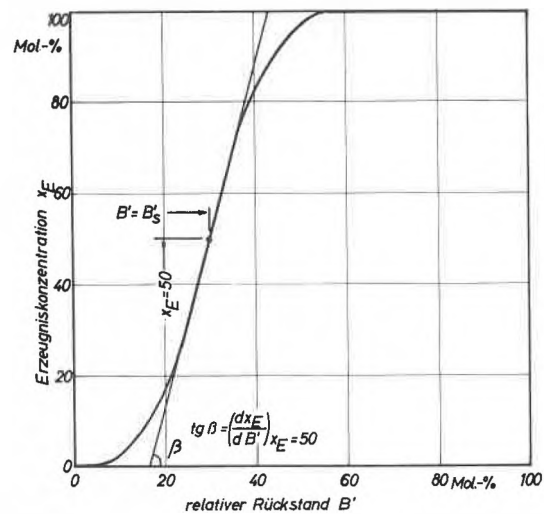


Abb. 3. Destillationslinie. Anteil des Schwerersiedenden im Blasen-einsatz $y_B = 30$ Mol-%. Trennschärfe = 3,75. Polgröße $S = 1,25$

¹ J. R. BOWMAN und M. T. CICHELLI, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1985.

Die Polgröße S ist das Produkt aus der Neigung der Destillationskurve im Punkte $x_E = 50$ Mol-% und der Menge des Rückstandes B_s' [Mol-%] in diesem Punkt; B_s' ist wieder auf B_1 bezogen:

$$S = \frac{B_s'}{100} \cdot \left(\frac{dx_E}{dB'} \right)_{x_E = 50} \quad (8)$$

Bei scharfer Trennung oder bei symmetrischer Destillationskurve ist B_s' dem Anteil des Schwerersiedenden in der Anfangsblasenfüllung B_1 annähernd gleich, wie Abb. 3 erkennen läßt.

Es muß demnach zwischen Trenngüte und Trennschärfe unterschieden werden. Letztere stellt die Neigung der Destillationskurve im Punkte $x_E = 50$ Mol-% dar, während die Trenngüte durch die Polgröße, also Trennschärfe vervielfacht mit $B_s'/100$, gegeben ist.

c) Ableitung einer Trenngütegleichung

Es sollen nun Beziehungen zwischen der Polgröße und den Destillationsgrößen aufgestellt werden, was mittels einer differentiellen Stoffbilanz geschehen soll². Alle darin vorkommenden Mengen sind auf B_1 bezogen und wie die Konzentrationen in Mol-% einzusetzen.

In einem beliebigen Augenblick während der Destillation sei die Summe aus Blasen- und Kolonneninhalt B' , der Holdup J_r . Die Konzentrationen an Leichtersiedendem in Blase, Holdup und Erzeugnis seien x_B , x_j und x_E , wobei für x_j ein Mittelwert gedacht ist. Eine kleine Menge Erzeugnis $dE' = -dB'$ mit der Konzentration x_E wird entnommen. Dadurch gewinnt man $x_E \cdot dE'$ Leichtersiedendes im Destillat. Im Holdup nimmt das Leichtersiedende um $J_r \cdot dx_j$ ab, in der Blase um $d[(B' - J_r)x_B]$. Es gilt demnach:

$$d[(B' - J_r)x_B] + J_r dx_j = x_E dB' \quad (9)$$

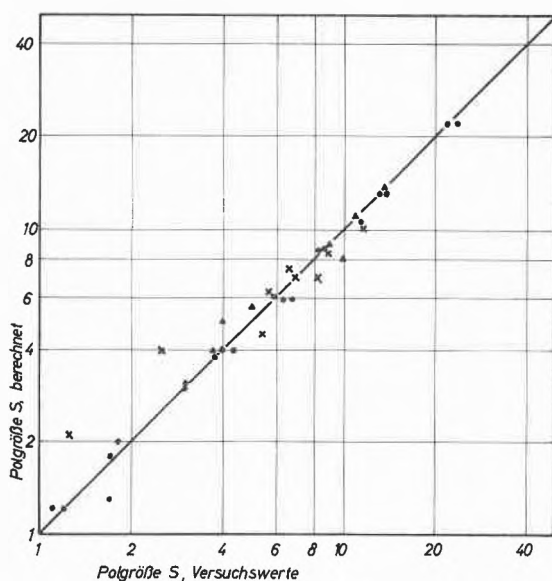


Abb. 4. Polgrößen, berechnet und gefunden (nach ZUIDERWEG)

² F. J. ZUIDERWEG, *Chem.-Ing.-Techn.* 25 (1953) 297.

Löst man Gleichung (9) nach dB' auf, so erhält man, da $dJ_r = 0$:

$$dB' = \frac{B' dx_B + J_r (dx_j - dx_B)}{x_E - x_B} \quad [\text{Mol-\%}] \quad (10)$$

Einsetzen in Gleichung (8) unter Berücksichtigung von $B' = B_s'$ ergibt:

$$S = \frac{1}{100} \left[\frac{(x_E - x_B) (dx_E/dx_B)}{1 + \frac{J_r}{B_s'} \left(\frac{dx_j}{dx_B} - 1 \right)} \right]_{x_E = 50} \quad (11)$$

Bei der Rektifikation eines idealen Gemisches bleibt die relative Flüchtigkeit α konstant. Sie ist ein Bestandteil des neu einzuführenden Rektifizierfaktors R_f :

$$R_f = \alpha^{n_t + 1} \quad (12)$$

Unter Verwendung dieser neuen Größe lassen sich Ausdrücke für x_B , (dx_E/dx_B) und (dx_j/dx_B) entwickeln². Eine Substitution der Gleichung (11) führt zu vier Gleichungen für Sonderfälle, die sich zu einem allgemein gültigen Ausdruck kombinieren lassen. Außerdem wurden umfangreiche Meßergebnisse mitverwertet. Der endgültige Ansatz zur Berechnung der Polgröße lautet²:

$$\frac{1}{S} = \frac{8}{R_f} \left[1 + \frac{J_r}{B_s'} \left(\frac{R_f}{2 \ln R_f} - 1 \right) \right] + \frac{2}{v(\alpha - 1) \left(1 + 3 \frac{J_r}{B_s'} \lg R_f \right)} \quad (13)$$

v ist das Rücklaufverhältnis

Abb. 4 gibt einen Vergleich der nach Gleichung (13) berechneten Werte mit Versuchswerten wieder.

d) Anwendung der Trenngütegleichung

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, ist eine gute Übereinstimmung von berechneten Werten und Versuchswerten für S gegeben. Bei kleinen Polgrößen sind Abweichungen vorhanden, da in diesem Bereich die vereinfachenden Annahmen stärker ins Gewicht fallen.

Eingehende Rechnungen haben gezeigt, daß sich Gleichung (13) nicht nur auf Zweistoffgemische, sondern auch auf Mehrstoffgemische ausgezeichnet anwenden läßt. Die Rektifikation eines Vielstoffgemisches kann nämlich als zeitliche Aufeinanderfolge von Zweistofftrennungen aufgefaßt und so nach Gleichung (13) berechnet werden. Der Rektifizierfaktor jeder Trennung muß mindestens den Wert 30 haben; dann ist gute Übereinstimmung mit Versuchswerten gegeben.

Um aus dem Wert der Polgröße sofort Schlüsse auf den Destillationsverlauf ziehen zu können, sind Gleichungen abgeleitet worden, die die Menge der Übergangsfraction mit der Polgröße verknüpfen. Die Übergangs- oder Zwischenfraction Z stellt die Menge des Erzeugnisses dar, die beide Bestandteile der zu trennenden Mischung innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen enthält. Z ist ebenfalls auf B_1 bezogen (Dimension: Mol-%). Abb. 5 soll dies erläutern. Es ist eine Destillationslinie gezeichnet, und es sind zwei Zwischenfraktionen eingetragen, die 95...5 Mol-% bzw. 90...10 Mol-% Leichtersiedendes enthalten.

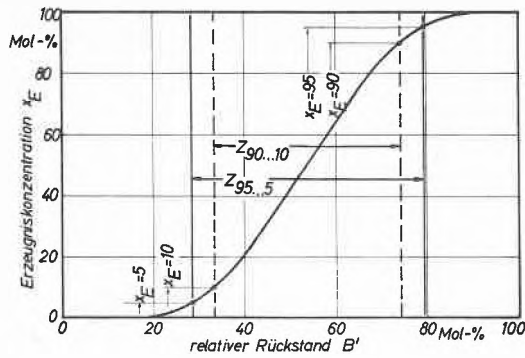


Abb. 5. Zwischenfraktionen innerhalb bestimmter Erzeugnis-Konzentrationen

Die abgeleiteten Gleichungen lauten²:

$$Z_{90 \dots 10} = 1,18 \frac{dB'}{dx_E} = 1,18 \frac{B'_s}{S}; \quad (14a)$$

$$Z_{95 \dots 5} = 1,70 \frac{dB'}{dx_E} = 1,70 \frac{B'_s}{S} \quad (14b)$$

und

$$Z_{99 \dots 1} = 6,0 \frac{dB'}{dx_E} = 6,0 \frac{B'_s}{S}. \quad (14c)$$

Die Gleichungen (14 a) bis (14 c) ermöglichen zusammen mit Gleichung (13) eine vollständige Bestimmung von Trenngüte und Trennschärfe, ohne daß es nötig ist, die Destillationslinien zu zeichnen.

Drei Zahlenbeispiele sollen die Anwendung der Beziehungen erläutern:

Beispiel 1. In einer Rektifizieranlage mit 50 theoretisch arbeitenden Böden soll das schwer trennbare Gemisch *n*-Butylacetat/Essigsäure ($\alpha = 1,3$) mit einer Einsatzkonzentration von 20 Mol-% Butylacetat unter einem Rücklaufverhältnis von $v = 28$ zerlegt werden. Der Holdup beläuft sich auf 8 Mol-% der Blasenfüllung. Wie groß sind die Zwischenfraktionen mit 90 ... 10 Mol-% und 95 ... 5 Mol-% Butylacetat?

Lösung. Nach Gleichung (13) wird zunächst die Polgröße berechnet ($R_f = 1,3^{51} = 6,52 \cdot 10^5$; $\lg R_f = 5,814$; $B'_s = 80$; $J_r = 8$):

$$\frac{1}{S} = \frac{8}{6,52 \cdot 10^5} \left[1 + \frac{8}{80} \left((6,52 \cdot 10^5 / 26,8) - 1 \right) \right] + \frac{2}{28 \cdot 0,3 \cdot (1 + 5,814 \cdot 24/80)}$$

$$\frac{1}{S} = 0,0298 + 0,0865 = 0,116. \quad S = 8,6.$$

Die gesuchten Mengen an Zwischenfraktion werden nach Gleichungen (14 a) und (14 b) erhalten:

$$Z_{90 \dots 10} = 1,18 (80/8,6) = 11 \text{ Mol-\%}$$

$$Z_{95 \dots 5} = 1,70 (80/8,6) = 15,8 \text{ Mol-\%}.$$

Beispiel 2. Eine Mischung aus 20 Mol-% Methanol, 30 Mol-% *i*-Propanol und 50 Mol-% *i*-Butanol soll scharf in ihre Bestandteile zerlegt werden. Die Zwischenfraktionen mit 90 ... 10 Mol-% Leichtersiedendem dürfen nur je 6 Mol-% des Einsatzes ausmachen. Während der Rektifikation wird ein konstantes Rücklaufverhältnis von $v = 6$ eingestellt. Für die Trenaufgabe stehen zwei Säulen zur Verfügung, nämlich eine Bodenkolonne ($n_t = 25$) mit einem Betriebsinhalt von $J_r = 25$ Mol-% des Einsatzes und eine Füllkörpersäule ($n_t = 17$, $J_r = 10$ Mol-%). Es soll entschieden werden, welche Säule für die Trennung in Frage kommt.

Lösung. Zuerst wird die geforderte Trenngüte *S* nach Gleichung (14 a) berechnet. Die gegebenen Werte und die daraus nach Gleichung (13) erhaltenen Polgrößen sind ebenfalls verzeichnet, siehe Tabelle. Die Rektifizierfaktoren sind größer als 30, weshalb die Dreistofftrennung als zwei Zweistofftrennungen behandelt werden darf.

| | Trennung Methanol/ <i>i</i> -Propanol $\alpha = 2,0$ | | Trennung <i>i</i> -Propanol/ <i>i</i> -Butanol $\alpha = 2,6$ | |
|------------------------------|--|------------------|---|------------------|
| | Boden-säule | Füllkörper-säule | Boden-säule | Füllkörper-säule |
| $\lg R_f$ | 7,83 | 5,42 | 10,79 | 7,47 |
| J_r | 25 | 10 | 25 | 10 |
| B'_s | 30 | 30 | 50 | 50 |
| J_r/B'_s | 0,834 | 0,333 | 0,5 | 0,2 |
| $S_{\text{gefordert}}$. . . | 5,9 | 5,9 | 9,83 | 9,83 |
| $S_{\text{berechnet}}$. . . | 5 | 6,3 | 10,7 | 11,8 |

Es zeigt sich, daß die Bodensäule für die gewünschte Trennung wegen ihres zu hohen Holdup nicht anwendbar ist, obwohl sie eine bedeutend höhere theoretische Bodenzahl aufweist.

Beispiel 3. Ein Gemisch aus 40 Mol-% Benzol und 60 Mol-% Toluol ($\alpha = 2,42$) soll so getrennt werden, daß bei einem Rücklaufverhältnis von $v = 5$ die Zwischenfraktion mit 90 ... 10 Mol-% Benzol im Erzeugnis höchstens 10 Mol-% der Einsatzmenge beträgt. Zur Verfügung steht eine Rektifiziersäule mit 15 theoretisch arbeitenden Böden, wobei der Holdup je theoretischen Boden 0,05 kmol, also etwa 4,25 kg, ausmacht. Es soll die molare Menge an Einsatz berechnet werden, mit der die geforderte Trennschärfe erreicht wird.

Lösung. Der absolute Holdup *J* ist $0,05 \cdot 15 = 0,75$ kmol. Mit $B'_s = 60$ und $Z = 10$ ergibt Gleichung (14 a):

$$S = 1,18 \cdot (60/10) = 7,1.$$

Unter der Annahme, daß der Holdup mindestens 1 Mol-% der Blasenfüllung beträgt, vereinfacht sich Gleichung (13) zu

$$\frac{1}{S} = \frac{4 J_r}{B'_s \ln R_f} + \frac{2}{v(\alpha-1) \left(1 + 3 \frac{J_r}{B'_s} \lg R_f \right)}. \quad (15)$$

Mit $v = 5$, $S = 7,1$, $\lg R_f = (n_t + 1) \lg \alpha = 6,14$ und $B'_s = 60$ ist nach Gleichung (15)

$$\frac{1}{7,1} = \frac{4 J_r}{60 \cdot 14,1} + \frac{2}{5 \cdot 1,42 (1 + 3 \cdot 6,14 \cdot J_r/60)},$$

woraus schließlich die quadratische Gleichung

$$J_r^2 - 26,6 J_r + 97 = 0$$

mit den Lösungen $J_{r_1} = 22,3 \text{ Mol-\%}$ und $J_{r_2} = 4,3 \text{ Mol-\%}$ resultiert.

Man erhält also das interessante Ergebnis, daß die gewünschte Trennung mit Holdupwerten zu erreichen ist, die zwischen 4,3 und 22,3 Mol-% des Einsatzes liegen. Über und unter diesen Werten ist die Trennung schlechter, und bei Holdupwerten innerhalb der berechneten Grenzen ist sie sogar besser.

Die Einsatzmenge kann demnach zwischen $B_{11} = \frac{0,75 \cdot 100}{4,3} = 17,4 \text{ kmol}$ und $B_{12} = 3,4 \text{ kmol}$ variiert werden.

3. Ausbeute bei konstanter Erzeugniszusammensetzung

Wird es gewünscht, während der Destillation eine vorgegebene Destillatreinheit einzuhalten, so muß bei der absatzweisen Rektifikation das Rücklaufverhältnis stetig erhöht werden.

An anderer Stelle³ ist ein Verfahren angegeben, um die Erzeugnismenge und das Rücklaufverhältnis am Ende der Destillation zu bestimmen. Dabei wird der Holdup vernachlässigt. Kann der Holdup nicht vernachlässigt werden, was in den meisten Fällen zutrifft, so nimmt die Destillation folgenden Verlauf:

Zu Beginn der Destillation sollen B_1 kmol Gemisch mit der Konzentration x_{F_1} in die Blase eingefüllt werden. Nach Aufheizen des Inhalts und Einstellen des Säulengewichtes haben sich J kmol Flüssigkeit (mittlere Konzentration x_{j_1}) auf den Säulenböden oder in der Füllkörperschicht angesammelt. Beträgt der Blaseninhalt nun B_B kmol und seine Konzentration x_{FB} [Mol-%], so gilt die Bilanz

$$B_B = B_1 - J \quad (16)$$

und

$$B_B x_{FB} = B_1 x_{F_1} - J x_{j_1}. \quad (17)$$

Die Konzentration an Leichtersiedendem in der Blase und die darin befindliche Stoffmenge haben sich gegenüber dem Anfangszustand vermindert. Die Konzentration am Säulenkopf ist niedriger als bei $J = 0$, und das Rücklaufverhältnis v_1 , mit dem die Destillation zu beginnen ist, muß daher höher sein als dasjenige bei Null-Holdup. Die Destillation möge nun bei konstanter Destillatkonzentration fortgesetzt werden. Bei Beendigung der Destillation gilt in analoger Weise (vergleiche Gleichungen 16 und 17):

$$B_1 - B_2 - J = E \quad (18)$$

und

$$B_1 x_{F_1} - B_2 x_{F_2} - J x_{j_2} = E x_E. \quad (19)$$

Die Zeichen mit dem Index 2 beziehen sich auf Destillationsende. Aus den Gleichungen (18) und (19) erhält man:

$$E = \frac{B_1 (x_{F_1} - x_{F_2}) - J (x_{j_2} - x_{F_2})}{x_E - x_{F_2}} \quad [\text{kmol}]. \quad (20)$$

Gleichung (20) kann zur bequemeren Auswertung so geschrieben werden:

$$E = \frac{B_1 (x_{F_1} - x_{F_2}) - 100j + J x_{F_2}}{x_E - x_{F_2}} \quad [\text{kmol}]. \quad (21)$$

Dabei ist j [kmol] die Menge des Leichtersiedenden im Holdup zu dem Zeitpunkt, in dem eine bestimmte Erzeugnismenge E angefallen ist. Für Bodensäulen wird j nach Gleichung (5), für Füllkörpersäulen nach Gleichung (7) berechnet.

Zur Ermittlung des Anfangsrücklaufverhältnisses v_1 verfährt man so, daß man für verschiedene angenommene Werte von v den Wert von E nach Gleichung (21) berechnet und über v aufträgt. Für $E = 0$ ist $v = v_1$. Dabei muß j jeweils neu berechnet werden.

Zahlenbeispiel. Ein Gemisch aus je 50 Mol-% Benzol und Toluol, Einsatz $B_1 = 10$ kmol, soll in einer Bodensäule, deren fünf Böden die theoretische Anreicherung bringen, rektifiziert werden. Es wird eine konstante Erzeugniskonzentration von $x_E = 95$ Mol-% Benzol verlangt, wobei das Endrücklauf-

³ E. KIRSCHBAUM, *Destillier- und Rektifizierteknik*, 2. Auflage, S. 120. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1950.

verhältnis $v_2 = 10$ betragen soll. Der Holdup macht 10 Mol-% des Einsatzes aus. Wie groß ist das Anfangsrücklaufverhältnis, und wieviel Erzeugnis wird gewonnen?

Lösung (siehe Abb. 6 und 7):

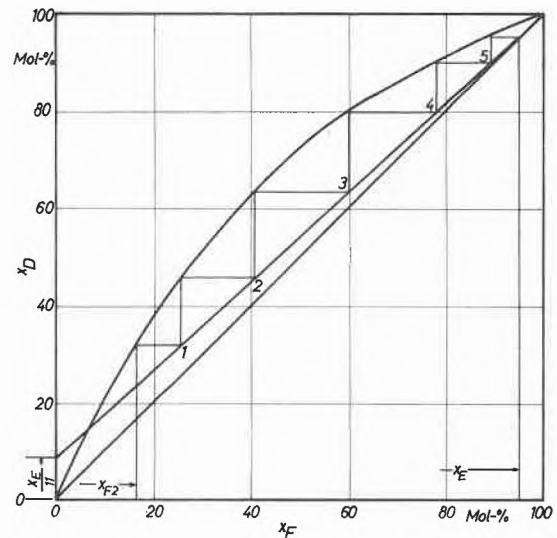


Abb. 6. Ermittlung der Endblasenkonzentration x_{F_2} aus der Gleichgewichtskurve Benzol/Toluol

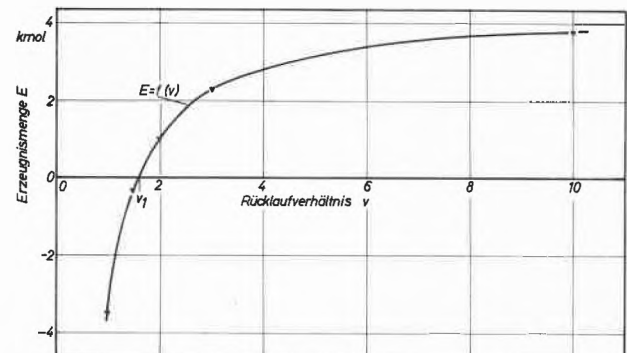


Abb. 7. Abhängigkeit der Erzeugnismenge vom Rücklaufverhältnis (siehe Text)

1. Berechnung der Erzeugnismenge. Mit $v_2 = 10$ liest man aus Abb. 6 ein x_{F_2} von 16,4 Mol-% ab. Die Flüssigkeitskonzentrationen an den Zahlen 1...5 (Abb. 6) stellen die mittleren Konzentrationen des Holdup auf den Böden dar. Da der Holdup 1 kmol beträgt, ist die in ihm enthaltene Menge an Benzol dann nach Gleichung (5):

$$j = \frac{1}{500} \sum_1^5 x_a = \frac{1}{500} (24,7 + 40,6 + 60,0 + 77,8 + 89,1) = \underline{0,584 \text{ kmol.}}$$

Die Erzeugnismenge E wird dann

$$E = \frac{10 \cdot 33,6 - 100 \cdot 0,584 + 1 \cdot 16,4}{95 - 16,4} = \underline{3,74 \text{ kmol.}}$$

Für $J = 0$ würde sich für E der Wert von 4,27 kmol ergeben.

2. Berechnung von v_1 . Die Werte für die mittlere Holdupzusammensetzung auf den Böden bei den verschiedenen Rück-

laufverhältnissen werden wieder dem Gleichgewichtsdiagramm (Abb. 6) entnommen, indem man entsprechende Verstärkungsgeraden und 5 theoretische Stufen einzeichnet. Zusammengestellt findet man:

| | $v = 1$ | $v = 1,5$ | $v = 2$ | $v = 3$ |
|--------------------|---------|-----------|---------|---------|
| x_5 | 88,2 | 88,2 | 88,2 | 88,2 |
| x_4 | 80,8 | 79,4 | 79,0 | 77,6 |
| x_3 | 74,2 | 69,9 | 68,0 | 64,2 |
| x_2 | 68,5 | 61,1 | 57,0 | 51,1 |
| x_1 | 63,9 | 54,0 | 48,2 | 40,1 |
| x_{F2} | 60,5 | 49,5 | 42,0 | 32,7 |
| $100j$ | 75,1 | 70,5 | 68,1 | 64,2 |
| E | - 3,46 | - 0,35 | 1,02 | 2,29 |

Durch Auftragen von E gegen v (Abb. 7) bestimmt man $v_1 = 1,6$. Aus der gleichen Abbildung ist auch der Wert von E in Abhängigkeit vom Endrücklaufverhältnis abzulesen. (Für $J = 0$ errechnet sich ein v_1 von 1,45.)

III. Messung des Betriebsinhaltes

1. Holdup in Laboratoriumskolonnen

Im Laboratorium wird zur Rektifikation hauptsächlich die Füllkörpersäule benutzt. Daneben finden sich gläserne Siebbodensäulen, Kuhnsche Kolonnen und Drehbandkolonnen. Die Messung ihres Betriebsinhaltes geschieht durchweg auf gleiche Weise.

a) Statischer Holdup

In Füllkörpersäulen wird durch Adhäsionskräfte zwischen Füllkörper und Flüssigkeit eine bestimmte Stoffmenge zurückgehalten, die unbeweglich ist und den Stoffübergang bei der Rektifikation verschlechtert, weil der Stoffaustausch in diesen Flüssigkeitslamellen nur durch Diffusion stattfinden kann. Füllkörperschichten mit kleinem statischem Holdup sind daher vorzuziehen. Zur Messung gibt man auf die Säule eine abgewogene Flüssigkeitsmenge auf und wiegt die unten herauslaufende Flüssigkeit ab, nachdem man das Ende des Abtropfens abgewartet hat. Diese Messung ist für alle Säulen anwendbar. Es sei erwähnt, daß der statische Holdup in Füllkörpersäulen von Dampfgeschwindigkeit und Rieselmenge unabhängig gefunden wurde. Dagegen ist er von der Packungsdichte und den Stoffwerten der Rücklauf Flüssigkeit abhängig.

b) Dynamischer Holdup

Es gibt zwei recht gute Methoden, um den dynamischen Holdup zu messen. Die erste beruht darauf, daß zwischen Blase und Säule ein Zwischenstück eingesetzt wird, das die Umleitung des aufsteigenden Dampfes um die Säule in einem beliebigen Zeitpunkt gestattet (Abb. 8). Der aus der Blase kommende Dampf tritt durch den Dreiweghahn a in die Säule b ein. Der Säulenablauf gelangt durch das Meßgefäß d und den Hahn e in die Blase zurück. Durch Umstellen des Hahnes a

strömt der Dampf in den Hilfskondensator f . Gleichzeitig wird Hahn e geschlossen, und in d sammelt sich die Kolonnenflüssigkeit an, die den dynamischen Holdup J_{dy} darstellt.

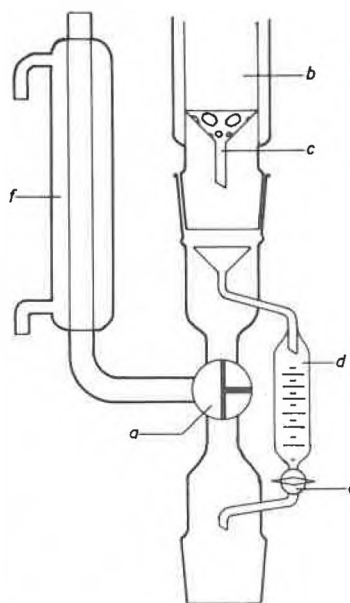


Abb. 8. Apparatur zur Holdup-Messung. a Dreiweghahn; b Rektifiziersäule; c Auflagetrichter; d Holdup-Meßgefäß; e Absperrhahn; f Hilfskondensator

Die zweite Arbeitsweise beruht auf Flüchtigkeitsunterschieden. In die Blase wird eine leichtflüchtige Verbindung, z.B. Äther, Methanol, Heptan, eingefüllt. Ihr setzt man einen äußerst wenig flüchtigen Stoff zu, der im ersten löslich ist (Stearinsäure, Kolophonium, Ester der Phtalsäure). Wenn eine bestimmte Dampfgeschwindigkeit in der Säule eingestellt ist, werden der Blase Proben entnommen und deren Konzentration gemessen. Der Kolonneninhalt besteht vollständig aus dem leichtflüchtigen Stoff. Die Konzentrationsbestimmung kann durchweg sehr genau refraktometrisch geschehen; bei Stearinsäure kommt auch eine Titration mit Lauge in Frage.

Ist die Menge an leichtflüchtigem Stoff in der Blase am Anfang M [g], die an schwerflüchtigem m [g], so ist die Konzentration a_1 [Gew.-%] an Nichtflüchtigem:

$$a_1 = 100 m / (M + m) \quad [\text{Gew.-%}]; \quad (22)$$

$$m = a_1 (M + m) / 100 \quad [\text{g}]. \quad (22 \text{ a})$$

Nach Erreichen des Kolonnengleichgewichtes zwischen Flüssigkeit und Dampf ist die Konzentration a_2 [Gew.-%] der Blasenflüssigkeit:

$$a_2 = 100 m / (M + m - J) \quad [\text{Gew.-%}]; \quad (23)$$

$$m = a_2 (M + m - J) / 100 \quad [\text{g}]. \quad (23 \text{ a})$$

Aus den Gleichungen (22 a) und (23 a) folgt

$$J = (M + m) (1 - a_1 / a_2) \quad [\text{g}]. \quad (24)$$

Eine Kontrolle des erhaltenen Wertes für den Holdup J wird dadurch vorgenommen, daß eine Menge ΔE [g] an Destillat

(Leichtflüchtiges) abgezogen und die Konzentration des Blaseninhaltes neu bestimmt wird. Aus den neuen Meßwerten erhält man für den Holdup:

$$J = (M + m) (1 - a_1/a_3) - \Delta E \quad [g]. \quad (25)$$

Auf diese Weise ist es möglich, den Holdup in Abhängigkeit von Rieselmenge und Dampfgeschwindigkeit zu bestimmen. Dabei ist die eben beschriebene Methode nicht ganz so genau und verlangt etwas mehr Geschicklichkeit als die erste, ist dafür aber weniger zeitraubend.

Für den dynamischen bzw. Gesamtholdup in Laboratoriumsfüllkörpersäulen sind in letzter Zeit einige Zahlenwerte bekanntgemacht worden. Abb. 9 zeigt Werte des Gesamtholdup für zwei wirksame Füllkörper, eine gläserne Siebbodensäule nach OLDERSHAW⁴ und eine Stedman-Packung⁵ in Abhängigkeit von der Rieselmenge. Die Holdup-Werte sind auf die Raumeinheit der Packung oder der Säule bezogen. Als Prüfflüssigkeiten wurden Benzol, Heptan und Isooctan verwendet. Weitere Holdup-Werte finden sich bei STRUCK und KINNEY⁶.

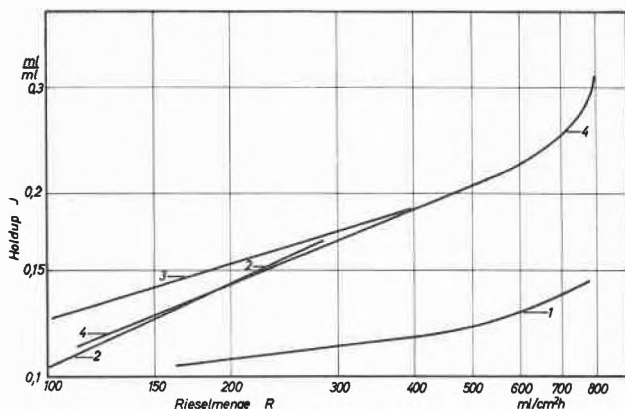


Abb. 9. Holdup in Laborrektifiziersäulen in Abhängigkeit von der Rieselmenge. Testung mit Benzol, *n*-Heptan oder *i*-Octan bei Atmosphärendruck. 1 Siebbodensäule; 2 Stedman-Packung; 3 VA-Drahtnetzkörper 2 × 2 mm; 4 VA-Drahtnetzkörper 3 × 3 mm

Bei der Messung des Holdup nach einer der beschriebenen Methoden läßt sich grundsätzlich nichts darüber aussagen, wie der Holdup im einzelnen von der Dampfgeschwindigkeit und Rieselmenge abhängt, da beide Größen miteinander gekoppelt sind. Mit technischen Füllkörpern sind Versuche durchgeführt worden, bei denen Gas- und Flüssigkeitgeschwindigkeit unabhängig voneinander verändert werden konnten, indem das Stoffpaar Wasser/Luft verwendet wurde. Über diese Versuche wird im nächsten Abschnitt berichtet werden.

2. Holdup in technischen Rektifiziersäulen

Bei der Holdup-Messung in technischen Säulen sind meist Füllkörpersäulen gewählt worden, weil in Boden-

⁴ F. C. COLLINS und V. LANTZ, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 18 (1946) 673.

⁵ L. B. BRAGG, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 11 (1939) 283.

⁶ R. T. STRUCK und C. R. KINNEY, *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 77.

kolonnen der Holdup mit einiger Genauigkeit durch Rechnung bestimmt werden kann. Dabei wird gewöhnlich eine Abhängigkeit des Holdup von Rieselmenge und Dampfgeschwindigkeit nicht berücksichtigt. KIRSCHBAUM⁷ hat gefunden, daß der Betriebsinhalt der Glockenbodensäule über den gesamten Belastungsbereich fast gleich bleibt. Erst bei hohen Dampfgeschwindigkeiten tritt ein Anstieg des Holdup ein, was sich durch den Flüssigkeitsstau bei Erreichen der Belastungsgrenze erklärt.

Mannigfaltige Messungen wurden an Füllkörpersäulen ausgeführt, die nun besprochen werden sollen.

a) Statischer Holdup

Der statische Holdup J_{st} wird bestimmt, indem auf die Füllkörperschicht Flüssigkeit aufgegeben und die ablaufende Menge zurückgemessen wird (siehe oben). In der folgenden Tabelle sind Werte des statischen Holdup aufgeführt, die mit Wasser erhalten wurden⁸. Auch hier ist der Holdup auf die Raumeinheit der Füllkörperschicht bezogen.

| Füllkörper | J_{st} [m ³ /m ³] |
|---|--|
| Raschigringe, unglas. Porzellan, 13 × 13 mm | 0,0325 |
| Raschigringe, unglas. Porzellan 25 × 25 mm | 0,015 |
| Raschigringe, unglas. Porzellan, 38 × 38 mm | 0,00895 |
| Raschigringe, Graphit, 25 × 25 mm | 0,0359 |
| Berlsättel, unglas. Porzellan, 13 × 13 mm | 0,0317 |
| Berlsättel, unglas. Porzellan, 25 × 25 mm | 0,011 |

b) Dynamischer und Gesamt-Holdup

Mit Raschigringen und Berlsätteln aus verschiedenen Werkstoffen hat man in letzter Zeit Messungen vorgenommen⁸. Dabei wurde der dynamische Holdup mit

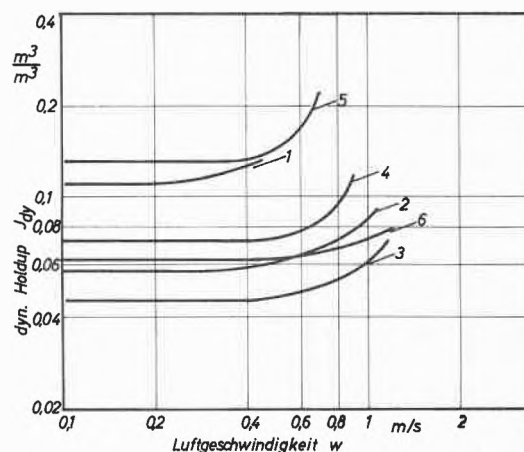


Abb. 10. Dynamischer Holdup technischer Füllkörper in Abhängigkeit von der Luftgeschwindigkeit. Stoffpaar Wasser/Luft. $p = 760$ Torr; Wassergeschwindigkeit $R = \text{const} = 20$ m³/m²h. 1 Raschigringe 13 mm, Porzellan; 2 Raschigringe 25 mm, Porzellan; 3 Raschigringe 38 mm, Porzellan; 4 Raschigringe 25 mm, Graphit; 5 Berlsättel 13 mm, Porzellan; 6 Berlsättel 25 mm, Porzellan

⁷ E. KIRSCHBAUM, *l. c.*, S. 353.

⁸ H. L. SHULMAN u. a., *AIChE.-J.* 1 (1955) 247.

dem Stoffpaar Wasser/Luft im Gegenstrom gemessen. Die Füllkörpersäule war mit einer Waage verbunden, und Gewichtsbestimmungen bei wechselnden Wasser- und Luftgeschwindigkeiten ergaben sofort die Menge an Gesamt-Holdup. Der statische Holdup wurde zuvor gemessen. Ein anderes Meßverfahren beruhte darauf, daß nach Einstellen des Belastungsgleichgewichtes die Wasser- und Luftströme gleichzeitig abgestellt wurden. Die nun aus der Säule ablaufende Wassermenge wurde bestimmt; sie stellt den dynamischen Holdup dar.

Abb. 10 zeigt den dynamischen Holdup J_{dy} [m^3/m^3], bezogen auf die Einheit des Packungsvolumens, in Abhängigkeit von der Luftgeschwindigkeit w [m/s] für verschiedene technische Füllkörper. Dabei ist die Wassergeschwindigkeit konstant und beträgt $20 m^3/m^2h$. Für eine gleichbleibende Luftgeschwindigkeit von $0,3 m/s$ gibt Abb. 11 den dynamischen Holdup abhängig von der Rieselmengemenge wieder.

Aus den Abbildungen geht hervor, daß der Holdup bei niedrigen Belastungen von der Dampfgeschwindigkeit unabhängig ist. Bei mittleren Dampfgeschwindigkeiten beginnt er allmählich anzusteigen, um an der Belastungsgrenze sprunghaft anzuwachsen. Wird der Einfluß der Rieselmengemenge bei konstanter Dampfgeschwindigkeit betrachtet, so ergibt sich ein gleichmäßiger exponentieller Holdup-Anstieg nach der allgemeinen Gleichung

$$J = n \cdot R^m \quad (n, m = \text{Konstanten}). \quad (26)$$

In der Praxis, wenn der aufsteigende Dampf kondensiert wird und als Rücklauf der Säule wieder zuströmt, setzen sich die Kurven der Abb. 10 und 11 zusammen, und die Holdupkurve nimmt einen Verlauf wie in Abb. 9. Für einen technischen Füllkörper ist der Holdup von KIRSCHBAUM⁹ gemessen worden. Abnehmende Dampfdichte und zunehmende Flüssigkeitsdichte verringern

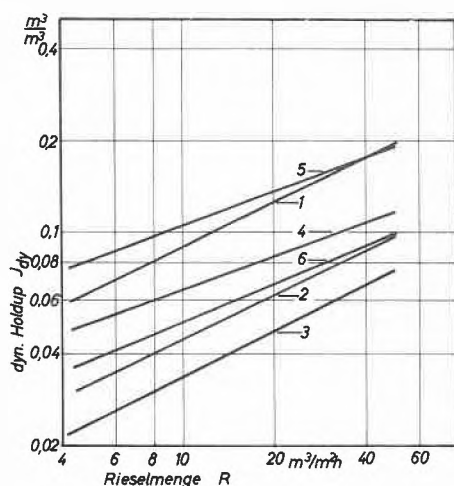


Abb. 11. Dynamischer Holdup technischer Füllkörper in Abhängigkeit von der Rieselmengemenge. Stoffpaar Wasser/Luft bei 760 Torr. Luftgeschwindigkeit $w = \text{const} = 0,3 m/s$. 1 Raschigringe 13 mm, Porzellan; 2 Raschigringe 25 mm, Porzellan; 3 Raschigringe 38 mm, Porzellan; 4 Raschigringe 25 mm, Graphit; 5 Bertsättel 13 mm, Porzellan; 6 Bertsättel 25 mm, Porzellan

⁹ E. KIRSCHBAUM, *l. c.*, S. 353.

den Holdup bedeutend, und auch geringere Viskosität von Flüssigkeit und Dampf setzen ihn herab⁸.

IV. Vergleich von absatzweisem mit stetigem Betrieb

In den letzten Jahrzehnten hat sich aus verschiedenen Gründen¹⁰ die Rektifikation immer mehr dem stetigen Betrieb zugewandt. Nachdem nun der Einfluß des Holdup in neuester Zeit besser und vollständiger erforscht wurde, gewinnt der absatzweise Betrieb wieder erhöhte Bedeutung.

Die stetige Rektifikation wird immer dort vorzuziehen sein, wo große Mengen von Vielstoffgemischen mit annähernd konstanter Zusammensetzung in Erzeugnisse zerlegt werden sollen, die eine gleichbleibende Reinheit haben. Beispiele sind die Treibstoffindustrie und die Erzeugung wasserfreien Äthanol. Durch die Fortschritte der Naturstoffchemie in den letzten Jahren wächst der Bedarf an Stoffen, die nur in halbtechnischen Rektifizieranlagen gereinigt werden. Meist sind es Dreistoffgemische, die zu trennen sind, nämlich Lösungsmittel, erzeugter Stoff und Rückstand.

Die Trenngüten, die in absatzweisen und stetigen Anlagen bei vergleichswisen Bedingungen erreicht werden, sind nahezu gleich, wenn der Holdup zu vernachlässigen ist. Im absatzweisen Betrieb steigt die Trennschärfe aber stark an, wenn Holdup-Werte von etwa 5...30 Mol-% des Einsatzes und Rücklaufverhältnisse von etwa 0,5...10 vorliegen, also im technisch interessanten Bereich. Bei der stetigen Rektifikation hat der Holdup keinen Einfluß auf die Erzeugniskonzentration, wenn Zulaufmenge und -konzentration gleich bleiben. Der absatzweise Betrieb ist also im Hinblick auf die Trennschärfe in der Regel überlegen.

Am Ende einer stetigen Rektifikation liegt der Holdup gleichsam als eine Zwischenfraktion vor, die die Ausbeute verringert hat. Je mehr Stoffe die Zulaufmischung enthält, um so mehr Säulen sind zur Trennung nötig und um so mehr Stoff geht den Erzeugnissen verloren (bei gleicher Zulaufmenge). Wird der Holdup am Ende der Rektifikation den Kopf- oder Sumpfprodukten zugeschlagen, so wird deren Reinheit beeinträchtigt. Kann der Holdup der stetigen Rektifikation am Schluß verworfen werden, so ist auch in diesem Fall die absatzweise Rektifikation überlegen. Verwirft man nämlich bei dieser eine gleiche Menge an Zwischenfraktion, so sind Erzeugnis und Blaseninhalt viel reiner als bei stetigem Betrieb, denn der Holdup, der in die Blase zurückläuft, enthält am Ende nur noch das Schwerersiedende.

Abschließend ist zu sagen, daß ein geplanter Übergang von absatzweisem auf stetigen Betrieb sorgfältig überlegt werden sollte. Es ist heute möglich, die Trennverhältnisse bei der absatzweisen Rektifikation unter Berücksichtigung des Holdup-Einflusses genau zu berechnen. Damit liegen exakte Unterlagen für Vergleiche mit dem stetigen Betrieb vor, wobei das absatzweise Verfahren sehr oft erhebliche Vorteile bietet.

¹⁰ E. KIRSCHBAUM, *l. c.*, S. 159.

Über die Vorgänge bei der Initiierung flüssiger Sprengstoffe

Von M. ZIPPERMAYR *

Ein schwerer Unglücksfall beim Hantieren mit einer Lösung von Dinitrobenzol in Salpetersäure (im folgenden mit Dnbz-S-Lösung bezeichnet) bot den Anlaß zu einer größeren Zahl von Versuchen, die bei der AG Dynamit Nobel, Werk St. Lambrecht (Steiermark), durchgeführt worden waren und über deren Ergebnis bereits früher berichtet wurde¹. Bei dieser Lösung handelt es sich um eines jener explosiblen Gemenge von Nitrokohlenwasserstoffen mit Salpetersäure, welche vor etwa achtzig Jahren SPRENGEL und HELLHOFF in Vorschlag gebracht hatten. Die hohe Detonationsenergie dieser Sprengflüssigkeiten, ihre leicht zu beschaffenden Bestandteile wie auch die einfache Herstellungsweise bieten immer wieder einen Anreiz, sie für industrielle bzw. militärische Verwendung brauchbar zu machen. Leider steht den günstigen fabrikatorischen Voraussetzungen und den guten sprengtechnischen Eigenschaften eine recht unangenehme Eigentümlichkeit gegenüber, wie sie fast allen flüssigen Sprengstoffen anhaftet. Sie können nämlich, trotzdem sie selbst rauhe Behandlung längere Zeit gelegentlich anstandslos vertragen haben, ganz unversehens eine unerklärlich hohe Stoßempfindlichkeit zeigen und dabei zur Ursache schwerer Unglücksfälle werden. Dieser Umstand war es auch, welcher den Sprengflüssigkeiten den Ruf einer gefährlichen Unzuverlässigkeit eintrug.

Es war Aufgabe der eingangs erwähnten Untersuchungen, die äußeren Bedingungen dieses merkwürdigen Verhaltens zu erforschen, um damit etwas über die Art jenes Vorganges zu erfahren, welcher bei der Initiierung eines flüssigen Sprengstoffes von dominierendem Einflusse ist. Sofern dies gelungen ist, so scheint es nicht ausgeschlossen, auch zu allgemeiner gültigen Schlußfolgerungen über die Natur des molekularen Geschehens bei der Einleitung solcher und ähnlicher Reaktionen gelangen zu können.

Der folgende Bericht gibt einen gedrängten, aber möglichst instruktiv gehaltenen Überblick über die wichtigsten Versuche und die zu ziehenden Folgerungen, doch gerade nur so weit, als dies zum Klarlegen der Zusammenhänge erforderlich ist.

I. Initiierung durch Gasbläschen

Wohl die umfassendsten Untersuchungen über das Verhalten von flüssigen Sprengstoffen gegenüber verschiedenartigen Beanspruchungen sind jene von F. P. BOWDEN und seinen Mitarbeitern^{2,3,4}.

* Dr.-Ing. MARIO ZIPPERMAYR, Kremsmünster (Oberösterreich).

¹ M. ZIPPERMAYR, *Explosivstoffe* 3 (1955) Heft 3/4.

² F. P. BOWDEN, M. F. R. MULCAHY, R. G. VINES und A. D. YOFFE, The Detonation of Liquid Explosives by Gentle Impact. The Effect of Minute Gas Spaces, *Proc. Roy. Soc. A 188* (1947) 291, 311.

Als bedeutendstes Ergebnis dieser Untersuchungen kann der Nachweis gelten, daß bei Anwesenheit kleiner Gasblasen die Stoßempfindlichkeit der flüssigen Sprengstoffe sich ganz außerordentlich erhöht. Zur Erklärung dieses Phänomens wird die Vermutung ausgesprochen, daß die durch den Stoß verursachte schlagartige Kompression dieser Bläschen angenähert adiabatisch vor sich geht und die damit verbundene Temperatursteigerung dann zur Initiierung führt.

Gegen die Annahme eines solchen thermischen Vorganges sprechen die relativ sehr geringe Wärmemenge, welche bei der Kompression einer kleinen Gasblase entsteht, der große Wärmeverlust, den kleine von Flüssigkeit umgebene Blasen aufweisen, und andererseits der relativ große Wärmeverbrauch, welcher nötig ist, um die an das Gasbläschen angrenzende Sprengflüssigkeit auf Zündtemperatur zu erhitzen und den Zerfall einzuleiten. Die ersten Versuche beschäftigten sich daher mit der Frage, ob derangedeutete thermische Vorgang überhaupt imstande ist, die Detonation einer Sprengflüssigkeit herbeizuführen.

Um einen Einblick in die Größe der Kompressionsarbeit zu erhalten, die nötig ist, um in verschiedenen großen Gasbläschen eine bestimmte Temperatur zu erzielen, wurden in Abänderung der BOWDENSchen Versuchsbedingungen nicht inerte Gasbläschen in Sprengflüssigkeit, sondern Knallgasbläschen verschiedener Größe in Wasser Stoßkompressionen zunehmender Stärke unterworfen, bis Zündung eintrat. Wie erwartet, zeigte sich ein starkes Anwachsen der zur Zündung nötigen Kompressionsenergie mit abnehmendem Bläschendurchmesser, wohl in erster Linie als Folge der damit stark zunehmenden Wärmeverluste. Sehr kleine Bläschen sind überhaupt nicht zur Entzündung zu bringen. Dies stellte schon E. BIESALSKY⁵ an knallgasgefüllten Schäumen fest, die sich nicht einmal mit dem Bunsenbrenner entflammen ließen.

Demgegenüber sind nach den Feststellungen von F. P. BOWDEN Bläschen bis herab zu 0,1 mm Durchmesser noch imstande, initiierend zu wirken, wobei die zur Initiierung nötigen Stoßenergien als ungewöhnlich gering gefunden wurden. Schon diese Umstände ließen die thermische Natur des Initiierungsvorganges als unwahrscheinlich erscheinen.

Diese Schlußfolgerung wurde durch weitere Versuche bestätigt, bei denen in Glasröhrchen eingeschmolzene handelsübliche Sprengflüssigkeiten erhitzt wurden und die deutlich

³ F. P. BOWDEN, M. A. STONE und G. K. TUDOR, Hot Spots on Rubbing Surfaces and the Detonation of Explosives by Friction, *Proc. Roy. Soc. A 188* (1947) 329.

⁴ Zusammenfassung: F. P. BOWDEN und A. D. YOFFE, *The Initiation and Growth of Explosions in Liquids and Solids*, Cambridge Monographs on Physics (1952).

⁵ *Z. angew. Chem.* 41 (1928) 853.

sichtbar erkennen ließen, daß die flüssigen Sprengstoffe mitunter recht erhebliche Veränderungen erleiden, bis der explosive Zerfall eintritt. Die dabei gefundenen Zündtemperaturen lagen zwischen 160 und 330°C; sie ließen sich durch Variation des über der Sprengflüssigkeit herrschenden Druckes in begrenztem Ausmaße verändern, und zwar hatte steigender Druck ein Absinken der Zündtemperatur zur Folge.

Den gewichtigsten Grund für die Ausschließung eines thermischen Vorganges als Ursache des BOWDENschen Gasbläscheneffektes lieferte aber der folgende Versuch, bei welchem nach dem Thermitverfahren hergestelltes flüssiges Eisen in ein mit Dnbz-S-Lösung gefülltes Gefäß tropfte. Trotz der unmittelbaren, lokal eng begrenzten Einwirkung eines weit über die Zündtemperatur erhitzten Wärmeträgers erfolgte keine Detonation.

Die Vorstellungen der kinetischen Molekulartheorie legen nun den Gedanken nahe, daß ein geeigneter mechanischer Vorgang sich u. U. als wirkungsvoller erweisen könnte, als dies rein thermische Vorgänge vermögen. Das bei den in Glasröhrchen eingeschlossenen Sprengflüssigkeiten festgestellte Sinken der Zündtemperatur mit steigendem Innendruck deutet gemäß diesen Vorstellungen auf den Einfluß sich häufender molekularer Stoßvorgänge hin, und zwar im Sinne eines die Initiierung begünstigenden Umstandes. Zur Einleitung der Reaktion kommt es jedoch nur dann, wenn eine hinreichende Zahl von Stößen mit einer durch die Natur der Reaktion bedingten, genügend hohen kinetischen Energie ausgeübt wird.

In diesem Zusammenhange den Temperaturbegriff einzuführen, ist genau genommen nicht möglich, weil mit Rücksicht auf das Fehlen eines Ausgleiches innerhalb der nach Größe und Art verschiedenen molekularen Energien die grundlegende Voraussetzung für eine definierte und experimentell erfaßbare Temperatur fehlt.

Bei der Suche nach einem passenden und gut reproduzierbaren Verfahren zur Ausübung abstimmbarer mechanischer Impulse erwies sich der von W. BAUER⁶ (Das Widerstandsgesetz schnell bewegter Kugeln in Wasser) und C. RAMSAUER⁷ (Die Bewegungserscheinungen des Wassers beim Durchgang schnell bewegter Kugeln) sehr eingehend untersuchte Schuß von Stahlkugeln durch Wasser den gestellten Anforderungen als durchaus entsprechend.

Wie Abb. 1 zeigt, entsteht beim Eindringen einer rasch bewegten Stahlkugel in eine Flüssigkeit hinter der Kugel ein konischer Hohlraum. Infolge der Massenträgheit bleibt um Kugel und Hohlraum herum der Zusammenhang der Flüssigkeit fürs erste gewahrt. Erst in der weiteren Folge bewirken die der Flüssigkeit erteilten Beschleunigungen ein Zerreißen und Zersprühen der ausgehöhlten Flüssigkeitsmasse. Vor der Kugel, in ihrem Staubereich, baut sich ein Kraftfeld mit definierter Druckverteilung auf, welches die Kugel mit Eigenge-

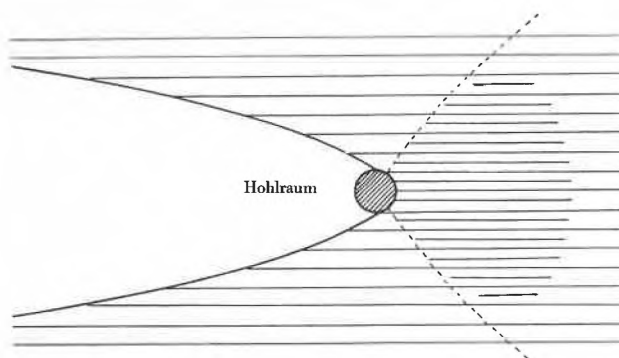


Abb. 1

schwindigkeit vor sich herschiebt. In Abb. 1 ist dieses Feld durch eine punktierte Linie und dichtere Schraffur angedeutet. Der höchste Druck herrscht knapp vor der Kugel in ihrem Staupunkte; von da sinkt in Schußrichtung der Druck mit zunehmendem Abstände von der Kugel.

Die bei den Versuchen angewendeten Kugelgeschwindigkeiten lagen zwischen 300 und 1100 m/s, was maximale Staudrucke zwischen 650 und 10 000 kg/cm² ergibt. Da der Kugelaufschlag auf eine Flüssigkeit – abgesehen von Sonderfällen – ein im allgemeinen stark gedämpfter Vorgang ist, so stellen sich die Drucke im Staubereich ohne Druckschwankungen auf den Endwert ein. Der Druckanstieg beim Aufschlag der Kugel erfolgt also aperiodisch gedämpft. Auf ihrem Wege durch die Flüssigkeit strahlt die Kugel ununterbrochen energiereiche Schallwellen in die Flüssigkeit ab, welche wegen des hohen Schallgeschwindigkeitswertes in Flüssigkeiten (zwischen 1000 und 2000 m/s) im allgemeinen der Kugel vorausseilen. Der Geschwindigkeitsverlauf der Kugel beim Durchdringen einer Flüssigkeit läßt sich mittels der von W. BAUER⁸ aufgestellten Gesetzmäßigkeiten auch unter etwas abweichenden Bedingungen rechnerisch recht gut wiedergeben.

Zur Aufhellung des durch Gasbläschen ausgelösten Initiierungsmechanismus wurde der geschilderte ballistische Vorgang in folgender Weise angewandt.

Etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ l Dnbz-S-Lösung wie auch Nitroglycerin wurden in Säcke aus dünner Mipolamfolie gefüllt, 1 bis 2 cm hoch mit Paraffinöl überschichtet und mit Stahlkugeln von 4,4 mm Durchmesser beschossen, in deren Oberfläche gleichmäßig verteilt viele Vertiefungen eingearbeitet waren (siehe Abb. 2).

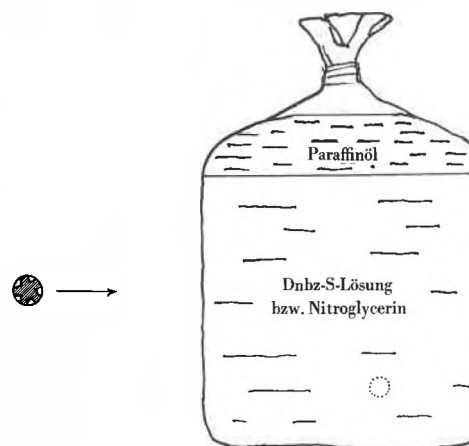


Abb. 2

⁶ Ann. Physik 80 (1926) 232.

⁷ Ann. Physik 84 (1927) 697.

⁸ Ann. Physik 80 (1926) 232.

Beim Aufschlag auf die Flüssigkeit wird die Luft in den von Flüssigkeit bedeckten Vertiefungen der Stahlkugel innerhalb von 1 bis 10 μsec auf sehr hohe Drucke verdichtet. Trotzdem ergaben weder die gekörnten noch glatte Kugeln eine Initiierung.

Daraus muß gefolgert werden, daß unter den gegebenen Verhältnissen weder die entstehende Reibungswärme, noch die von der Kugel abgestrahlten energiereichen Schallwellen, noch etwaige sonstige Begleiterscheinungen eine Detonation auszulösen vermögen. Aber auch der im Staupunkt der Kugel zweifellos enorme und schlagartig einsetzende Druckanstieg, welchem Sprengflüssigkeit und Gasbläschen ausgesetzt sind, ist dazu nicht imstande. Eine im Zusammenhang mit einem anschließenden Drucksturz eventuell sich einstellende Wirkung kann sich nicht geltend machen, weil der flüssigkeitsbedingt hohe Staudruck erst beim Austritt der Kugel aus der Sprengflüssigkeit ziemlich rasch auf den viel niedrigeren Staudruck in Luft fällt. Außerhalb der Sprengflüssigkeit besteht jedoch keine Möglichkeit mehr, irgendwelche Impulse von der Kugel auf die Sprengflüssigkeit zu übertragen. Fixiert man aber seitlich der vorgesehenen Schußrichtung, etwa an der durch den punktierten Kreis in Abb. 2 angedeuteten Stelle, eine Gasblase innerhalb der Sprengflüssigkeit, so erfolgt in den meisten Fällen Initiierung, sicherlich deswegen, weil die in den Staubereich der Kugel gelangende und dabei komprimierte Luftblase nach dem Passieren der Kugel innerhalb des noch kompakten Teiles der Sprengflüssigkeitsmasse expandieren kann. Die gefundenen Ergebnisse führen zum zwingenden Schlusse, daß der Initiierungsvorgang sich nicht im Verlaufe der Kompressionsphase abspielt, sondern frühestens zu Beginn der Expansionsphase einsetzen kann, wahrscheinlich in dem Moment, in welchem geeignete Bedingungen für die Anregung einer die Reaktion auslösenden Schwingung oder Erschütterung herrschen.

Dies fügt sich auch folgerichtig der Tatsache ein, daß nur bei Vorliegen eines stark bzw. aperiodisch gedämpften Druckanstieges die Initiierung ausbleibt, weil im Falle eines ungedämpften oder nur schwach gedämpften Druckverlaufes sich am Ende Druckschwankungen einstellen, welche, nach dem Bisherigen zu schließen, bei hinlänglicher Stärke Initiierung zur Folge haben müssen.



Abb. 3

Weitere Klärung über die Natur des Gasbläschenmechanismus brachte eine Reihe von Versuchen, bei welchen, wie dies Abb. 3 zeigt, mit Dnbz-S-Lösung gefüllte Eisenrohre (die beiden Rohröffnungen waren durch aufgeklebte Mipolamfolien verschlossen) mit Stahlkugeln längs durchschossen wurden.

Die Einführung eines Eisenrohres als starre seitliche Begrenzung der Sprengflüssigkeit ermöglicht ein einfaches Fixieren der Gasblase, außerdem erhält man mit einer verhältnismäßig kleinen Menge Sprengflüssigkeit angenähert die Verhältnisse einer in seitlicher Richtung unendlich ausgedehnten Flüssigkeitsschicht. Eventuell störende Reflexionseffekte an der Rohrwand lassen sich durch Überziehen der Rohrwand mit dämpfendem Material weitgehend eliminieren.

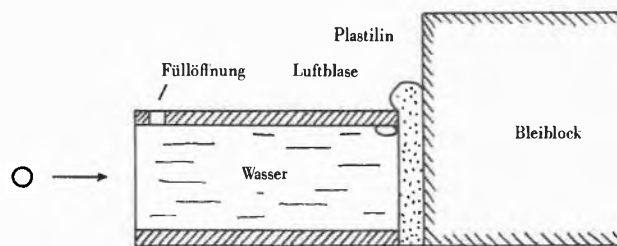


Abb. 4

Gasblasen im Innern oder im Bereiche des Ausschußendes des Rohres führen regelmäßig Detonation herbei; nicht aber eine am Einschußende fixierte Blase, denn diese wird weggeschleudert, bevor sie in den komprimierenden Staubereich der ins Rohr eindringenden Kugel gelangt. Um bleibende Spuren des in der Nähe der Gasblase sich abspielenden Initiierungsvorganges zu erhalten, wurde in die diesmal mit Wasser beschickte Versuchsanordnung neben die Gasblase eine Plastilinscheibe eingesetzt (siehe Abb. 4). Der in Abb. 5 abgebildete Schnitt durch die Plastilinscheibe nach ihrem Beschusse zeigt in der Mitte den Schußkanal als Folge des Kugelschusses und oben, genau an der Stelle, wo sich die Gasblase befand, einen etwa halbkugelförmigen Krater. Dieser verdankt seine Entstehung folgendem Geschehen.

Der durch das Eindringen der Stahlkugel in das wassergefüllte Rohr erzeugte sehr hohe Staudruck komprimiert die Gasblase und beschleunigt dabei die Flüssigkeitsmasse, welche die



Abb. 5

Gasblase umgibt, so stark, daß es auf Grund eines Vorganges – ähnlich jenem beim hydraulischen Widder – zu zweifellos ungewöhnlich hohen Drucksteigerungen innerhalb der zusammengepreßten Gasblase kommt. Nach den Erfahrungen von F. P. BOWDEN findet dabei kein restloses Zusammenfallen der Blase statt, sondern es bleibt stets ein kleiner Hohlraum noch erhalten. Der im Verlauf der nun folgenden Expansion gebildete Krater im Plastilin beweist, daß von einem zentralen Punkte aus, der etwa am Ort des Mittelpunktes der Gasblase anzunehmen ist, radial nach allen Richtungen gerichtete, relativ große Kräfte wirksam waren, in ihrem Effekte analog dem einer explodierenden hochverdichteten Blase. Die Größe des gebildeten Kraterhohlraumes ist, verglichen mit den Dimensionen des Schußkanales, sehr bedeutend, ein deutliches Zeichen für die Größe der wirksam gewesenen Energie.

Aus diesem Ergebnis resultiert, daß der durch Gasbläschen bedingte Initiierungseffekt mit dem Auftreten einer hohen lokalen Druckspitze und anschließendem steilem Druckfall verknüpft ist; eindeutige Vorbedingungen für die Anregung eines Schwingungs- oder Erschütterungsvorganges mit reaktionsauslösender Wirkung. Ob diese Wirkung sich nur auf die allernächste Umgebung beschränkt oder in größerer Entfernung noch

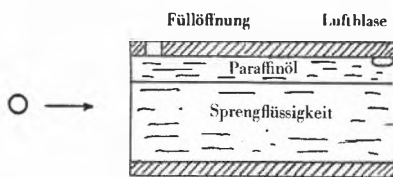


Abb. 6

auftritt, wurde auf einfache Weise durch Überschichten der Sprengflüssigkeit mit Paraffinöl eruiert (Abb. 6). Dabei zeigte sich, daß unter den gegebenen Bedingungen erst ein Paraffinölzwischenraum von rund 1 cm Dicke zwischen Blase und Oberfläche der Sprengflüssigkeit eine Detonation mit Sicherheit verhindert. Dies kann als weiterer Beweis für die rein mechanische Natur des Initiierungsvorganges gewertet werden, denn um die Sprengflüssigkeit vor der Einwirkung einer gefährlichen lokalen Temperaturerhöhung zu schützen, dazu würde eine wesentlich dünnere Schicht genügt haben.

II. Aufschlag-Initiierung

Die Bedeutung der Druckschwankung für das Einsetzen des Initiierungsmechanismus zeigt folgender Versuch:

Schießt man längs eines mit gasblasenfreiem Nitroglycerin gefüllten Eisenrohres hindurch (Abb. 7a), so er-

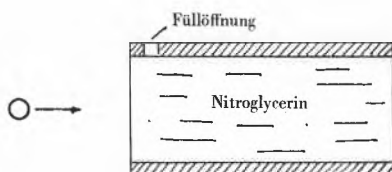


Abb. 7a

folgt in jedem Falle Initiierung. Sie bleibt aber aus, wenn man ein mit stark dämpfendem Material (teigiger, wozu auch mit Hohlräumen durchsetzter Belag) ausgeklei-

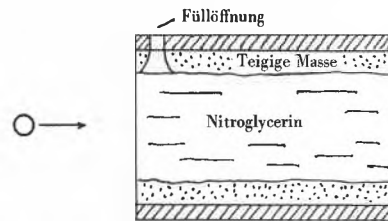


Abb. 7b

detes Rohr verwendet (Abb. 7b). Die von der Stahlkugel ausgehenden Schallwellenzüge werden im ersten Falle von den eisernen Rohrwandungen reflektiert und erzeugen vor der Kugel ein Feld mit örtlich verschieden hohen Verdichtungen, welche ein Schwanken der im Staubereich herrschenden Drucke bewirken. Bei dem empfindlichen Nitroglycerin genügen diese Druckschwankungen, um die Detonation herbeizuführen. Bei der weniger empfindlichen Dnbz-S-Lösung ist dies nicht der Fall, wohl aber kommt es dazu, wenn die Kugel innerhalb der von

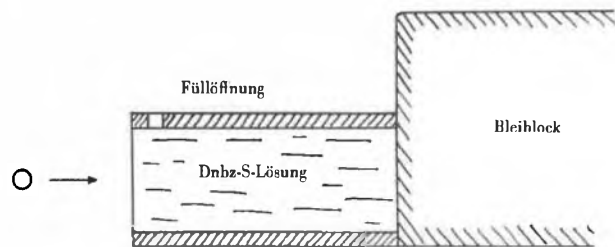


Abb. 8

einem Eisenrohr umschlossenen Dnbz-S-Lösung mit einer Geschwindigkeit von mindestens 250 bis 300 m/s innerhalb eines ausreichend langen Rohres auf eine feste Wand aufschlägt (Abb. 8).

Bei zu kurzen Rohren kann durch Verengen der Einschußöffnung (z. B. mittels eines aufgeschweißten Eisenringes), die Initiierungsfähigkeit der Anordnung wiederhergestellt werden. Da diese Maßnahme das Entstehen eines höheren Staudruckes beim Eindringen der Kugel in das Rohr bewirkt, so ist zu folgern, daß der mit dem Kugelaufschlag verknüpfte Initiierungsvorgang nur dann bis zum explosiven Zerfall führt, wenn im Moment des Aufschlages in der Umgebung der Aufschlagstelle ein hinreichend hoher Druck herrscht, denn erst die Erfüllung dieser Druckbedingung gewährleistet das Wirksamwerden eines zur Initiierung an sich befähigten Impulses.

Natürlich können auch durch Erhöhen der Kugelgeschwindigkeit die erforderlichen Druckverhältnisse am Ort des Aufschlages geschaffen werden, so daß sich also hier der Einfluß des Druckes in analoger Weise manifestiert, wie es bei der Zündung durch Erhitzen von in Glaskapillaren eingeschmolzenen Sprengflüssigkeiten der Fall war, wo steigender Druck ein Absinken der Zündtemperatur bewirkte. In beiden Fällen sind dem Aus-

maß des Druckeinflusses Grenzen gesetzt, denn es gibt eine untere Temperaturgrenze bzw. eine minimale Aufschlaggeschwindigkeit, unterhalb welcher auch durch eine sehr starke Erhöhung des Druckes eine Initiierung nicht mehr zu erzielen ist. Daß der mit dem Aufschlag verbundene Vorgang als ausschlaggebend für das Zustandekommen der Initiierung, der im Augenblick der Initiierung herrschende Druck aber lediglich als begünstigender Umstand zu werten ist, folgt aus der Tatsache, daß die Initiierung nicht eintritt, wenn zwischen Rohr und Rückwand ein Drahtnetz oder eine Plastilinscheibe eingeklemmt wird. Das Drahtnetz beeinträchtigt natürlich die Ausbildung des initiierenden Impulses, während im zweiten Falle der initiierende Vorgang in das nicht-explosible Plastilin verlegt wird, wobei die im Plastilin hinterlassenen Spuren recht deutlich Zeugnis über die Art des auslösenden Vorganges geben. Abb. 9 wie auch Abb. 5 zeigen einen Schnitt durch eine solche Plastilinscheibe, in deren Mitte der infolge abnehmender Kugelgeschwindigkeit sich verengende Schußkanal zu sehen ist. Er endet in einer auffällig erweiterten Ringnut, welche nichts anderes ist als der radial auseinandergeschleuderte Abdruck der Kugel kurz vor ihrem Aufschlage. Aus Gründen, die an anderer Stelle⁹ dargelegt sind, ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Expansion des Plastilins zur Ringnut noch vor dem Eindringen der Kugel in die Rückwand abgeschlossen ist, also mit großer Vehemenz erfolgt. Das ist aber nur möglich, wenn sich kurz vor dem Aufschlag eine sehr hohe lokale Druckspitze bildet, denn nur eine solche kann den Anstoß zu so rasanter Expansion geben.

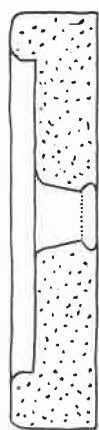


Abb. 9

⁹ M. ZIPPERMAYR, *Explosivstoffe* 3 (1955) 32-3.

III. Splitter-Initiierung

Eine nach den äußeren Umständen andersartige Initiierungsart ist beim Auftreffen von Splittern (z. B. von Sprengkapseln) auf die Oberfläche von Sprengflüssigkeiten zu beobachten. So lösen Sprengkapseln Nr. 8, etwa $\frac{1}{2}$ m oberhalb eines mit Dnbz-S-Lösung gefüllten Schälchens gezündet, regelmäßig Detonation aus.

Es beruht dies nur auf der Wirkung der Splitter, denn der reine Detonationsstoß eines nur 10 cm entfernten Initialsprengstoffes bewirkte lediglich ein Wegschleudern der Sprengflüssigkeit und ein Plattdrücken des Schälchens, welches auf einer massiven Eisenunterlage stand. Der hart aufprallende Verdichtungsstoß bleibt deswegen ohne Wirkung, weil die Sprengflüssigkeit die Möglichkeit hat, auszuweichen, und zwar unter Vorgängen, die mit hoher Dämpfung behaftet sind.

Anders als bei der Bläschen- und Aufschlag-Initiierung spielt sich im Falle der Splitter-Initiierung der auslösende Vorgang nicht im Inneren der Sprengflüssigkeit ab, sondern an ihrer Oberfläche. Es genügt nämlich schon eine dünne Übersichtung mit Paraffinöl, um das Eintreten einer Detonation zu verhindern.

Die Beschränkung des Initiierungsablaufes auf den Oberflächenbereich kennzeichnet diese Initiierungsart als einen Sonderfall, denn schon die ersten Beschussversuche auf die in Mipolamsäcke gefüllten Sprengflüssigkeiten hatten ja ergeben, daß größere Geschosse selbst bei sehr hohen Aufschlaggeschwindigkeiten weder Dnbz-S-Lösung noch Nitroglycerin zur Detonation bringen können, sofern diese Sprengflüssigkeiten frei von Gasblasen waren. Um die Bedingungen zu erforschen, unter denen Kleingeschosse initiierungsfähig sind, wurden u. a. Stahl- und Aluminiumkugeln von 1 mm Durchmesser mit Hilfe einer einfachen Vorrichtung und unter Verwendung von Initialsprengstoffen¹⁰ auf die freie Oberfläche einer Dnbz-S-Lösung geschossen. Diese relativ wenig empfindliche Sprengflüssigkeit eignet sich besser als eine sehr empfindliche, um die hohe spezifische Wirksamkeit eines Impulses als Folge optimaler Versuchsbedingungen anzuzeigen. Während nun die Stahlkugeln sich bei allen angewandten Geschwindigkeiten als wirkungslos erwiesen, brachten die Aluminiumkugeln bei Aufschlaggeschwindigkeiten ab etwa 500 bis 600 m/s die Dnbz-S-Lösung regelmäßig zur Detonation, obwohl sie wegen ihrer geringen Masse die relativ geringste Energie für die Initiierung verfügbar hatten.

Man kann die Energie, welche beim Eindringen in die Oberfläche der Sprengflüssigkeit an diese abgegeben wird, mit Hilfe der von BAUER abgeleiteten mathematischen Beziehungen be-

| Geschoßart | Aufschlaggeschwindigkeit in m/s | Geschwindigkeit nach dem Eindringen in die Oberfläche in m/s | Abgegebene Energie g cm | Ergebnis |
|--------------------|---------------------------------|--|-------------------------|------------|
| 4,4-mm-Stahlkugel | 1100 | 1000 | 370 000 | — |
| 4,4-mm-Stahlkugel | 600 | 540 | 120 000 | — |
| 1-mm-Stahlkugel | 600 | 390 | 4 800 | — |
| 1-mm-Al-Kugel | 500-600 | 140-170 | 1600-2 300 | Detonation |
| Feine Glassplitter | — | — | — | — |

rechnen¹⁰. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der Tabelle auf S. 60 zusammengestellt.

Der auffällig kleine Energiebetrag, welchen das Aluminiumkugelchen zur Reaktionseinleitung benötigt, beweist, daß das Initiierungsproblem weniger eine Frage der Energie als vorwiegend eine Frage der Begleitumstände ist. In seiner Arbeit über den die Initiierung begünstigenden Effekt kleiner Gasblasen schreibt F. P. BOWDEN¹¹:

«Nur bei Anwesenheit von Bläschen ist es möglich, Detonationen mittels Stoßenergien von nur 370 bis 7000 g cm auszulösen.»

Nun liegt die in der Tabelle angegebene detonationsauslösende Energie für das Aluminiumkugelchen ebenfalls innerhalb dieser Größenordnung. Es ist daher anzunehmen, daß die Wirksamkeit von Bläschen und Aluminiumkugelchen, trotz der äußeren Unterschiede, auf einem in beiden Fällen wesensgleichen Vorgang beruht; d. h. daß auch beim Aufschlag des Aluminiumkugelchens kurzzeitig eine hohe lokal eng begrenzte Druckspitze erzeugt wird, welche den initiierenden Schwingungs- bzw. Erschütterungsvorgang auslöst. Dies ist aber nur dann vorstellbar, wenn die kinetische Energie des Kugelchens und dessen Eindringwiderstand mit der Dichte und Zähigkeit, mit den elastischen und Oberflächeneigenschaften der Sprengflüssigkeit so aufeinander abgestimmt sind, daß der Aufschlag des Kugelchens oder des Splitters einer Sprengkapsel *als elastischer, nur wenig gedämpfter Stoßvorgang abläuft*, der dann als Ursprung einer Stoßwelle in der gestoßenen Sprengflüssigkeit notwendigerweise eine starke lokale Erschütterung hervorrufen muß. Welcher besonderen Art diese ist, läßt sich ohne entsprechende Messungen nicht mit Sicherheit sagen. Keinesfalls kann es sich um Schallwellen handeln, denn daß diese unwirksam sind, hat sich unter den Bedingungen der Beschußversuche als zusätzliches Ergebnis bereits herausgestellt (siehe auch BERGMANN¹²).

Wie bei den Stahlkugeln von 4,4 mm Durchmesser fanden sich auch bei den Stahlkugelchen von 1 mm Durchmesser die genannten Voraussetzungen für das Zustandekommen eines elastischen Stoßes deswegen nicht hinreichend erfüllt, weil Kleingeschoße von Kugel- oder Kugelform im Vergleich zu solchen von z. B. Splitterform strömungstechnisch gesehen einen relativ kleinen Formwiderstand haben; also beim Eindringen in die Sprengflüssigkeit dann zu wenig abgebremst werden, wenn die Massendichte des Kugelmateriales zu groß ist. Der Geschwindigkeitsverlust (Aufschlaggeschwindigkeit minus Geschwindigkeit nach dem Eindringen in die Oberfläche, siehe Tabelle) errechnet sich daher für das Stahlkugelchen nur halb so groß wie für das Aluminiumkugelchen. Kleingeschoße aus Material hoher Massendichte wirken aber dann initiierend, wenn ihre Gestalt einen hohen

Formwiderstand besitzt. So zündeten z. B. die sperrigen Splitter einer Sprengkapsel mit aus Silber gezogener Hülse noch auf Entfernung von über 2 m, wenn passende Silbersplitter die Oberfläche der Sprengflüssigkeit trafen. Unter gleichen Bedingungen tun dies Sprengkapseln mit Aluminiumhülsen nur auf Entfernungen von 60 bis 70 cm, in Einzelfällen bis zu 1 m Abstand.

Bei sehr feinen Splittern aus spezifisch leichtem Material ist wegen der hohen Dämpfung keine Wirkung zu erwarten. Das bewiesen z. B. feine Glassplitter, welche durch detonierendes Nitroglycerin aus unmittelbarer Nähe auf die Dnbz-S-Lösung aufgeschleudert wurden.

Das Vorhandensein des an so viele Voraussetzungen geknüpften elastischen Stoßvorganges an der Oberfläche einer Flüssigkeit läßt sich auf sehr einfache Weise sinnlich wahrnehmbar machen. Es genügt, abwechselnd mit einer dünnen Eisenstange bzw. mit einer schlanken Holzgerte auf eine Wasseroberfläche zu schlagen. Während die Eisenstange beim Aufschlag verhältnismäßig nur wenig gebremst in das Wasser eindringt, hat man bei der Gerte das Gefühl, daß diese von der Wasseroberfläche abprallt. Dieser einfache Vorgang bietet die Möglichkeit, die gesuchte Charakteristik des initiierenden Stoßes mit seiner im Wasser angeregten Stoßwelle oszillographisch aufzunehmen und mit jenen Charakteristiken zu vergleichen, wie sie beim Aufschlag einer Eisenstange erhalten bzw. durch das auffitzende haardünne Ende einer fein auslaufenden Gerte verursacht werden.

Es ist auch unschwer möglich, mittels geeignet modifizierter Vorrichtungen abstimmbare Aufschläge unter verschiedenen Bedingungen auf Spreng- oder auf sonstige reaktionsbereite Flüssigkeiten vorzunehmen, um festzustellen, unter welchen Umständen sich Initiierung oder überhaupt die Einleitung einer chemischen Reaktion herbeiführen läßt. Es konnten aber solche Untersuchungen wegen Fehlens der nötigen instrumentellen Voraussetzungen leider nicht durchgeführt werden.

Folgerungen

Vergegenwärtigt man sich die Ergebnisse der Versuche, so können etwa folgende Überlegungen zu Gesichtspunkten über die Vorgänge im molekularen Bereiche führen:

In einer von einer Vielzahl frei beweglicher und zusammenhangsloser Einzelmoleküle erfüllten Sprengflüssigkeit wäre das festgestellte widerspruchsvoll erscheinende Verhalten gegenüber den aufschlagenden Kugelgeschossen und Splittern nicht zu erwarten. Denn da ein Impuls thermischer Art als Ursache der Initiierung ausscheidet, so müßte eine Reaktionseinleitung in erster Linie als Folge einer durch den Aufschlag bewirkten direkten Molekülanregung angesehen werden. Wiederstehen aber die Moleküle den hohen Kompressionsbeanspruchungen des Stahlkugelaufschlages – was ja die Versuche bestätigen –, so besteht kein plausibler Grund, daß ein Einzelmolekül der sicher geringeren Beanspruchung eines mit dem Aufschlage in Zusammenhang stehenden Expansionsvorganges nicht gewachsen sein sollte. Man dürfte den wahren Verhältnissen vielleicht näherkommen, wenn

¹⁰ *Explosivstoffe* 3 (1955) 35–6.

¹¹ *Proc. Roy. Soc. A* 188 (1947) 291 ff. Tab. III.

¹² *Der Ultraschall* 1949, 612 ff.

man nicht einen direkten Angriff auf das Molekül, sondern eine Folge indirekter Wirkungen annimmt, wobei vorausgesetzt werde, daß die Moleküle der Sprengflüssigkeit durch gegenseitige Anziehungskräfte zu einem komplexen Gebilde zusammengekoppelt, innerhalb dieses Verbandes aber verschieblich sind. Ein solcher innerer Zusammenhang kann durch rein zusammenpressende Kräfte nicht gestört werden, eher ist es möglich, daß durch abrupt einsetzende Zug- oder auch Scherbeanspruchungen es stellenweise zu Rissen (Zerreißen) im Molekülverbande kommt, welche dann der Anlaß zu einer Reaktionseinleitung sein könnten. Die für diesen Vorgang nötigen sehr hohen Beschleunigungen, welche – wie der Splitter- und der Bowdensche Bläscheneffekt zeigen – nur kleinsten Flüssigkeitsmengen erteilt zu werden brauchen, haben eine kurzzeitig auftretende (gleichsam aufblitzende), lokal begrenzte Druckspitze mit anschließendem steilem Druckfall zur Voraussetzung; bei hinreichender Heftigkeit derartiger Kräfte kann der Trägheitswiderstand der erfaßten Molekülgruppen so bedeutend sein, daß er die Koppelungskräfte, anders ausgedrückt: die Zerreißenfestigkeit des flüssigen Sprengstoffes, übersteigt.

Die besondere Bedeutung der Expansionsphase für die Einleitung einer explosiven Zerfallsreaktion läßt sich auch aus den von MURAOUR und BASSET¹³ gemachten Feststellungen ableiten, nach denen Sprengstoffe, welche unter einem Drucke von 10000 at und darüber stehen, nicht mehr zur Explosion zu bringen sind. Dies offenbar deswegen, weil unter so hohen Drucken der die explosive Reaktion einleitende Expansionsvorgang das zu seinem Wirksamwerden erforderliche Ausmaß nicht mehr erreichen kann. Die Tatsache, daß hiezu 10000 at nötig sind, wie andere Feststellungen erlauben mit einer gewissen Berechtigung die zwischen benachbarten Molekülen herrschenden Koppelungskräfte abzuschätzen. Sie dürften zwischen ungefähr hundert und einigen tausend Atmosphären betragen.

Das Vorhandensein starker Koppelungskräfte im Inneren von Flüssigkeiten wurde bereits von DEBYE und seinen Mitarbeitern aus ihren Versuchen über die Streuung von monochromatischem Lichte an Flüssigkeiten gefolgert.

Arbeiten anderer Autoren

Ergänzend zu diesen Darlegungen sei noch kurz auf die Arbeiten anderer Autoren eingegangen, welche auf meine Untersuchungen Bezug nahmen.

In «The Ignition Mechanism of High Explosives» von C. H. JOHANSSON und HENRIK L. SELBERG¹⁴ sind Untersuchungen veröffentlicht, welche sich mit der Wärmeübertragung von durch Kompression erhitzter Luft auf glatte und rauhe Flächen, auf brennbare wie auch explosive Partikel und Dämpfe befassen.

Eine auf eine ebene Glasplatte aufgebrachte 0,4 μ dünne Silberschicht erwärmte sich z. B. auf 33°C, wenn die mittlere Temperatur des umgebenden Luftraumes auf 410°C gestiegen war. Daher blieb auch eine dünne, auf ebener Messingplatte glatt ausgebreitete Sprenggelatineschicht innerhalb des auf 400 bis 450°C erhitzten Luftraumes völlig unversehrt; sie verbrannte aber, wenn als Unterlage ein 0,01 mm dickes Glimmerblättchen verwendet wurde. Aus diesem und anderem Grunde halten die Autoren die Möglichkeit, daß kleine Gasblasen in Sprengflüssigkeit durch Wärmeabgabe zünden könnten, für nicht gegeben. Einen weiteren Beweis hierfür lieferten Versuche, bei welchen Proben von Gelatinedynamit und von Sprenggelatine innerhalb eines Stahlzylinders mittels eines 10 kg Fallgewichtes schlagartig einem Druck von 4000 bzw. 5000 at ausgesetzt wurden, ohne daß Explosion eintrat.

Diese Ergebnisse stimmen mit den bei meinen Versuchen gemachten Erfahrungen überein, und auch die folgenden bilden hiezu keinen Gegensatz.

Zündungen konnten immer dann im Kompressionsraume erhalten werden, wenn dieser entflammbare Dämpfe oder solche Partikel enthielt. Unter diesen Voraussetzungen genügten schon relativ geringe Verdichtungen, um Zündung und damit weitere Erhitzung des Gasinhaltes im Kompressionsraume herbeizuführen. In diesem Zusammenhange wird die Möglichkeit besprochen, daß bei dem BOWDENSCHEN Bläscheneffekt verschiedene Dämpfe oder abgeschleuderte Tröpfchen oder Teilchen eine Rolle spielen könnten. In bestimmt gelagerten Fällen wird dies sicher zutreffen; es spricht auch F. P. BOWDEN in seinem mit A. D. YOFFE verfaßten Buche von «explosion initiated in the vapour phase»¹⁵. Man stößt aber auf Schwierigkeiten, wenn man versuchen wollte, damit die initiiierende Fernwirkung einer stoßkomprimierten Gasblase durch eine relativ dicke Paraffinölschicht hindurch zu erklären.

Eine interessante theoretische Betrachtung stellt HENRIK E. SELBERG in seiner Arbeit «Initiation of Nitroglycerine by Shock Waves» an¹⁶.

Ausgehend von den bekannten Vorstellungen über die Vorgänge in der Detonationswelle wird mit Hilfe der Grundgleichung der chemischen Kinetik und mit den nur angenähert bestimmbar Zustandsgrößen des hochverdichteten Nitroglycerins versucht, jene Teilchengeschwindigkeit zu ermitteln, welche beim Nitroglycerin wahrscheinlich Initiierung nach sich ziehen müßte. Der Verfasser gelangte dabei zu Werten gegen 1300 m/s.

Die Tatsache, daß bei 1130 m/s Geschwindigkeit der aufschlagenden Stahlkugel noch keine Initiierung erfolgte, schließt keineswegs aus, daß Geschosse mit höheren Geschwindigkeiten (etwa von der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit, wie sie der betreffenden Sprengflüssigkeit zukommt) initiiierend wirken können. Dieser Umstand läßt Versuche mit höheren Geschossgeschwindigkeiten als sehr wünschenswert erscheinen. Es könnten damit auch Aufschlüsse über die Größe der Geschwindigkeitskonstante bzw. über die interessierenden Zustandsgrößen möglicherweise gewonnen werden;

¹⁵ *The Initiation and Growth of Explosions in Liquids and Solids*, Cambridge Monographs of Physics (1952) S. 49.

¹⁶ *Appl. Sci. Res. A. 5* (1955) 450.

¹³ *C. R. Acad. Sci.* 208 (1939) 809.

¹⁴ *Appl. Sci. Res. A. 5* (1955) 439.

zumindes aber wäre damit eine Kontrolle der bisherigen Erfahrungen ermöglicht.

Unter dem Titel «Über das Verhalten flüssiger Explosivstoffe gegen mechanische und thermische Beanspruchungen» stellt Dr. A. SCHMIDT, Freiburg im Breisgau, kritische Betrachtungen über meine Publikation an¹⁷. Da der Autor infolge ungenügenden Studiums der einschlägigen Literatur meine Ausführungen unrichtig interpretiert und überdies meine Schlussfolgerungen unzutreffend wiedergibt, erübrigt es sich, auf Einzelheiten einzugehen.

Zusammenfassung

Bei der Initiierung flüssiger Sprengstoffe sind Stoßvorgänge von ausschlaggebender Bedeutung. Die Versuche zeigten aber, daß nur Stöße elastischer Art Zerfallsreaktionen einzuleiten vermögen, wobei unter optimalen Bedingungen hiezu schon minimale Stoßenergien genügen. Der Druck, unter welchem die Sprengflüssigkeit im Augenblick der Initiierung steht, begünstigt in begrenztem Umfange den Eintritt der Detonation. Erfolgt der Stoß unter stark dämpfenden Umständen, also unelastisch, so bleiben selbst große Stoßenergien wirkungslos, weil in der unelastisch gestoßenen Sprengflüssigkeit initiierende Erschütterungen nicht entstehen können.

Die «thermische Initiierung» kann im Hinblick auf diese Ergebnisse als ein mit hoher Dämpfung behafteter Anregungs-

¹⁷ *Explosivstoffe* 5 (1957) Heft 9.

vorgang angesehen werden. Es führt ja auch ein einmal gesetzter Temperatursprung stets zu einem Ausgleich mit der Umgebung, nicht aber zu einer periodischen Wechselwirkung in Form von Temperaturschwingungen. Eine solche Betrachtungsweise läßt auch die Tatsache verständlich erscheinen, daß die mit mechanischen Mitteln bewerkstelligten Molekülanregung viel wirkungsvoller ist als die thermische.

Das scheinbar so unterschiedliche und widerspruchsvolle Verhalten der flüssigen Sprengstoffe gegenüber den verschiedenen Beanspruchungen beruht zum größten Teile auf den nicht immer augenscheinlichen und vorauszusehenden Umständen, unter welchen ein erfolgter Stoß sich als elastisch erweisen kann.

Instruktive Demonstrationen für diese Folgerungen bilden die sichere Detonationsauslösung durch kleine stoßkomprimierte Gasbläschen bzw. durch ein winziges mit 500 bis 600 m/s aufgeschleudertes Aluminiumkugeln, während die mit Geschwindigkeiten bis zu 1100 m/s aufschlagende Stahlkugel wie auch das in die Dnbz-S-Lösung tropfende flüssige Eisen nicht zu zünden vermögen.

Den Versuchen ist zu entnehmen, daß die Initiierung durch elastischen Stoß nicht im Zuge der Kompressionsphase erfolgt, sondern erst während der Expansionsphase einsetzt.

Abschließend wurde versucht, eine befriedigende Vorstellung über das Wesen des die explosive Reaktion einleitenden Vorganges zu gewinnen.

KURZE MITTEILUNGEN

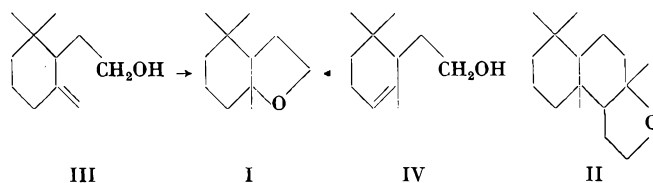
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über die flüchtigen Bestandteile des grauen Ambra*

4. Mitteilung

In der 3. Mitteilung¹ hat der eine von uns mit M. STOLL die Isolierung von γ -Cyclo-homo-geraniol aus den flüchtigen Bestandteilen des grauen Ambra sowie die Synthese dieses nach Ambra riechenden Alkohols aus α -Cyclo-homo-citral beschrieben.

In diesem Zusammenhang schien es uns von Interesse, die geruchlichen Eigenschaften der beiden noch unbekannt Oxyde der Konstitution I zu prüfen; diese stellen einerseits zyklische Isomere des γ -Cyclo-homo-geraniols dar, und andererseits sind sie strukturell den trizyklischen Oxyden der Konstitution II² analog, die einen ausgeprägten Geruch nach grauem Ambra aufweisen.



* Eingegangen am 13. Januar 1959.

¹ C. F. SEIDEL und M. STOLL, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1990. Vgl. auch die neu erschienene Arbeit von G. OHLOFF, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2017.

² M. STOLL und M. HINDER, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 1251. M. HINDER und M. STOLL, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 1308.

Die Zyklisation sowohl des γ - wie auch des α -Cyclo-homo-geraniols gelang leicht durch Behandlung dieser Alkohole mit Bortrifluorid-ätherat. Aus den erhaltenen Zyklisationsgemischen ließ sich das gesuchte Oxyd, nach Entfernung von unverändertem Alkohol III bzw. IV mit Borsäure-triäthylester, in reiner Form als eine bei etwa 80°/12 Torr siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O$, in 50prozentiger Ausbeute isolieren. Es wurde durch das Infrarotspektrum als Oxyd charakterisiert. Die Verbindung besitzt einen ambra-artigen Geruch, der stärker ist als der vom γ -Cyclo-homo-geraniol (Abb. 1).

Erwartungsgemäß erhält man aus α - sowie aus γ -Cyclo-homo-geraniol im wesentlichen das gleiche Zyklisierungsprodukt³. Die IR-Spektren der beiden Oxyde sind identisch; im Bereich von 1000 bis 1100 cm^{-1} treten zwei starke Banden bei 1050 und 1115 cm^{-1} sowie eine schwächere bei 1070 cm^{-1} auf⁴.

³ Die beiden Oxyde wurden gaschromatographisch auf ihre Reinheit geprüft. Das Produkt aus α -Cyclo-homo-geraniol enthielt etwa 2% einer Begleitsubstanz, die sich durch eine geringfügige, einseitige Verbreitung des Peaks bemerkbar machte. Das Oxyd aus γ -Cyclo-homo-geraniol enthielt ungefähr 10% dieser Beimengung, die möglicherweise aus dem stereoisomeren Oxyd besteht.

⁴ Tetrahydrofuran absorbiert bei 1076 cm^{-1} .

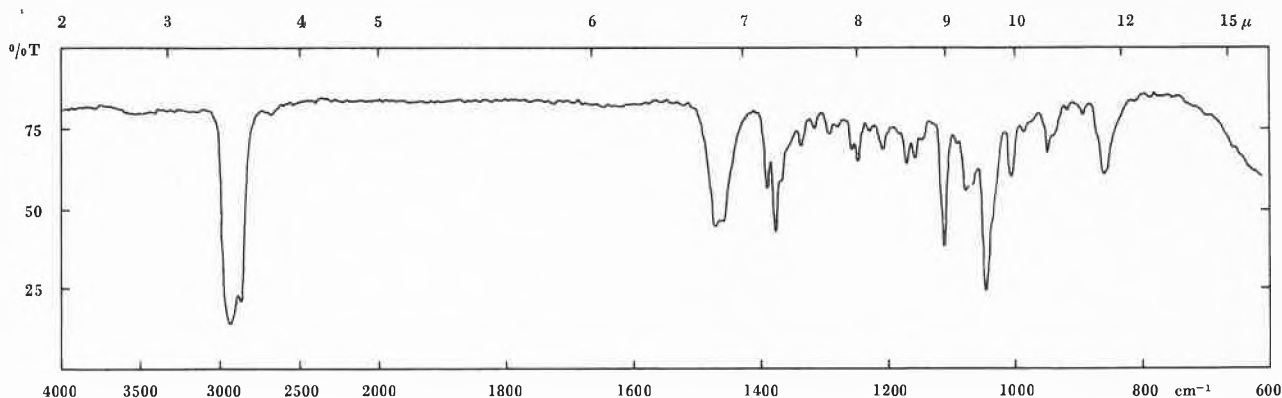


Abb. 1. IR-Spektrum von Oxyd I

Was die Konfiguration von I betrifft, so dürfte auf Grund der Entstehungsweise das Vorliegen der *cis*-Form wahrscheinlich sein.

Das als Ausgangsmaterial für die Herstellung von α - und γ -Cyclo-homo-geraniol dienende α -Cyclo-homo-citral wurde durch Beckmannsche Umlagerung von α -Jonon-oxim mit *p*-Acetamino-benzolsulfochlorid hergestellt⁵. Die Ausbeute betrug 56%, was gegenüber der früheren Arbeitsweise⁶ eine bedeutende Verbesserung darstellt.

Wir danken der Firma Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Successeurs, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Zyklisation von α -Cyclo-homo-geraniol. 0,63 g α -Cyclo-homo-geraniol wurden in 1 cm³ absolutem Benzol gelöst und mit 0,63 g Bortrifluorid-ätherat versetzt. Beim Vermischen trat schwache Selbsterwärmung ein. Man kühlte auf Zimmertemperatur ab und ließ 45 Stunden verschlossen stehen. Hierauf nahm man das Reaktionsprodukt in Äther auf, wusch mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und verdampfte den Äther. Bei der Destillation siedeten 0,37 g bei 81 bis 85°/12 Torr und 0,25 g bei 85 bis 113°/12 Torr. Nach Boratisieren der bei 81 bis 85°/12 Torr siedenden Anteile und Redestillation erhielt man 0,31 g Oxyd vom Sdp. 79 bis 80°/11 Torr.

$d_4^{20} = 0,9409$; $n_D^{20} = 1,4703$; M_D ber. für C₁₁H₂₀O 50,03, gef. 49,92.

| | | |
|-----------------------------------|--------------|-----------|
| C ₁₁ H ₂₀ O | Ber. C 78,51 | H 11,98 % |
| | Gef. C 78,65 | H 11,91 % |

Zyklisation von γ -Cyclo-homo-geraniol. 0,7 g γ -Cyclo-homo-geraniol, 1 cm³ abs. Benzol und 0,77 g Bortrifluorid-ätherat wurden in der bei α -Cyclo-homo-geraniol beschriebenen Weise zyklisiert. Nach Aufarbeiten und Boratisieren des Reaktionsproduktes wurden 0,36 g Oxyd vom Sdp. 82 bis 83°/12 Torr erhalten.

⁵ G. ROSENKRANZ, O. MANCERA, F. SONDEIMER und C. DJERASSI, *J. Org. Chem.* 21 (1956) 520.

⁶ J. L. KNUNJANTS und B. P. FABRICHNYI, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* 85 (1952) 793; *Chem. Abstr.* 47 (1953) 9945.

$d_4^{20} = 0,9408$; $n_D^{20} = 1,4702$; M_D gef. 49,92

| | | |
|-----------------------------------|--------------|-----------|
| C ₁₁ H ₂₀ O | Ber. C 78,51 | H 11,98 % |
| | Gef. C 78,35 | H 12,08 % |

Beckmann-Umlagerung von α -Jonon-oxim. α -Cyclo-homo-citral. Eine Lösung von 49 g α -Jonon-oxim in 250 cm³ wasserfreiem Pyridin wurde auf 0° abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 115 g *p*-Acetamino-benzolsulfochlorid in 250 cm³ Pyridin versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Lösung unter Rühren zwei Stunden bei 10° und weitere zwei Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Hierauf goß man auf Eiswasser und führte das Pyridin unter Kühlung mit konz. HCl ins Hydrochlorid über, wobei sich ein braunes, dickflüssiges Öl abschied. Dieses wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, ein gelbliches dickflüssiges Öl, wurde mit 500 cm³ 10 Gew.-% H₂SO₄ einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Wasserdampfdestillat wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Bicarbonatlösung geschüttelt, neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Als Rückstand verblieben 28,4 g eines nach Campher riechenden, gelblichen Öles, das in einem Vigreux-Kolben bei 10 Torr destilliert wurde:

1. 90–91°, 1,56 g, $n_D^{18} = 1,4804$;
2. 91–92°, 18,32 g, $n_D^{18} = 1,4806$;
3. 92–95°, 4,56 g, $n_D^{18} = 1,4880$.

Ausbeute an α -Cyclo-homo-citral berechnet auf α -Jonon-oxim 56%.

Semicarbazon Smp. 167 bis 168° aus Alkohol. Der Schmelzpunkt mit dem in der 3. Mitteilung⁷ beschriebenen Semicarbazon vom Smp. 168 bis 169° zeigte keine Erniedrigung.

Zusammenfassung

Durch Zyklisation von α - und γ -Cyclo-homo-geraniol wurde ein nach Ambra riechendes Oxyd C₁₁H₂₀O hergestellt.

⁷ *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1991.

C. F. SEIDEL und A. STORNI

Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

2-(1-Pyrrolidinyl)-methyl-testosteron*

Im Zusammenhang mit orientierenden Untersuchungen über den Verlauf der Reduktion von Enaminen enolisierter β -Dicarbonylverbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid haben wir u. a. die Reduktion des Pyrrolidids I von 2-Hydroxymethylen-testosteron¹ untersucht.

Als Reaktionsprodukt der unter den unten angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführten Reduktion ließ sich in 47prozentiger Ausbeute eine kristalline Verbindung isolieren, welcher auf Grund der Elementaranalyse ($C_{24}H_{37}O_2N$) und der physikalischen Daten $\lambda_{\max} = 241 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,12$ in Feinsprit; $\bar{\nu}(\text{CO}_{\text{konj.}}) 1661 \text{ cm}^{-1}$ (s), $\bar{\nu}(C = C_{\text{konj.}}) 1625 \text{ cm}^{-1}$ (s) in CHCl_3 ; $pK^* = 8,18^2$

die Konstitution II³ zuzuschreiben ist. Ein derartiger Reaktionsverlauf scheint unseres Wissens bei konjugier-

ten Enaminen dieses Typus bisher noch nicht beobachtet worden zu sein⁴.

Experimenteller Teil

2 g 2-Hydroxymethylen-testosteron I wurden in 100 cm³ Benzol gelöst und mit 1 g Pyrrolidin zwei Stunden im Wasserabscheider gekocht. Man gab erneut 1 g Pyrrolidin zu und kochte eine weitere Stunde. Das Benzol und das überschüssige Pyrrolidin wurden am Wasserstrahlvakuum abgesaugt. Das Rohprodukt (2,6 g, UV: $\lambda_{\max} 251 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,15$; 380 m μ , $\log \epsilon = 4,11$) wurde ohne weitere Reinigung wie folgt reduziert: Zu einer Suspension von 2 g Lithiumaluminiumhydrid in 150 cm³ Äther ließ man unter Rühren eine Lösung des obigen Rohproduktes in 100 cm³ Tetrahydrofuran langsam zutropfen. Man kochte drei Stunden am Rückfluß und zersetzte das mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlte Reaktionsgemisch mit gesättigter Seignettesalzlösung. Es wurde mit Äther/Methylenchlorid sorgfältig ausgezogen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei 30°C am Wasserstrahlvakuum entfernt. Das braune Öl kristallisierte beim Bespritzen mit Benzol zum großen Teil in langen Nadeln aus. Nach einmaligem Umlösen aus Benzol konnten 1238 mg (47%) eines Produktes vom Schmelzpunkt 190–192°C (Zers.) erhalten werden. Zur Analyse wurde eine Probe viermal aus Benzol umkristallisiert: Smp. 193–195°C (Zers.).

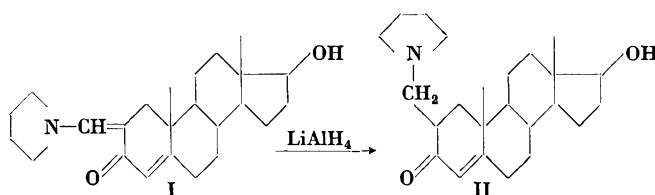
$[\alpha]_D^{20} = +40^\circ$ $c = 1,294$ in Chloroform
 $C_{24}H_{37}O_2N$ gef. C 77,48% H 10,00% N 3,86%
 ber. C 77,58% H 10,04% N 3,77%

UV- und IR-Spektrum vgl. oben.

Wir danken der Ciba Aktiengesellschaft in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

J. MEIER

Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich



* Eingegangen am 13. Januar 1959.

¹ F. L. WEISENBORN, D. C. REMY und T. L. JACOBS, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 552.

² W. SIMON, E. KOVÁTS, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1872.

³ Auf Grund der Entstehungsweise darf wohl angenommen werden, daß der Substituent in Stellung 2 die stabilere α -Lage einnimmt.

⁴ Vgl. V. M. MICOVIĆ und M. L. J. MIHAILOVIĆ, *Lithiumaluminiumhydride in Organic Chemistry*, Beograd 1955.

Chronique Chronik Cronaca

Alfred Winterstein 60-jährig

Dr. ALFRED WINTERSTEIN feierte am 7. Februar 1959 seinen 60. Geburtstag. Er doktorierte 1923 an der ETH bei Professor STAUDINGER über Saponine. Im Jahre 1926 wurde er Assistent von Professor RICHARD KUHN, habilitierte sich 1929 an der ETH mit einer Arbeit *Zur Kenntnis der Äthylenbindung*. Im gleichen Jahr zog er mit Professor KUHN an das Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung nach Heidelberg, wo er 1932 auf Grund von Untersuchungen in der Saponinreihe und einer Probevorlesung *Die chemischen Grundprobleme des Lebens* erneut die *venia legendi* erhielt. Im Jahre 1934 trat er als Chefchemiker in die Basler Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG ein, wo er heute in der Forschungsabteilung den Rang eines Vizedirektors bekleidet.

In Zürich und Heidelberg arbeitet Dr. WINTERSTEIN vorwiegend über pflanzliche Naturstoffe, besonders über die Konstitutionsaufklärung von Carotinoiden. Dabei entwickelte er die Säulenchromatographie zur präparativen Methode. In Heidelberg begann sein wachsendes Interesse für biochemische Probleme.

In Basel wurde die Bearbeitung der Blutgerinnung zum Hauptgebiet seiner Arbeitsgruppe, wobei im Verlaufe von

zwanzig Jahren das Heparin, das Thrombin und das «Marcoumar» dem Handel übergeben werden konnten. Als Forscher mit ausgeprägtem Sinn für die Bedürfnisse der Hochschule befaßte er sich intensiv mit der Bereitstellung nützlicher Reagenzien im Rahmen der *Biochemica Roche*. Persönlich wandte er sich in den letzten Jahren wieder der Isolierung von Naturfarbstoffen zu, wobei die Entdeckung des Vitamins $K_2(30)$, eines bisher übersehenen Begleitstoffes von DOISYS Vitamin $K_2(35)$, besonders erwähnenswert ist.

Neben der industriellen Arbeit, die ihn mit vielen Forschern der ihn interessierenden Gebiete in Kontakt brachte, hält Dr. WINTERSTEIN noch heute mit großem Einsatz an der ETH eine vielbesuchte Vorlesung über spezielle Gebiete der Biochemie.

Prof. Dr. E. Briner 80-jährig. Am 10. Februar konnte Professor E. BRINER in Genf seinen 80. Geburtstag feiern. Er war Ordinarius für technische Chemie, theoretische Chemie und Elektrochemie. Während langer Jahre leitete er als Direktor die Ecole de Chimie der Universität Genf (vgl. *Chimia* 3 [1949] 29).

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat auf den 1. Oktober 1959 als ordentlichen Professor für physikalische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule gewählt: Dr. HANS H. GÜNTARD, von Wädenswil (Zürich), zurzeit außerordentlicher Professor für spezielle physikalische Chemie an der ETH. Im weiteren hat er Dr. G. EICHEBERG, ordentlichen Professor für Thermodynamik und Verbrennungsmotoren, entsprechend seinem Gesuch auf den 1. Oktober 1959 unter bester Verdankung der geleisteten Dienste in den Ruhestand versetzt.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat ernannte ANTOINE VAN DER WYK, gegenwärtig assoziierter Professor, zum außerordentlichen Professor für Chemie der Kolloide und chemische Thermodynamik an der Universität Genf.

Fermi-Preis 1958. Der von der amerikanischen Atomenergiekommission 1954 erstmals verliehene Fermi-Preis ist E. P. WIGNER, Professor für mathematische Physik an der Universität von Princeton (USA), zuerkannt worden. Der Preis beträgt 50000 Dollar und wurde Professor WIGNER in Anerkennung seiner Beiträge zur Kernphysik, der theoretischen Physik und der Entwicklung der Kernreaktoren verliehen.

Neuer Delegierter des Bundesrates für Atomfragen. Als Nachfolger des aus Altersgründen auf Jahresende zurückgetretenen

Dr. h. c. OTTO ZIPFEL ernannte der Bundesrat dessen bisherigen Stellvertreter, Dr. JAKOB BURCKHARDT, für die Dauer von zwei Jahren zum neuen Delegierten für Fragen der Atomenergie. Zum Stellvertreter wurde Dr. WILHELM SCHILLING ernannt.

Eidgenössische Kommission für Atomenergie. Der Bundesrat hat beschlossen, das Ende des Jahres abgelaufene Mandat der Studienkommission für Atomenergie, welche seit 1946 bestand und dem Militärdepartement unterstellt war, nicht mehr zu erneuern, da ihre Funktionen an die im Rahmen des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gebildete Kommission für Atomwissenschaft übertragen wurden. Ferner wurde die beratende Kommission für Atomwirtschaft auf Ende 1958 aufgelöst. Dagegen beschloß der Bundesrat die Schaffung einer Eidgenössischen Kommission für Atomenergie, welche sich als oberstes beratendes Organ des Bundes mit den Problemen der schweizerischen Atompolitik zu befassen hat.

Eine Schule für Bauchemie. In Sarnen wurde im Beisein von Vertretern des Schweizerischen Ingenieur- und Architektenvereins, des Schweizerischen Baumeisterverbandes und von Persönlichkeiten des öffentlichen und privaten Bauwesens die erste schweizerische Schule für Bauchemie eröffnet.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 19. Februar: Professor E. O. FISCHER (Universität München), Komplexe aromatische Systeme mit Metallen. – 5. März: PD Dr. R. SCHWYZER (Ciba, Basel, und Universität Zürich), Probleme der synthetischen Peptidchemie.

Berner Chemische Gesellschaft. 19. Februar: Prof. Dr. K. SCHWABE (Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie, TH Dresden), Der pH-Wert als Aziditätsmaß. – 26. Februar: Dr. M. POTTERAT (Eidgenössische Alkoholverwaltung, Bern), Über die Gaschromatographie, mit Demonstrationen.

Chemische Gesellschaft Zürich. 18. Februar: Prof. Dr. W. LAUTSCH (Freie Universität, Berlin), Peptidstrukturen und ihre Bedeutung für katalytische und biochemische Vorgänge. – 25. Februar: Prof. Dr. G. WILKINSON (Imperial College, London), Transition-metal Complexes of Unsaturated Hydrocarbons.

Photographisches Kolloquium. 26. Februar: Dr. R. DAVID (Wild AG, Heerbrugg), Über elektronisch gesteuerten Bildausgleich (Hörsaal 9e).

IImac 1959. Der schweizerische Chemiker-Verband organisiert in Zusammenarbeit mit der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik und der Schweizerischen Mustermesse in Basel eine Internationale Fachmesse und Fachtagungen für Laboratoriums-, Meßtechnik und Automatik der Chemie. Die Veranstaltung findet vom 10. bis 15. November 1959 in den Räumlichkeiten der Mustermesse in Basel statt. Es sind Fachtagungen auf den Gebieten der Laboratoriums- und Meßtechnik (organisiert vom SChV) und auf dem Gebiet der Automatik (organisiert von der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik) vorgesehen. Interessenten für die Fachmesse wenden sich an die Schweizerische Mustermesse, Basel, Interessenten für die Fachtagungen an die Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8. Weitere Angaben werden in der März-Nummer der *Chimia* folgen.

Schweizer Mustermesse. In Basel findet vom 11. bis 21. April die 43. Schweizer Mustermesse statt. Als besondere Merkmale der diesjährigen Messe sind zu nennen die Sondergruppe

«Rationeller Güterumschlag», die umfangreiche Beteiligung der Gruppen Großmaschinenbau, Metallbau und Kesselbau sowie die Neugestaltung und Erweiterung der Gruppe Textilbau, Bekleidung, Mode.

Europäische Konferenz über industrielle Perspektiven der Atomenergie. Vom 11. bis 14. Mai findet in Stresa eine von der OEEC organisierte Konferenz über industrielle Perspektiven der Atomenergie für Leiter industrieller Unternehmen statt. Es werden Fragen über Wirtschaftlichkeit, Finanzierung, Administration und Gesetzgebung auf dem Gebiete der Atomenergie besprochen. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt. Anfragen sind zu richten an Union Suisse du Commerce et de l'Industrie, Börsenstraße 17, Zürich.

V. Welt-Erdölkongreß. Vom 30. Mai bis 5. Juni dieses Jahres findet in New York der V. Welt-Erdölkongreß statt. Es werden 285 Arbeiten, darunter auch aus der Schweiz, in zehn Sektionen zur Besprechung gelangen. Gleichzeitig mit dem Kongreß findet im Coliseum in New York eine Ausstellung von Material für die Erdölindustrie statt. Für die Zeit vor und anschließend an den Kongreß werden Exkursionen zu Ölfeldern, Raffinerien, Forschungsstätten, Atomkraftwerken und Automobilfabriken organisiert. Das vorläufige Programm und die Anmeldekarte können beim Sekretariat des Schweizerischen Nationalkomitees, c/o EMPA, Leonhardstraße 27, Zürich, angefordert werden.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Bühlmann Marcel Robert, cand. ing. chem., Feldstraße 16, Langenthal
Weddell David S. Dr., 36, rue Rousseau, Genève
Weiß Hansulrich, dipl. Chem., Kurfürstenstraße 32, Zürich 2
Zurschmiede Fredy, dipl. Chem., Bleichematt 737, Biberist

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

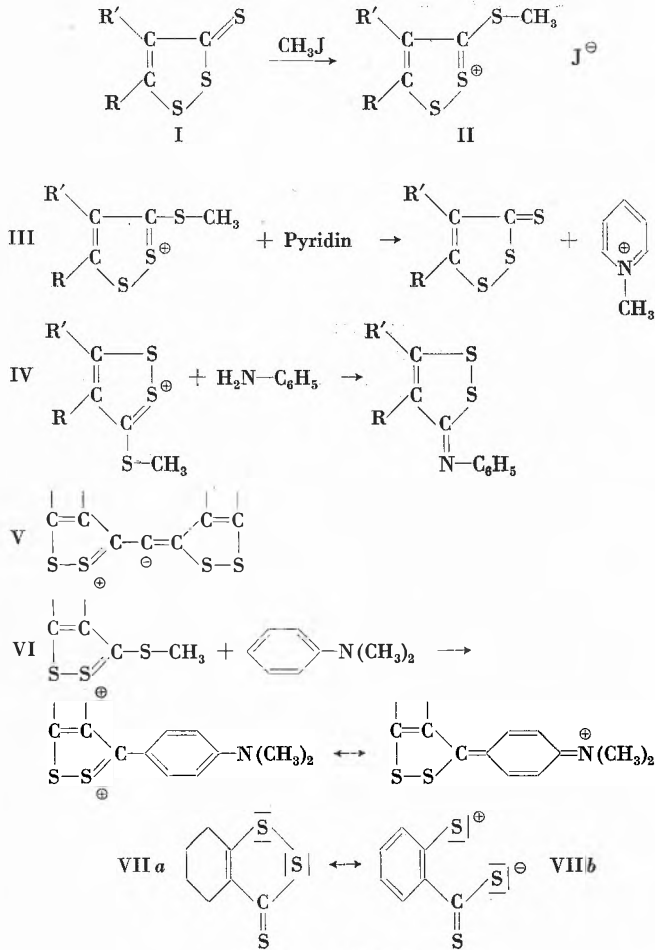
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 23. Oktober 1958

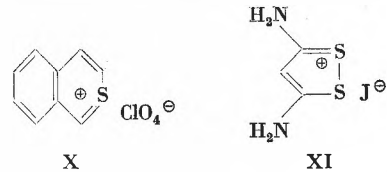
Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS (Universität Freiburg im Breisgau),
Untersuchungen über Sulfoniumsalze (im Gedenken an BRUNO
 BÖTTCHER, † 1958)

Drei Klassen von Sulfoniumsalzen wurden in Freiburg unter-
 sucht. Als erstes werden Reaktionen der Trithion-Abkömmlinge
 vom Typ II, die wie I von BRUNO BÖTTCHER erschlossen
 wurden, besprochen, z. B.



Die Transalkylierung (III) geht nur in Ausnahmefällen. Tri-
 thioniumsalze (II) reagieren, wie Dr. U. SCHMIDT gefunden und
 mit Dr. R. SCHEURING umfangreich untersucht hat, sehr glatt
 mit nukleophilen Agenzien (IV). Die Kondensation mit Malon-
 säure erfolgt unter Abspaltung von zwei Mol CO₂ zum Car-
 beniat-Thetin V. Auch Kernkondensationen mit Aromaten ge-
 lingen (VI). Das schon lange bekannte «Dithiasulfiden» (VII)
 zeigt z. T. eine abweichende Reaktionsweise. Während seine
 Salze mit Phenylpyrazolon normal an der Thioketon-Gruppe
 kondensieren, findet mit Acetondicarbonsäure eine Austausch-
 reaktion statt, wobei VIII durch H₂S-Abspaltung sogleich in
 das Thiapyron (IX) übergeht, aus dem durch Kondensation
 mit Pyrazolon ein schwarzer Farbstoff entsteht. Bei diesem
 Benzotrithion (VII a) sind also zwei S-Atome gleich reaktions-
 fähig, was auch mittels markierten Schwefels nachgewiesen
 und wohl durch die «offene» Grenzform VII b erklärt werden
 kann.

Im zweiten Teil werden «Thia-Aromaten» behandelt, meso-
 mere Sulfonium-Carbenium-(Ammonium)-Salze, z. B. das mit
 N. ENGELHARD dargestellte X mit sechsgliedrigem Ring oder
 das von U. SCHMIDT



gefundene XI, das aromatische Grundgerüst der Trithione ent-
 haltend. Interessant ist der Vergleich der einfachen Grund-
 systeme mit den entsprechenden C-, O- und N-Analogen (Che-
 mismus, Absorptionsspektren usw.).

Schließlich werden die Eigenschaften von echten tertiären
 Sulfoniumsalzen, besonders des 2,2',2''-Trichlortriäthylsulfoni-
 ums besprochen. Von dieser Verbindung ist bekannt, daß sie
 leicht HCl abspaltet unter Ausbildung von Vinylderivaten.
 Trocken erhitzt oder auch in bestimmten Lösungsmitteln geht
 sie leicht in den als Lost bekannten Kampfstoff Dichlordiäthyl-
 sulfid über. Auch bei der Reaktion mit Thiolen kann unter
 gleichzeitiger Transalkylierung Lost freierwerden; derartige
 Reaktionen wurden durch Abfangen von Zwischenprodukten
 und durch kinetische Messungen aufgeklärt. Sie dienen als
 Muster für das Verhalten in der lebenden Zelle: Prof. Dr. J.
 KIMMIG, Hamburg, hat bei einer Reihe derartiger Sulfonium-
 salze bei guter Verträglichkeit gute Wirksamkeit gegen einige
 Tumoren gefunden.
 C. Senn

Sitzung vom 6. November 1958

Dr. C. A. BUNTON (University College, London), *The Chemical
 Application of Oxygen Isotopes*

Die Sauerstoffisotope ¹⁷O und ¹⁸O lassen sich heute aus dem
 natürlichen Sauerstoff relativ leicht anreichern. Dank dem
 Umstand, daß bei sehr vielen chemischen Reaktionen Sauer-
 stoff mitspielt, ist die Anwendungsbreite dieser Atome als
 Tracer sehr groß. Je nachdem kommen für den Nachweis der
 Isotope in den Reaktionsendprodukten ganz verschiedene Ver-
 fahren in Frage. Da beide Isotope nicht radioaktiv sind,
 kommt die direkte Messung von aktiver Strahlung nicht in
 Betracht. ¹⁷O hat im Gegensatz zu ¹⁶O und ¹⁸O ein Kern-
 Spin-Moment und kann daher in seinen Verbindungen im ma-
 gnetischen Feld physikalisch nachgewiesen werden (Kern-
 resonanz). Die ursprüngliche Methode zur ¹⁸O-Bestimmung
 bestand in der Dichtemessung des Verbrennungswassers.
 Heute wird jedoch ¹⁸O meist massenspektrometrisch be-

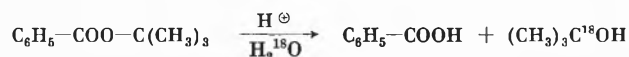
stimmt. In besondern Fällen kann auch die Infrarotspektroskopie angewandt werden. Eine weitere, allerdings nicht allgemein anwendbare Methode besteht darin, daß die Flecken eines Chromatogramms, auf dem sich ^{18}O -haltige Verbindungen befinden, im Cyclotron bestrahlt werden; dadurch wird ^{18}O in ^{18}F verwandelt. Dieses Fluoratom ist radioaktiv, es zerfällt unter Positron- (d. h. $+\beta$ -Strahlen-) Emission. Durch die Strahlung läßt sich das gesuchte Isotop einwandfrei nachweisen.

In der Folge wurde eine große Zahl von Anwendungsbeispielen gegeben. Dabei kann man voraussetzen, daß sich ^{18}O und ^{16}O chemisch gleich verhalten, da die zu erwartenden kinetischen Isotopeneffekte sich im allgemeinen innerhalb der Fehlergrenzen der analytischen Untersuchungsmethoden befinden.

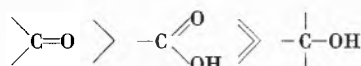
Die Epoxydöffnung mittels ^{18}O -Wasser stellt in isotopenanalytischer Hinsicht eine der Ausnahmen dar. Hier kann nämlich das entstandene Glykol direkt massenspektrometriert werden; d. h. die Glykolspaltung läßt sich im Spektrometer durchführen, ohne daß die Reaktionsprodukte zuerst in eine geeignete Verbindung (CO_2) übergeführt werden müßten.

In Fällen, in denen durch Pyrolyse einer organischen Substanz CO oder CO_2 erhalten wird, können die Kohlenoxyde massenspektrometriert werden. CO wird hierzu mit Vorteil zuerst mit J_2O_5 zu CO_2 bzw. C^{18}OO oxydiert.

Im Falle einer Verseifung, die nach dem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus verläuft, wie z. B. *t*-Butylbenzoat

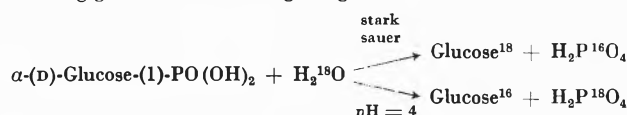


wäre dieses Verfahren auch möglich, wenn nicht bei den hierzu notwendigen drastischen Bedingungen im Reaktionsgemisch ein rascher Sauerstoffaustausch zwischen Säure, *t*-Alkohol und Wasser stattfände: Ein Endprodukt kann nur dann auf Isotopen untersucht werden, wenn es beim Aufarbeiten nicht zu Austauschreaktionen kommt. Für die Austauschfreudigkeit unter Säurekatalyse wurde folgende Reihenfolge festgestellt:

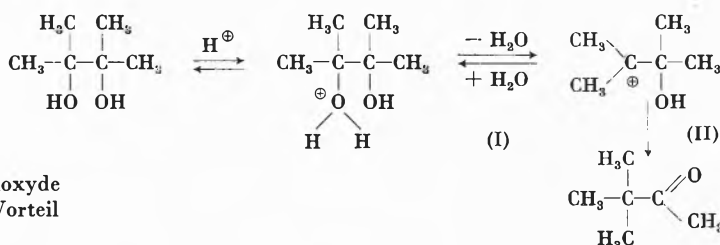


Bei der Hydrolyse von Estern anorganischer Säuren mit H_2^{18}O wurde folgendes festgestellt: Bei Dialkylsulfiten RO-S(=O)-RO findet die Spaltung zwischen S und O statt (Acyl-

spaltung). Da Dialkylsulfat bei der Verseifung isotopen Alkohol liefert, muß hier eine Alkylspaltung (Spaltung zwischen C und O) erfolgt sein. Besonders interessant ist die Beobachtung, daß bei der Hydrolyse von Glucosephosphaten eine pH-Abhängigkeit der Verseifung festgestellt werden kann.

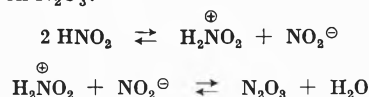


Diese Eigenschaft, Wasser auszutauschen, wird dazu ausgenutzt, um Reaktionen wie z. B. die Pinacol-Umlagerung, aufzuklären. Da bei den milden Bedingungen einer Pinacol-Umlagerung tertiäre Alkohole den Sauerstoff nicht gegen H_2^{18}O austauschen, kann der Umtausch nur auf dem Wege (I) stattgefunden haben, wenn am Schluß der Reaktion ^{18}O im



Pinacol sich findet. Man stellt fest, daß von 5 Teilen Carboniumion sich 2 zum Pinacolon umlagern (II), 3 jedoch durch Wasseranlagerung (I) wieder zum Pinacol werden.

Der Austausch von Sauerstoffatomen zwischen Wasser und salpetriger Säure läßt sich kinetisch verfolgen. Falls die Nitrit-Ionen-Konzentration wesentlich größer ist als diejenige von HNO_2 , so erfolgt der Austausch durch Bildung und Hydrolyse von N_2O_3 :



Die auf diesem Wege ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit der N_2O_3 -Bildung entspricht praktisch derjenigen, die aus unabhängigen Messungen bei der Diazotierung von Anilin erhalten wurde. Bei höherer Säurekonzentration erfolgt dagegen ein Sauerstoffaustausch von Nitrosoacidium-Ion mit dem Lösungsmittel:



C. Senn

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Chemie und Fabrikation der tierischen Leime und der Gelatine. Von E. SAUER. VIII + 335 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 40.50. – Der Verfasser dieser Monographie legt uns einen Bericht vor über den derzeitigen Stand unserer Erkenntnisse auf diesem Wissensgebiet. In den letzten Jahrzehnten sind bemerkenswerte Fortschritte, sowohl in der Erforschung der strukturellen Zusammenhänge im Kollagen als auch dessen Umwandlung in Glutin, erzielt worden. Während der erste Teil des Buches der Behandlung der chemischen, physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Grundlagen vorbehalten bleibt, befaßt sich der zweite Teil in der Hauptsache mit der *Weiterentwicklung der Fabrikationsverfahren*. Es wird u. a. auf neuere Prozesse der Formung und Trocknung der Leim- bzw. Gelatinegallerte hingewiesen, die eine weitgehende Automatisierung erfahren haben. Der letzte Teil der Monographie geht ausführlich auf die Methoden der physikalischen und chemischen *Untersuchung* der Glutinleime ein, denen für die qualitative und quantitative Beurteilung der Erzeugnisse größte

Bedeutung beizumessen ist. Der Abschnitt über photographische Gelatine ist nach Ansicht des Referenten leider in der Darstellung zu kurz gekommen. – Das vorliegende Buch, dessen Erscheinen der Fachmann mit Ungeduld erwartet hat, vermittelt dem Leser einen wertvollen Überblick über die Fortschritte auf dem Gebiet der Leim- und Gelatinefabrikation.

H. Ammann-Braß

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.–. – Das Heft gibt die Vorträge wieder, die anlässlich eines von K. SCHWABE im Einvernehmen mit J. HEYROVSKY vom 3. bis 7. Juni 1957 durchgeführten Kolloquiums gehalten wurden. Dabei stammen von insgesamt 28 Beiträgen nicht weniger als 25 von Autoren aus Ländern des Ostblocks, wovon 18 allein von tschechischen Autoren. Das Heft wäre wohl noch reicher ausgefallen, wenn die Dis-

kussionsbemerkungen hätten mit aufgenommen werden können. Aber auch so erhält man einmal mehr einen Hinweis, daß, auch wenn man die Politik des Ostblocks ablehnt, man die dortige wissenschaftliche Aktivität nicht übersehen sollte.

K. Huber

Progress in Organic Chemistry, Vol. 4. Herausgegeben von J. W. COOK. X + 256 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 50 s. – Wie seine Vorgänger, so ist auch der vorliegende vierte Band in der von J. W. COOK herausgegebenen Reihe *Progress in Organic Chemistry* eine Zusammenstellung von Übersichtsreferaten über ausgewählte Kapitel der organischen Chemie. Alle Autoren haben selbst aktiv zur Entwicklung der von ihnen diskutierten Gebiete beigetragen. Der Band enthält die folgenden Artikel: Naturally Occurring Unsaturated Fatty Acids, von F. D. GUNSTONE; Free Valence in Conjugated Organic Molecules, von B. und A. PULLMAN; Oxygen Heterocyclic Fungal Metabolites, von W. B. WHALLEY; Naturally Occurring 2-Acylcyclohexane-1:3-Diones, von C. H. HASSELL; Degradation and Synthesis of Peptides and Proteins, von A. H. COOK und G. HARRIS, und schließlich Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, and Antimony, von F. G. MANN. Diese Titel zeigen bereits, daß die Auswahl der Referate – vier der sechs Kapitel behandeln Themen der Naturstoffchemie – der raschen Entwicklung auf dem Gebiete der Naturstoffe Rechnung trägt. Gerade diese rasche Entwicklung bedingte natürlich auch, daß neueste Forschungsergebnisse nicht mehr verarbeitet werden konnten. Andererseits war es infolge des beschränkten zur Verfügung stehenden Raumes den Autoren unmöglich, ihre Themen erschöpfend zu behandeln. Das kann aber auch nicht die Aufgabe eines solchen Buches sein. Vielmehr liegt sein Wert darin, dem Organiker in der Flut der chemischen Publikationen eine leicht zugängliche, klare Übersicht über das ihn interessierende Gebiet zu geben. Das Wissen, sagt der italienische Schriftsteller MORAVIA, besteht heutzutage hauptsächlich in der Kenntnis der besten Nachschlagewerke. Diese Feststellung hat auch in der Chemie ihre Gültigkeit.

O. A. Stamm

Topics in Microbial Chemistry. Von F. M. STRONG. XI + 166 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1958. Gebunden \$ 5.00. – Im Rahmen der «E. R. Squibb Lectures on Chemistry of Microbial Products», die vom «Institute of Microbiology Rutgers, The State University of New Jersey» veranstaltet werden, hat F. M. STRONG drei Vorlesungen gehalten, die im vorliegenden Bändchen vereinigt sind. Ihrem Inhalt nach stehen die drei Vorlesungen (Antimycin, Coenzym A und Kinetin und Kinine) in keinem direkten Zusammenhang. Bezeichnend für die hier behandelten Stoffe, die alle aus Mikroorganismen gewonnen wurden, ist die außerordentlich hohe biologische Aktivität. Die Wirkung dieser Stoffe beschränkt sich indessen nicht allein auf die Mikroorganismen, sondern kann darüber hinaus auch bei höher organisierten Lebewesen nachgewiesen werden. Deshalb haben diese Verbindungen ein allgemeines Interesse erlangt. Diese ausgezeichneten Vorlesungen, in denen die Isolierung, die Konstitutionsermittlung sowie die chemischen und biologischen Eigenschaften erläutert werden, zeigen überdies, welch wertvollen Beitrag die Mikrobiologie der allgemeinen Biochemie zu leisten vermag.

E. C. Grob

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESSENIUS und G. JANDER. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg.

2. Teil: *Qualitative Analyse*. Band IV a β : *Elemente der vierten Hauptgruppe; II (Germanium, Zinn)*. Bearbeitet von H. HARALDSEN. XIV + 210 Seiten. 1956. Gebunden DM 46.–. Der Band bringt die qualitativen Nachweismethoden von Germanium und Zinn. Vorweg besprochen werden bei jedem Element das Vorkommen, die Beziehungen zu den Nachbarelementen, die analytisch wichtigen Verbindungen, das Verhalten in der analytischen Gruppe, Aufschluß- und Trennungsvorgänge. Damit wird ein abgerundeter Überblick über die Eigenschaften dieser beiden Elemente geboten. Bei den Nachweismethoden wird unterteilt in spektralanalytische Methoden, Nachweis auf trockenem und auf nassem Wege, mikrochemische Nachweisreaktionen, Tüpfelreaktionen, chromatographische und polarographische Nachweise, Nachweis in besonderen Fällen. Beim Zinn kommen elektrophoretische, toxikologische und kriminologische Nachweise hinzu. Seiner größeren praktischen Bedeutung entsprechend beansprucht das Zinn mehr als drei Viertel des Buches. Die Literatur ist bis 1955 erfaßt.

3. Teil: *Quantitative Analyse*. Band V a α : *Elemente der fünften Hauptgruppe (Stickstoff)*. Bearbeitet von W. LEITHE. XXIV + 244 Seiten. 1957. Gebunden DM 58.–. – Die technische Bedeutung des Stickstoffs und der Stickstoffverbindungen spiegelt sich in der großen

Zahl der quantitativen Bestimmungsverfahren wieder. Der erste Teil (45 Seiten) bringt die Erfassung von freiem, an Metalle und organisch gebundenem Stickstoff, wobei die elementaranalytischen Bestimmungen 35 Seiten beanspruchen. Der zweite Teil (198 Seiten) behandelt die Untersuchung anorganischer Stickstoffverbindungen (Natriumamid, Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure, Stickstoffoxyde, Hydroxylamin, untersalpetrige und salpetrige Säure, Salpetersäure und Salze).

Band Vb: *Elemente der fünften Nebengruppe. Vanadin, Niob und Tantal*. Bearbeitet von G. J. VAN KOLMESCHATE. XV + 520 Seiten. 1957. Gebunden DM 118.–. Zu Beginn der Abschnitte Vanadin (282 Seiten), Niob und Tantal (238 Seiten) geben Zusammenstellungen über die Bestimmungsmöglichkeiten einen Überblick über die verschiedenen Verfahren. Neben den üblichen gravimetrischen und volumetrischen sind die polarographischen, colorimetrischen, spektrographischen, röntgenographischen und radiochemischen Methoden mit eingeschlossen. Umfangreiche Kapitel sind den Trennungen in den verschiedensten Kombinationen gewidmet unter Einschluß von Ionenaustausch und Papierchromatographie. In zwei Nachträgen ist die Literatur bis zum Jahre 1956 nachgeführt.

Das Handbuch hat mit den neuerschienenen Bänden einen wertvollen Zuwachs erhalten. Wenn auch die große Zahl der dargebotenen Methoden oft die Wahl nicht leicht macht, so ist doch die Zusammenstellung sämtlicher Nachweis- und Bestimmungsverfahren in einem Nachschlagewerk für jeden, der sich mit analytischen Problemen abgeben muß, eine unschätzbare Hilfe, für die man dem Verlag, den Herausgebern und den Autoren zu Dank verpflichtet ist.

Einführung in die Atomphysik. Von W. FINKELNBURG. 5. und 6. Auflage. XI + 537 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 45.–. – Die schon kurze Zeit nach dem Erscheinen der 4. Auflage (vgl. *Chimia* 11 [1957] 54) herausgegebene 5. und 6. Auflage zeigt, daß sich das Buch einer zunehmenden Beliebtheit erfreut. Die neuen Auflagen entsprechen im Aufbau den vorhergehenden. Die Abschnitte über Kernreaktoren, Mesonen, Hyperonen sowie über Supraleitung wurden stark revidiert, und der Abschnitt über Astronukleonik wurde neu geschrieben. Die Zahlenwerte wurden dem neuesten Stand angepaßt. Angenehm fällt auf, daß trotz Aufnahme vieler neuer Einzelergebnisse der Umfang des Buches durch Kürzungen sogar etwas vermindert werden konnte. Der lebendig geschriebene Text mit den zahlreichen gut ausgewählten Abbildungen machen diese geschlossene Darstellung der Physik der Atome, Atomkerne, Moleküle sowie der Festkörper gerade auch für den Chemiker sehr ansprechend.

B.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829–1873. Von R. SCHWARZ. 406 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Gebunden DM 24.50.

Histochemische Methoden, Lieferung XVI. Von W. LIPP. 24 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1958. Broschiert DM 6.–.

The Physical Chemistry of Steelmaking. Herausgeber: J. F. ELLIOTT. XIII + 257 Seiten. The Technology Press of the Massachusetts Institute of Technology und John Wiley & Sons, Inc., New York 1958. Gebunden.

Grundriß der chemischen Reaktionstechnik. Von W. BÖTZ. 447 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Gebunden DM 42.–.

Einführung in die theoretische organische Chemie. Von H. A. STAAB. VIII + 760 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Gebunden DM 46.–.

Seric Effects in Conjugated Systems. Proceedings of a Symposium held at the University Hull 15–17 Juli 1958 by the Chemical Society. Herausgeber: G. W. GRAY. VIII + 181 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 30 s.

Organic Syntheses, Vol. 38. Von J. C. SHEEHAN. VII + 120 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1958. Gebunden \$ 4.–.

Preparation of Single Crystals. Von W. D. LAWSON und S. NIELSON. VII + 255 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 45 s.

Reports on the Progress of Applied Chemistry, Vol. XLII: 1957. 910 Seiten. Society of Chemical Industry, London 1958.

Analytical Chemistry. Some New Technique. Von A. G. JONES. VI + 268 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 40 s.

Bibliography of Papers 1913-1958. Published by L. ZECHMEISTER and Co-Authors in the Fields of Chemistry and Biochemistry. 22 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1958. Broschiert.

Encyclopédie des Isolants Electriques. Classification, Tableaux synoptiques et Feuilles signalétiques. Etablis par le Comité Technique 15, Matériaux isolants, du Comité Electrotechnique Suisse (CES) sous l'égide de la Commission Electrotechnique International (CEI).

Edition provisoire 1958. 80 Seiten. Fachschriften-Verlag und Buchdruckerei, Zürich 1958. Broschiert.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESENIUS und G. JANDER. 3. Teil: *Quantitative Analyse.* Band VIbα: *Elemente der sechsten Nebengruppe (Chrom).* Von H. GARSCHAGEN, W. KIMPEL und J. WEISE. LV + 411 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 108.-.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse zeigen für das Jahr 1958, verglichen mit den Vorjahren, folgendes Bild:

Jahresergebnisse

| Warengruppen | 1958 | 1957 | 1956 | 1955 |
|---------------------------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| | Total | Total | Total | Total |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren . . . | 597 595 | 573 152 | 500 608 | 454 106 |
| b) Chemikalien* | 196 235 | 186 569 | 179 552 | 154 733 |
| c) Farbwaren | 285 569 | 318 862 | 299 866 | 285 402 |
| d) Fette, Öle usw.** | 35 697 | 36 154 | 33 282 | 33 181 |
| Total | 1 115 096 | 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 1958, verglichen mit den Vorjahren, folgendes Bild:

Jahresergebnisse

| Exportgruppen | 1958 | 1957 | 1956 | 1955 |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Total | Total | Total | Total |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Maschinen | 1 563 583 | 1 485 115 | 1 330 952 | 1 225 555 |
| Fahrzeuge | 91 610 | 68 857 | 65 515 | 57 506 |
| b) Uhren | 1 118 107 | 1 303 136 | 1 234 527 | 1 076 999 |
| Instrumente und Apparate | 525 417 | 490 638 | 462 533 | 421 798 |
| c) Chemische Erzeugnisse | 1 115 096 | 1 114 737 | 1 013 308 | 927 422 |
| d) Textilien | 911 410 | 984 683 | 946 177 | 901 462 |
| e) Erzeugnisse diverser Industrien | 1 323 611 | 1 266 706 | 1 150 447 | 1 011 462 |
| Total | 6 648 834 | 6 713 872 | 6 203 459 | 5 622 204 |

Die Gesamtausfuhr der schweizerischen chemischen Industrie hielt sich 1958 auf gleicher Höhe wie im Vorjahr. Lediglich in deren Zusammensetzung weisen die Exportzahlen der einzelnen Zweige der chemischen Industrie einige Veränderungen auf. Von dem im Laufe des Jahres 1958 in allen Importländern spürbaren Rückgang in der Textilindustrie blieb auch der schweizerische Export von Farbstoffen, die ein wesentliches Hilfsprodukt der Textilindustrie bilden, nicht unberührt. Hingegen konnte die Ausfuhr von Pharmazeutika einen weiteren erfreulichen Zuwachs verzeichnen.

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse im Dezember 1958, verglichen mit Dezember 1957, betragen:

Monatsergebnisse

| Warengruppen | Dezember 1958 | Dezember 1957 |
|---------------------------------------|-----------------------------|---------------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren . . . | 52 884 | 41 055 |
| b) Chemikalien* | 17 092 | 13 382 |
| c) Farbwaren | 27 577 | 29 309 |
| d) Fette, Öle usw.** | 3 464 | 2 436 |
| Total | 101 017 | 86 182 |

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b

** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Import

Die schweizerischen Importe chemischer Erzeugnisse pro 1958, verglichen mit den Vorjahren, betragen:

Jahresergebnisse

| Warengruppen | 1958 | 1957 | 1956 | 1955 |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Total | Total | Total | Total |
| Importwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 129 892 | 126 415 | 115 210 | 95 442 |
| b) Chemikalien* | 361 126 | 380 301 | 326 123 | 305 304 |
| c) Farbwaren | 51 558 | 66 997 | 57 342 | 62 142 |
| d) Fette, Öle usw.** | 80 108 | 98 209 | 92 568 | 78 125 |
| Total | 622 684 | 671 922 | 591 243 | 541 013 |

Für den Dezember 1958, verglichen mit Dezember 1957, ergeben die schweizerischen Importe chemischer Erzeugnisse folgendes Bild:

Monatsergebnisse

| Warengruppen | Dezember 1958 | Dezember 1957 |
|---------------------------------------|-----------------------------|---------------|
| | Importwerte in 1000 Franken | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren . . . | 11 309 | 10 997 |
| b) Chemikalien* | 28 665 | 32 424 |
| c) Farbwaren | 5 145 | 5 576 |
| d) Fette, Öle usw.** | 6 381 | 6 925 |
| Total | 51 500 | 55 922 |

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b

** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Erleichterungen im gebundenen Zahlungsverkehr

Konvertibilität: Die Bundesrepublik Deutschland, Österreich, Großbritannien (Sterlinggebiet), die Benelux-Staaten,

Frankreich (Zone Franc), Italien, Portugal, Argentinien, Dänemark, Norwegen und Schweden haben Ende 1958 die Ausländerkonvertibilität eingeführt. Die im Ausland domizilierten Konteninhaber können nunmehr – abgesehen von den Kapitalkonten – ihre Guthaben frei konvertieren, d. h. namentlich auch in Gold oder Dollars umtauschen. Dagegen gilt diese Konvertibilität in der Regel nicht für die Deviseninländer. Ausnahmen machen einzig die Schweiz und Westdeutschland.

Ablösung der Europäischen Zahlungsunion (EZU) durch das Europäische Monetäre Abkommen (EMA): Infolge Übergang so vieler europäischer Währungen zur Konvertibilität ist die Europäische Zahlungsunion durch das Europäische Monetäre Abkommen vom 5. August 1955 ersetzt worden. Das EMA sieht vor, daß die Länder, die ihre Währungen beschränkt konvertibel erklären, Höchst- und Mindestkurse festlegen, innerhalb denen Schwankungen möglich sind.

Teilweise Aufhebung des gebundenen Zahlungsverkehrs: Durch Bundesratsbeschluß vom 13. Januar 1959 wurde der gebundene Zahlungsverkehr sowie die damit zusammenhängenden schweizerischen Vorschriften über Ein- und Auszahlungen gegenüber denjenigen Ländern, die den Übergang zur Konvertibilität erklärten, aufgehoben.

Inkrafttreten der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft

Die Verhandlungen zur Errichtung einer Freihandelszone sind vorläufig steckengeblieben. Das ist in erster Linie der in zentralen Fragen intransigenten Haltung unseres großen westlichen Nachbarn zuzuschreiben. Trotz intensiver Bemühungen der Ministerkonferenz der OECE ließen sich die sechs EWG-Staaten mindestens bisher nicht dazu bewegen, die gegenseitig ab 1. Januar 1959 eingeräumten besonderen Vorteile (Zollreduktionen, Kontingenterweiterungen) in vollem Ausmaß auch den übrigen OECE-Staaten zu gewähren. Diese Staaten werden somit von diesem Zeitpunkt an schlechter behandelt als die Mitgliedstaaten der EWG. Zum erstenmal in der Geschichte der OECE wird damit der Grundsatz der Nichtdiskriminierung verlassen.

Frankreich

Im Rahmen einer grundlegenden Wirtschaftsreform beschloß die französische Regierung gleichzeitig mit dem Übergang zur Ausländerkonvertibilität den Franc abzuwerten und überdies einen «schweren» Franc auf den Geldmarkt zu bringen.

gen. Mit der Abwertung des Francs hofft Frankreich, die heimische Industrie, namentlich gegenüber anderen EWG-Staaten, konkurrenzfähiger zu machen, die Exporte zu fördern, die Einfuhren zu bremsen und den Übergang zur Konvertibilität zu erleichtern. Es besteht eine gewisse Hoffnung, daß die neue Wirtschaftspolitik Frankreichs das Freihandelszonenproblem einigermaßen entschärfen kann. Der durch die neuen Liberalisierungslisten in Frankreich nunmehr befreite Teil des schweizerischen Exportes wird auf 50 bis 55 % geschätzt. Für unsere Industrie von besonderer Bedeutung ist die Freigabe der bisher kontingentierten Farbstofflieferungen.

Argentinien

Das kürzlich in Kraft getretene grundlegende Sanierungsprogramm bringt die Rückkehr zu einer freieren Wirtschaft. Gleichzeitig mit der Konvertibilitätserklärung des argentinischen Pesos wurden die bisher ausgeübten staatlichen Kontrollen, insbesondere die Einfuhrbewilligungspflicht abgeschafft und das Doppelsystem der kontrollierten offiziellen und der freien Devisen durch einen einheitlichen und frei fluktuierenden Devisenmarkt ersetzt. Zur Deckung des noch vorhandenen Budgetdefizites wird auf gewissen Einfuhren eine zusätzliche Abgabe erhoben. Je nach Bedarfsintensität des eingeführten Produktes betragen die Steuerzuschläge 20, 40 oder 300 % des Fakturawertes. Immerhin werden einige Produkte, darunter Medikamente und Brennstoffe, ohne Zuschlag zur Einfuhr zugelassen.

Schweden

Am 1. Januar 1959 ist der neue schwedische Zolltarif in Kraft getreten. Dieser Tarif übernimmt das Wertzollsystem. Davon ausgenommen ist der Sektor Lebensmittel, wo zum großen Teil noch spezifische Zölle beibehalten werden. Der neue Tarif ist im übrigen auf der Brüsseler Nomenklatur aufgebaut.

Venezuela

Gemäß einem venezolanischen Dekret vom 30. Dezember 1958 soll am 1. April 1959 ein neuer Zolltarif in Kraft treten. Laut offizieller Version soll er keine erhöhten Ansätze enthalten. Hingegen wurde die Nomenklatur umgestaltet und modernisiert.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

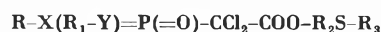
Schädlingsbekämpfung

1. Phosphorhaltige Mittel

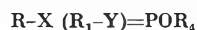
Ciba AG, Basel:

332805 (55). Als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendbare Phosphorverbindungen. Durch Anlagerung von Schwefel an Derivate der phosphorigen Säure, die drei über ein Sauerstoffatom an das Phosphoratom gebundene organische Reste enthalten, wobei mindestens einer der an Sauerstoff gebundenen organischen Reste eine durch ein Schwefelatom unterbrochene Kohlenstoffkette aufweist.

332474 (54). Verbindungen der Formel



worin R, R₁ und R₃ organische Reste, R₂ einen zweiwertigen aliphatischen Rest und X und Y -O-, -S-, -NH- oder NR bedeuten. Durch Umsetzung einer Verbindung der Formel

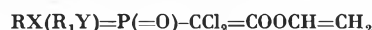


mit einer solchen der Formel

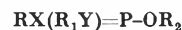


wobei in diesen Formeln R, R₁, R₂, R₃, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben und R₄ für einen niedrigen Alkylrest steht.

331847 (54). Verbindungen der Formel

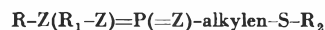


worin R und R₁ organische Reste bedeuten und X und Y für -O-, -S-, -NH- oder >N-R stehen. Durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



worin R, R₁, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben und R₂ für einen niedrigmolekularen Alkylrest steht, mit Trichloressigsäurevinylester.

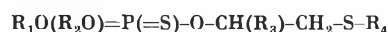
333416 (55). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend eine Verbindung der Formel



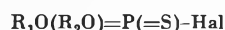
worin ein Z für Schwefel und die übrigen Z für Sauerstoff stehen, R einen niederen Alkylrest, R₁ einen zyklonaliphatischen, araliphatischen oder heterozyklischen Rest, R₂ einen aliphatischen Rest und «alkylen» einen niedrigmolekularen Alkylrest bedeuten.

Sandoz AG, Basel:

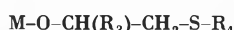
329715 (54). Phosphorsäureester der Formel



Durch Umsetzung von Verbindungen der Formel

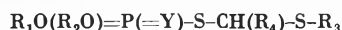


mit Verbindungen der Formel



wobei in den Formeln R_1 , R_2 und R_4 aliphatische niedermolekulare Kohlenwasserstoffreste, R_3 einen niedermolekularen Alkoxyethylrest und M ein Kation bedeuten.

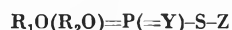
333172 (55). Verbindungen der Formel



Durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel

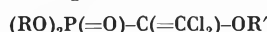


wobei in den Formeln R_1 und R_2 aliphatische Kohlenwasserstoffreste,

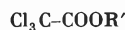
R_3 einen Alkyl- oder Aralkylrest, R_4 die Gruppe $-COOR_5$, $-CONR_6$ oder $-CN$, R_5 , R_6 und R_7 aliphatische Kohlenwasserstoffreste, Y O oder S, X Halogen und Z ein Kation bedeuten.

J. R. Geigy AG, Basel:

329037 (54). Verbindungen der Formel



worin R einen niedermolekularen Alkylrest und R' einen durch mindestens ein Sauerstoffatom und eine einem Sauerstoffatom benachbarte Carbonylgruppe unterbrochenen Alkylrest bedeuten. Durch Umsetzung eines Trialkylphosphits mit niedermolekularen Alkylresten mit einem Trichloressigsäureester der allgemeinen Formel



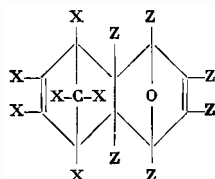
worin R' die oben angegebene Bedeutung hat.

2. Andere Mittel

Velsicol Chemical Corporation, Chicago:

331848 (P 54). $\alpha,\alpha,\alpha,2,3,4$ -Hexachlortoluol. Durch Erhitzen von $1,2,3,4,7,7$ -Hexachlor-bicyclo-(2,2,1)-2,5-heptadien auf mindestens $160^\circ C$.

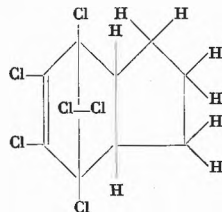
329722 (P 52). Verbindungen der Formel



worin jedes X ein Halogenatom und jedes Z Wasserstoff oder einen organischen Substituenten bedeuten. Durch Umsetzung eines Furans mit einem Hexahalogen-bicyclo-[2,2,1]-2,5-heptadien.

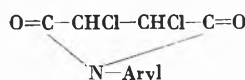
Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holteln:

332130 (P 53 und 54). Hochwirksame Insektizide. Durch Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit Cyclopenten zu 4,5,6,7,8,8-Hexachlor-4,7-methylen-3 α ,4,7,7 α -tetrahydroindan der Strukturformel:



Pittsburgh Coke & Chemical Company, Pittsburgh (USA):

330820 (53). Dichlorbernsteinsäureamide der Formel



Durch Umsetzung eines Dichlorbernsteinsäuremonoamids, welches einen Arylrest in N -Stellung enthält, mit einem anorganischen Säurehalogenid.

N. V. Philips' Gloeilampfabrieken, Eindhoven:

328753 (P 53). Stoff mit insektizider Wirkung der Formel



worin R eine durch 1 bis 3 Chloratome substituierte Phenylgruppe darstellt. Durch Umsetzung eines durch 1 bis 3 Chloratome substituierten Phenols mit Dimethylcarbaminsäurechlorid.

Olin Mathieson Chemical Corporation, New York:

329042 (P 53). Fungizid. Durch Umsetzung eines Oxyds des 2-Mercaptopyridins(-1) mit einem Amin.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

329720 (P 54 und 55). Fungizide der Formel



in welcher Ar einen Arylrest und X SO_2 oder SO bedeutet und n 1, 2 oder 3 ist. Durch Oxydation von Verbindungen der Formel

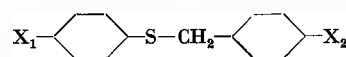


Progil, Société Anonyme, Paris:

330729 (P 54). Fungizid. Durch Behandlung eines Polyphenyls, das 3 bis 10 Chloratome im Molekül enthält, mit einem alkalisch reagierenden Mittel, wodurch mindestens eines der Chloratome durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Boots Pure Drug Company Ltd., Nottingham:

330389 (P 54). Mittel zur Bekämpfung von Milben, enthaltend Verbindungen der Formel



in welcher einer der Substituenten X Fluor, Chlor oder Brom und der andere Brom oder Jod ist.

Esso Research and Engineering Company, Elizabeth (USA):

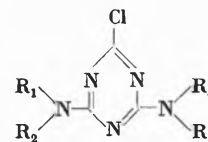
333412 (P 53). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend einen Wirkstoff, der in einem Medium dispergiert ist, das ein durch Polymerisation eines diolefinhaltigen Monomers hergestelltes öliges Polymerisat enthält.

Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

329276 (P 53) Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen, enthaltend als Wirkstoffe organische Verbindungen des vierwertigen Zinns.

J. R. Geigy AG, Basel:

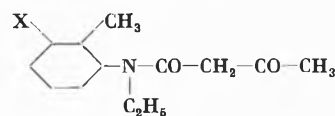
329277 (54). Mittel zur Bekämpfung von Unkraut, enthaltend Verbindungen der Formel



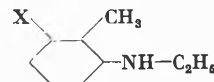
worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylreste bedeuten.

Cilag AG, Schaffhausen:

333173 (55). Verbindungen der Formel



in welcher X Wasserstoff oder Chlor bedeutet. Durch Umsetzung eines Anilins der Formel



mit einem funktionellen Derivat der Acetessigsäure.

A. Halter

Röntgenmikroskopie, ihre Möglichkeiten und Grenzen*

Von V. E. COSSLETT

Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge (England)

Einleitung

Seit Jahren wurden Versuche gemacht, ein Röntgenmikroskop zu konstruieren. Erst in den letzten Jahrzehnten sind die wissenschaftlichen Grundsätze der Röntgenmikroskopie gründlich erforscht und ihre Möglichkeiten und Begrenzungen festgestellt worden. Heute ist man so weit, daß man mit drei verschiedenen Methoden Aufnahmen mit X-Strahlen mit einer Auflösung, die fast gleich der der Lichtmikroskopie ist, machen kann. RÖNTGEN selber hat in seiner allerersten Mitteilung über die neuen Strahlen schon einige Versuche in zwei von diesen Richtungen beschrieben. Er versuchte, eine Brechung der Strahlen in Materie zu messen, konnte aber keine Effekte wahrnehmen. Er schrieb¹: «... daß man mit Linsen die X-Strahlen nicht konzentrieren kann, ist nach dem Mitgeteilten selbstverständlich.» Erst dreißig Jahre später hat man durch genauere Messungen gefunden, daß ein Brechungsindex zwar existiert, der aber nur sehr wenig von Eins verschieden ist. Auch erwähnte RÖNTGEN² einen Versuch zur Herstellung eines Lochkamerabildes. Die ersten Lochbilder wurden kurz nachher von CZERMAK³ veröffentlicht. Da jedoch die Expositionszeiten mit den damals vorhandenen Röntgenröhren sehr lang waren, ist diese Methode völlig aufgegeben worden. Mit den modernen Hochleistungs-Punkt-fokusröhren ist es jetzt möglich, ein Bild mit hoher direkter Vergrößerung und kurzer Belichtungszeit zu erzielen. Die dritte Methode – Mikroradiographie auf Feinkornplatten mit photographischer Nachvergrößerung – wurde von HEYCOCK und NEVILLE⁴ bereits 1898 in Cambridge untersucht. Sie machten Kontaktaufnahmen von einigen Gold-Natrium-Legierungen, um ihre Feinstruktur zu erforschen. 1913 hat GOBY⁵ in Frankreich die ersten biologischen Anwendungen der Mikroradiographie begonnen, die später von DAUVILLIER⁶ und LAMARQUE⁷ fortgesetzt wurden.

Bis ungefähr 1950 war die Mikroradiographie die einzige praktische Methode für Röntgenmikroskopie. Gegenüber der Lichtmikroskopie bietet sie im Prinzip zwei Vorteile: besseres Auflösungsvermögen, weil die Wellenlänge sehr viel kürzer ist, und größere Eindringtiefe, weil der Absorptionskoeffizient im allgemeinen viel kleiner ist. Dazu kommt die Möglichkeit, die vorhandenen chemischen Elemente durch ihre verschiedenen Absorptionskoeffizienten oder ihre Emissionsspektren zu identifizieren, d.h. eine quantitative Mikroanalyse zu machen. Mit diesem lockenden Ziele wurden bedeutende Fortschritte in den letzten zehn Jahren gemacht. Das steigende Interesse auf diesem Gebiet hat uns veranlaßt, mit Unterstützung der International Union of Pure and Applied Physics, ein «Symposium on X-Ray Microscopy and Microradiography» in Cambridge im August 1956 zu veranstalten⁸. Dabei hat sich die Gelegenheit ergeben, einen Überblick über den heutigen Stand der Forschung und der künftigen Möglichkeiten zu gewinnen.

Viele Anordnungen für Röntgenmikroskopie wurden vorgeschlagen, aber nur drei sind bis jetzt zu einem praktischen Mikroskop von hoher Auflösung entwickelt worden:

Das Reflexionsmikroskop, mit polierten Glas- oder Metallspiegeln.

Das Kontaktverfahren, mit optischer Nachvergrößerung.

Die Punktprojektions- oder Schattenmethode, mit direkter Vergrößerung von einem äußerst feinen Röntgenbrennfleck aus.

Zwar ist es im Prinzip möglich, eine Linse für Röntgenstrahlen herzustellen, doch ist der Brechungsindex von allen Stoffen bei dieser kurzen Wellenlänge so wenig von Eins verschieden, daß die Brennweite immer unbrauchbar lang sein müßte.

Das Reflexionsmikroskop

Bei normalem Einfall auf einen Spiegel ist das Reflexionsvermögen fast Null, weil die Röntgenstrahlen tief in die Oberfläche eindringen. Da aber der Brechungsindex *kleiner* als Null ist, muß eine Totalreflexion in Luft stattfinden.

⁸ X-Ray Microscopy and Microradiography, Proceedings of Symposium, Cambridge 1956, Academic Press, New York 1957.

* Vorgetragen vor der Physikalischen Gesellschaft Zürich am 23. Mai 1957.

¹ W. C. RÖNTGEN, *Sitzungsber. Med.-Phys. Ges. Würzburg 1895*, 137 bis 141.

² W. C. RÖNTGEN, *ibid.* 1896, 11-19.

³ P. CZERMAK, *Ann. Physik (Leipzig)* 60 (1896) 760.

⁴ C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE, *Trans. Chem. Soc. (London)* 73 (1898) 714.

⁵ P. GOBY, *C. R. Acad. Sci.* 156 (1913) 686.

⁶ A. DAUVILLIER, *C. R. Acad. Sci.* 185 (1927) 1460.

⁷ P. LAMARQUE, *C. R. Acad. Sci.* 202 (1936) 684.

Der Brechungsindex n ist durch die Wellenlänge λ und die Ordnungszahl Z der Medien bestimmt, wie man aus der klassischen Dispersionstheorie sehen kann. In vereinfachter Darstellung erhält man die Dispersionsformel:

$$n^2 - 1 = (Ne^2Z/\pi m) - 1/(\nu_0^2 - \nu^2),$$

wobei

N die Anzahl der Oszillatoren pro cm^3 ,
 e die Ladung und m die Masse des Oszillators,
 ν_0 die Eigenfrequenz des Oszillators im Grundzustand des Atoms (Frequenz einer Absorptionskante), und
 ν die Frequenz der einfallenden Strahlung, ist.

Mit $\delta = 1 - n$ bekommt man

$$\delta = 2,74 \cdot 10^{10} \cdot \lambda^2 Z \rho / A.$$

Wenn $\lambda = 3A$, $Z/A = 0,5$ und die physikalische Dichte $\rho = 5$, ist das Brechungsdekrement δ gleich $0,6 \cdot 10^{-4}$. Der Glanzwinkel für Totalreflexion Φ_c ist in erster Näherung durch

$$\Phi_c = (2\delta)^{1/2}$$

gegeben. In den oben erwähnten Bedingungen ist der kritische Glanzwinkel in der Größenordnung 10^{-2} , d. h. ungefähr $0,5^\circ$.

Bei streifendem Einfall auf eine Luft-Feststoff-Grenzfläche wird daher ein Röntgenstrahl totalreflektiert. JENTZSCH⁹ hat schon 1929 einige Versuche gemacht, ein einfaches Reflexionsmikroskop auf diese Art zu verwirklichen. Er hat gleich erkannt, daß der Astigmatismus ein großes Hindernis bildet. Bei streifendem Einfall auf einen sphärischen Hohlspiegel entsteht ein linearer Fokus, weil die Fokussierung viel stärker in der meridionalen Ebene (Abb. 1) als in der dazu senkrechten

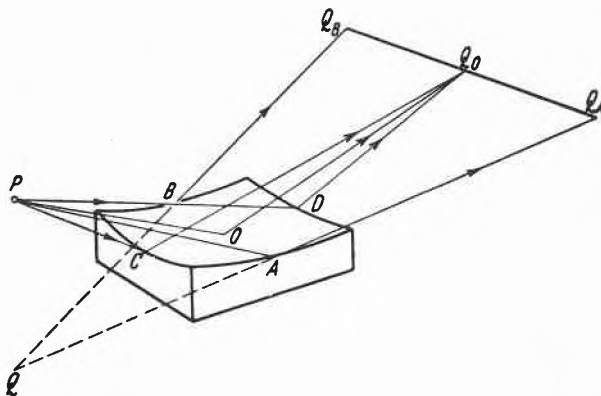


Abb. 1. Bei streifender Reflexion auf einem sphärischen Hohlspiegel entsteht ein astigmatisches Bild (KIRKPATRICK und PATTEE, *Handbuch der Physik*, Band 30 [1957] S. 325, Abb. 13)

sagittalen Ebene wirkt. Erst 1948 haben KIRKPATRICK und BAEZ¹⁰ in Stanford vorgeschlagen, zwei gekreuzte zylindrische Spiegel zu verwenden (Abb. 2). Der erste

⁹ F. JENTZSCH, *Physik. Z.* 30 (1929) 268.

¹⁰ P. KIRKPATRICK und A. V. J. BAEZ, *Opt. Soc. Amer.* 38 (1948) 766.

Spiegel wirkt fokussierend in einer horizontalen Ebene, der zweite in einer vertikalen Ebene. So bekommt man ein Punktbild, doch mit etwaiger Verzeichnung, weil die Vergrößerung des zweiten Spiegels weniger als die des ersten ist.

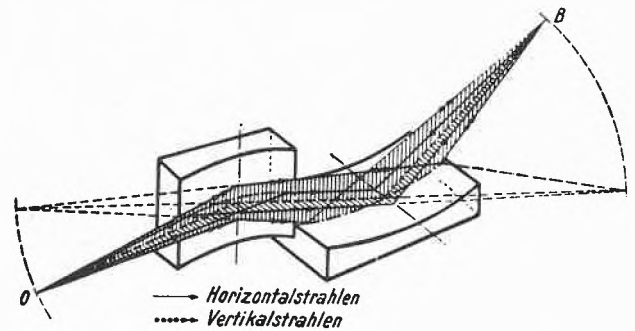


Abb. 2. Totalreflektierendes Zweispiegelsystem, nach KIRKPATRICK und BAEZ¹⁰ (in HILDENBRAND, *Fortschritte der Physik*, Band 4 [1956] S. 20, Abb. 19)

Die optischen Eigenschaften solcher Spiegelsysteme wurden von KIRKPATRICK und seinen Schülern¹¹ gründlich erforscht sowie auch von DYSON¹² in England, MONTEL¹³ in Frankreich, WOLTER¹⁴ und HERRNRING und WEIDNER¹⁵ in Deutschland. Die Abbildungsfehler bei streifendem Einfall sind komplizierter und viel schwerer zu beseitigen als in der normalen Optik, vor allem das Koma und die sphärische Aberration. Die Bildfehler lassen sich zum Teil dadurch reduzieren, daß man zu einem zusammengesetzten Mikroskop übergeht, dessen Optik aus zwei Paaren solcher gekreuzter Zylinderspiegel besteht. Wenn man von der sphärischen oder zylindrischen Symmetrie der Spiegelfläche abgeht und statt dessen elliptische oder paraboloiden Formen nimmt, sollte man noch bessere Auflösungen bekommen.

KIRKPATRICK und BAEZ¹⁰ und später auch PATTEE¹⁶ und MCGEE¹⁷ haben das Zweispiegelmikroskop experimentell untersucht und bald eine Auflösung von ungefähr 1μ erreicht. Aber weiterzukommen scheint sehr schwierig zu sein. Die Schwierigkeiten bestehen hauptsächlich darin, daß a) die Spiegeloberfläche die gewählte Form innerhalb weniger als 50 \AA genau besitzen soll und b) daß die Oberfläche so gut poliert sein sollte, daß keine lokalen Schleifspuren oder Unebenheiten größer als ungefähr 10 \AA vorkommen. Diese Bedingungen sind mehr als eine Größenordnung höher als in der bisher bekannten glasoptischen Technik. KIRKPATRICK hat meistens unbedampfte Glas- oder Quarzspiegel gebraucht und hat besondere Polier- und Prüfverfahren entwickelt. Vor kurzem ist es MCGEE¹⁷ gelungen, ein Auflösungsver-

¹¹ P. KIRKPATRICK und H. H. PATTEE, *Handbuch der Physik*, Band 30 (1957) S. 305.

¹² J. DYSON, *Proc. Phys. Soc. B* 65 (1952) 580.

¹³ M. MONTEL, *Rev. Opt.* 32 (1953) 585.

¹⁴ H. WOLTER, *Ann. Physik (Leipzig)* 10 (1952) 94 und 286.

¹⁵ G. HERRNRING und W. WEIDNER, in G. HILDENBRAND, *Fortschritte der Physik*, Band 4 (1956) S. 1.

¹⁶ H. H. PATTEE, Dissertation, Stanford University, 1953.

¹⁷ J. F. MCGEE, Dissertation, Stanford University, 1956.

mögen von ungefähr $0,5 \mu$ mit einem Silbergitter als Testobjekt zu erreichen. Sein Mikroskop verwendete zwei einstellbare Aperturen und nur zwei Spiegel, weil die genaue Einstellung von vier Spiegeln bei so kleinen Glanzwinkeln sehr umständlich wird. Er hat Aluminium-K-Strahlung ($8,3 \text{ \AA}$) benutzt, weil sie einen hohen Absorptionskoeffizienten in biologischen Stoffen besitzt. Die Spiegel hatten einen Krümmungsradius von $8,5 \text{ m}$, eine Brennweite von $6,4 \text{ cm}$. Um kurze Expositionszeiten (etwa 10 min) zu erhalten, sind die Bilder bei nur 7facher primärer Vergrößerung gemacht. Inzwischen hat auch HINK¹⁸ in Berlin über ähnliche Versuche mit zwei gekreuzten Hohlspiegeln berichtet. Er hat ein Feinfokusröntgenrohr mit elektrostatischer Fokussierung konstruiert und bekommt eine Expositionszeit von ungefähr einer Stunde bei 120facher primärer Vergrößerung. Sein Auflösungsvermögen ist aber noch nicht so hoch wie beim Mikroskop von MCGEE.

In letzter Zeit hat PATTEE¹⁹ ein Vierspiegelsystem durchgerechnet. Es besteht aus einem Paar gekreuzter Ellipsoide, kombiniert mit einem Paar gekreuzter Paraboloide, und soll ein Auflösungsvermögen von 500 \AA bei einem Objektfeld von 20μ haben. WOLTER¹⁴ hat ähnliche Systeme vorgeschlagen, aber mit Spiegeln von voller Rotationssymmetrie, um den Astigmatismus gleichzeitig zu beseitigen. Sie sind jedoch alle, wie auch das System von PATTEE, schwierig herzustellen und sehr umständlich zu zentrieren. Es wird bestimmt ziemlich lange dauern, bis auf diesem Wege ein Hochauflösungsreflexionsmikroskop hergestellt ist.

Die Kontaktmikroradiographie

Die zwei anderen Methoden der Röntgenmikroskopie, das Kontakt- und das Schattenverfahren, sind viel leichter zu gebrauchen, und, richtig gesehen, sind sie sehr nahe verwandt (Abb. 3). Wenn ein Objekt O (Durchmesser d) von einem Brennfleck F (Durchmesser f) die Entfernung a hat und von einer Beobachtungsebene B die Entfernung b , so entsteht ein Halbschatten von einer Breite p :

$$p = f \cdot b/a$$

Die Vergrößerung V ist durch $V = (a + b)/a$ gegeben. In der makroskopischen Radiographie ist es üblich, diese Randunschärfe als das effektive Auflösungsvermögen anzunehmen. Bezogen auf den Objektraum, wird es zu

$$p_0 = p/V = f \cdot b/(a + b).$$

Wenn man es mit einem Punktobjekt zu tun hat, ist eine Kontrastgrenze noch einzuführen, weil es mit abnehmender Objektgröße immer schwieriger wird, das Objekt überhaupt zu sehen. Der Kernschatten u wird immer kleiner. Am einfachsten setzt man als Kontrastgrenze die Bedingung $u = 0$. Wie man von der Inten-

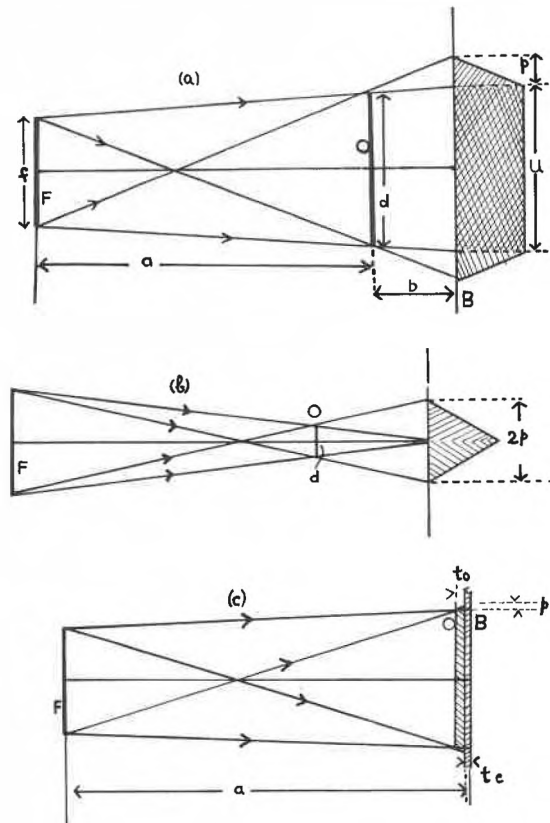


Abb. 3. Kontaktmikroradiographie: (a) Allgemeine geometrische Bedingungen; (b) kritische Auflösungsbedingung ($u = 0$); (c) praktische experimentelle Anordnung, mit der Objektprobe direkt auf die Photoemulsion E gelegt

sitätsverteilung sofort sieht (Abb. 3b), ist das Objekt noch ganz deutlich zu sehen und leicht von einem Nachbarpunkt zu trennen. Mit

$$u = \{(a + b)d - fb\}/a = 0,$$

hat man

$$d = fb/(a + b) = p_0.$$

Nimmt man das als Kontrastgrenzbedingung an, so sieht man, daß der Halbschatten gleich der Objektgröße wird, was man als das richtige Auflösungsvermögen δ (eigentlich die Beobachtungsgrenze) betrachten kann. Also

$$\delta = fb/(a + b) = p_0/(a + b).$$

Das Kontaktverfahren bedingt einen sehr kleinen Bildabstand b (Abb. 3c), das Projektionsverfahren einen sehr kleinen Objektabstand a . Also, mit $b \ll a$ hat man $\delta = p$ und mit $a \ll b$ hat man $\delta = f$. Das heißt, in dem Kontaktverfahren ist das Auflösungsvermögen durch die Halbschattenbreite und daher durch die photographische Korngröße und in dem Projektionsverfahren durch den Brennfleckdurchmesser bestimmt. In der Kontaktmethode muß man also, um die Halbschattenbreite klein zu halten, entweder mit einer sehr großen Objektentfernung (= Kameralänge) oder mit einer sehr kleinen Korngröße arbeiten. In beiden Fällen wird die Expositionszeit ziemlich lang (10 min oder noch länger).

¹⁸ W. HINK, siehe ⁸, S. 151.

¹⁹ H. H. PATTEE, siehe ⁸, S. 135.

In der Tat wird die Mikroradiographie fast immer mit einem ziemlich kleinen Brennpunkt (~ 1 mm) in 10 bis 20 cm Entfernung von einer Emulsion von äußerst feiner Korngröße gemacht. Die Objektprobe, in Form einer Schicht oder eines Mikrotomschnittes, wird direkt auf die Emulsion bzw. auf eine Zwischenschicht von Nitrocellulose oder Plastik gebracht, um die spätere Entfernung des Objektes vor der photographischen Entwicklung zu erleichtern.

Die Kontaktmikroradiographie findet jetzt viele Anwendungen, insbesondere in der Metallographie und in der Biologie. ENGSTRÖM in Stockholm²⁰ hat sie als eine Forschungsmethode in der Cytologie weit entwickelt. In Zusammenarbeit mit COMBÉE (Philipskonzern, Eindhoven) hat er eine geeignete Röntgenröhre und eine Kamera konstruiert²¹, die jetzt serienmäßig hergestellt werden. Die Kamera ist sehr kurz und kann entlüftet werden, um Absorptionsverluste bei weichen Röntgenstrahlen zu vermindern. Die Spannung ist zwischen 1 und 5 kV variierbar. Das Berylliumfenster ist nur 50μ

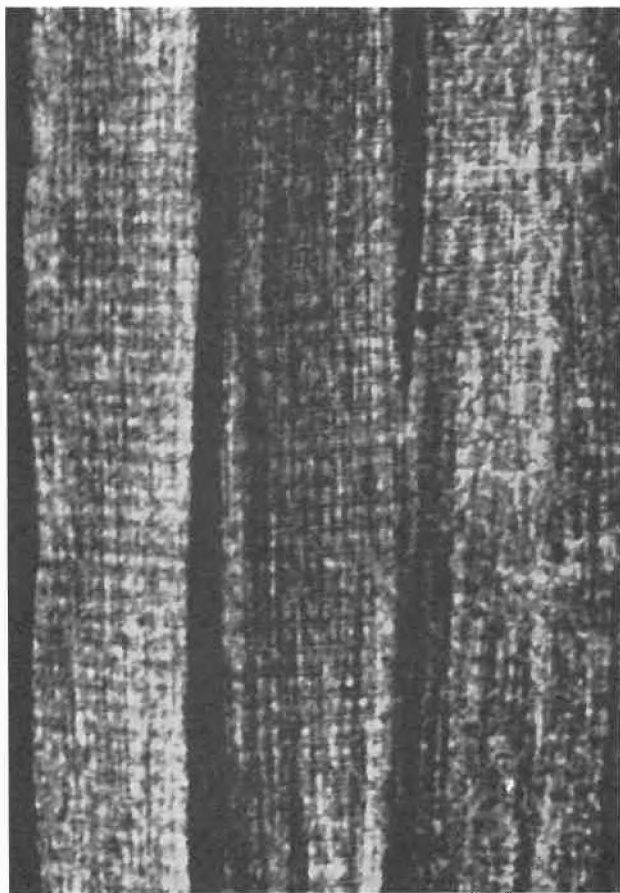


Abb. 4. Kontaktaufnahmen von unbehandelten Muskeln von Ratte, bei 600 V aufgenommen und $1600\times$ nachvergrößert (ENGSTRÖM, LUNDBERG und BERGENDAHL, *J. Ultrastructure Res.* 1 [1958] 147, Abb. 11)

²⁰ A. ENGSTRÖM, *Acta Radiol., Suppl.* 63 (1946).

²¹ B. COMBÉE und A. ENGSTRÖM, *Biochim. Biophys. Acta* 14 (1954) 432.

dick; bei einer Wellenlänge von 4 \AA kommen 80% der Strahlung, bei 8 \AA immer noch 20% durch. Jetzt will ENGSTRÖM mit noch längeren Wellenlängen (20–50 \AA) arbeiten. Kürzlich hat er²² eine «Midget-camera» für 500 bis 1500 V Spannung für Zellforschung beschrieben. Seine besten Aufnahmen zeigen eine Auflösung von 0,25 bis $0,5 \mu$, bei einer Expositionszeit von ungefähr 20 min (Abb. 4). Solche Ergebnisse sind nur mit Ultrafeinkornplatten, wie z. B. Lippmann- oder Kodak-«Maximum Resolution»-Emulsionen, zu erzielen. Sie haben oft eine Korngröße unter $0,1 \mu$. Das Auflösungsvermögen ist aber eigentlich durch das der optischen Nachvergrößerung begrenzt, das nicht besser als $0,2 \mu$ sein kann.

ENGSTRÖM²³ hat die Mikroradiographie auch für mikroanalytische Zwecke sorgfältig entwickelt. In dem erhaltenen Röntgenbild ist der Kontrast hauptsächlich von der Absorption der Röntgenstrahlen in den verschiedenen Komponenten der Objektprobe bestimmt, die bekanntlich mit der Ordnungszahl Z eines Elementes sehr rasch zunimmt. Am besten macht man zwei Intensitätsmessungen, je eine an beiden Seiten einer Absorptionskante des zu bestimmenden Elementes (Abb. 5). Aus der Differenz der Messungen kann man die

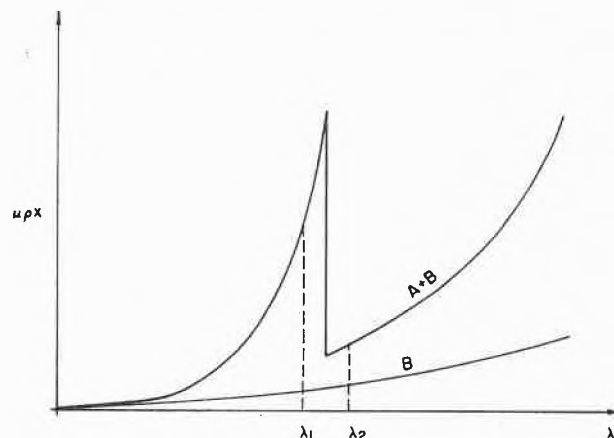


Abb. 5. Schematische Darstellung von Absorptionsmikroanalyse durch zwei Intensitätsmessungen in der Nähe der Absorptionskante des zu bestimmenden Elementes A in Anwesenheit eines zweiten Elementes B (ZEITZ und BAEZ, in *X-Ray Microscopy and Microradiography*, Academic Press, New York 1957, S. 424, Abb. 4)

Menge des Elementes je cm^2 (die «Massendicke») direkt berechnen. Wenn die Probedicke bekannt ist, kann die absolute Masse des Elementes quantitativ bestimmt werden. Durch genaue Photometrierung der Mikrobilder ist es möglich, eine Empfindlichkeit von 1% in einem Volumen von ungefähr 1 Kubikmikron zu erzielen, d. h. eine Masse von 10^{-13} g örtlich wahrnehmbar zu machen. So hat man eine sehr wertvolle Methode für die Mikroanalyse zur Verfügung, die schon viele Anwendungen in der cytologischen Forschung gefunden hat. LINDSTRÖM²⁴ hat einen besonderen Apparat für diese Rönt-

²² A. ENGSTRÖM und B. LUNDBERG, *Exp. Cell Res.* 12 (1957) 198.

²³ A. ENGSTRÖM, siehe ⁸, S. 24.

²⁴ B. LINDSTRÖM, *Acta Radiol., Suppl.* 125 (1955).

genspektrometrie gebaut und Bestimmungen des Schwefel- und Phosphorgehaltes einiger biologischer Organe gemacht. Auch in der Metallurgie ist dieses mikroanalytische Verfahren leicht zu verwenden, doch ist es dort einfacher mit dem Projektionsmikroskop zu arbeiten.

Die Punktprojektionsmikroskopie

Schon 1939 hat VON ARDENNE²⁵ vorgeschlagen, einen sehr kleinen Röntgenbrennpunkt von großer Helligkeit durch Fokussierung eines Kathodenstrahlbündels mit Elektronenlinsen zu erzeugen. Erst zehn Jahre später sind die ersten erfolgreichen Versuche in dieser Richtung von COSSLETT und NIXON^{26, 27} veröffentlicht worden. Die Anordnung ist in Abb. 6 schematisch dargestellt.

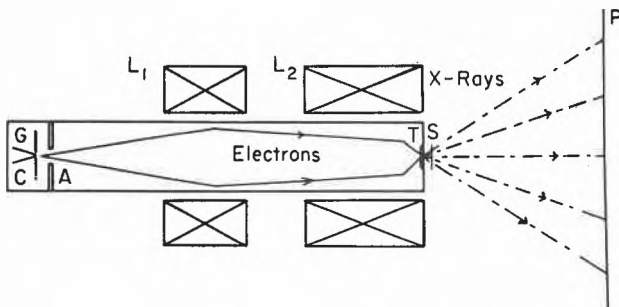


Abb. 6. Schematisches Diagramm des Projektionsmikroskops (COSSLETT, NIXON und PEARSON, in *X-Ray Microscopy and Microradiography*, Academic Press, New York 1957, S. 96, Abb. 1)

Die magnetischen Linsen L_1 , L_2 bilden die Kathode in verkleinertem Maßstab auf die Antikathode T . G ist das Gitter (Wehnelt-Zylinder) und A die Anode der Elektronenkanone. Bei einer Vergrößerung von $1/100$ ist der Brennfleckdurchmesser weniger als 1μ . Als Antikathode dient eine Metallfolie T von einer Dicke von $0,1 \mu$ bis 5μ , entsprechend den Elementen (Aluminium, Gold, Kupfer, Wolfram, Silber). Die Röntgenstrahlen von diesem Ultrafeinfokus werfen ein Bild P von einer Objektprobe S , die ganz nahe an die Antikathode, jedoch außen an die Rohre herangebracht wird. Die Vergrößerung dieses «Schattenbildes» ist einfach durch den Quotient b/a gegeben, wobei a die Objektweite und b die Bildweite ist. Zum Beispiel mit $a = 1 \text{ mm}$ und $b = 10 \text{ cm}$ ist die Vergrößerung 100fach; mit $a = 0,1 \text{ mm}$ ist sie schon 1000fach.

Um die Expositionszeit klein zu halten, braucht man eine kleine Kameralänge (b) und einen möglichst hellen Brennfleck. Wenn die Antikathode gleichzeitig als Austrittsfenster dient, bekommt man sehr gute Wärmeleitungsbedingungen (COSSLETT²⁸): In erster Näherung nimmt die Wärmeleitung mit dem Radius des Brennflecks, die Energiezufuhr aber mit dem Quadrat des Radius zu. Daher steigt die Anodenbelastbarkeit unge-

fähr reziprok mit dem Radius an. In einem Brennpunkt von Durchmesser 1μ z.B. kann man dauernd einen Strom von 10 Mikroampère bei 10 kV Anodenspannung konzentrieren ohne irgendeine künstliche Kühlung der Antikathode; das ergibt eine Belastung von 100 kW je mm^2 . Die Dicke der Folie soll ungefähr gleich der Reichweite der Elektronen sein, um ihre Energie völlig auszunutzen. Doch ist die Röntgenstrahlenquelle auch seitwärts um etwa diese Distanz durch Elektronenstreuung ausgebreitet. Daher muß man für hohe Auflösung die Foliendicke noch kleiner machen, was eine Verminderung der Röntgenausbeute mit sich bringt. Immerhin ist die Ausbeute sehr klein bei diesen kleinen Spannungen (2–10 kV). Wir machen zurzeit eine genauere Untersuchung der optimalen Bedingungen für die Erzeugung weicher Röntgenstrahlen. Die Verwendung einer Spitzenkathode mag dabei sehr nützlich sein (HIBI²⁹; SAKAKI und MÖLLENSTEDT³⁰).

Gegenüber der Kontaktmethode kann man in der Projektionsmethode eine viel gröbere Photoemulsion verwenden. Der Korndurchmesser braucht eigentlich nur so klein wie die Halbschattenbreite in der gewählten Bildebene zu sein. Allerdings kann man in der Kontaktmethode mit einem entsprechend größeren Brennfleck arbeiten. Die photographische Empfindlichkeit steigt aber ungefähr mit dem Quadrat der Korngröße, während die Anodenbelastung nur direkt mit dem Brennfleckdurchmesser zunimmt. So kommt man in der Schattenmethode mit einer kürzeren Belichtungszeit aus als in der Kontaktmethode, bei gleicher Kameralänge und gleicher Auflösung.

Die Auflösung eines Projektionsbildes ist in erster Linie von dem Durchmesser der Strahlungsquelle, in zweiter Linie von der FRESNELSchen Beugung an den Objektdetails bestimmt. Mit einer Antikathode aus Gold von $0,1 \mu$ Dicke, ist es NIXON³¹ gelungen, eine Auflösung von ungefähr $0,2 \mu$ zu erreichen – was schon dem Gebiet der Ultraviolett-mikroskopie entspricht (Abb. 7). Ein weißer Rand um die Gitterstege ist deutlich zu sehen, der von der FRESNELSchen Beugung verursacht

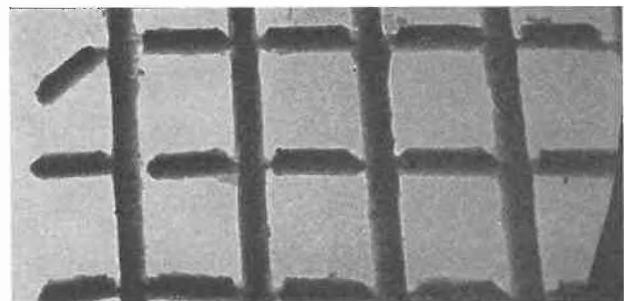


Abb. 7. Projektionsaufnahmen von einem Silbergitter (Stegbreite $2-3 \mu$, Periode 17μ), mit FRESNEL-Beugungsränder (10 kV, $1000 \times$). (NIXON, *Nature* 175 [1955], 1078, Abb. 2)

²⁵ M. VON ARDENNE, *Naturwiss.* 27 (1939) 485.

²⁶ V. E. COSSLETT und W. C. NIXON, *Nature* 168 (1951) 24.

²⁷ V. E. COSSLETT und W. C. NIXON, *Proc. Roy. Soc. B* 140 (1952) 422.

²⁸ V. E. COSSLETT, *Proc. Physic. Soc. B* 65 (1952) 782.

²⁹ T. HIBI, *J. Electron Microscopy* (Japan, engl. ed.) 4 (1956) 11.

³⁰ Y. SAKAKI und G. MÖLLENSTEDT, *Optik* 13 (1956) 193.

³¹ W. C. NIXON, *Proc. Roy. Soc. A* 232 (1955) 475.

wird. Das Bild ist bei einer primären 500fachen Vergrößerung bei einer Expositionszeit von 5 min gemacht. Mit modernen magnetischen Elektronenlinsen kann man Brennpunkte bis hinunter zu 100 Å ohne besondere Schwierigkeiten machen. Die Begrenzung des Auflösungsvermögens hängt von der Ausbreitung des Elektronenstrahles in der Antikathode ab. Bis 500 Å können wir sicher kommen, ohne daß die Expositionszeiten zu lang werden. Mit besseren Kathoden und noch mehr mit korrigierten Elektronenlinsen (die noch nicht vorhanden sind) lassen sich 200 bis 300 Å erreichen. Ob es sich lohnt, weiter hinunter mit dem Elektronenmikroskop Konkurrenz zu machen, ist sehr fraglich, weil die Absorption auch von weichen Röntgenstrahlen in biologischen Einzelheiten dieser Dicke sehr klein wird. Eine hohe Auflösung nützt nichts, wenn nicht genügend Kontrast vorhanden ist, um das Bild überhaupt sichtbar zu machen.

Wir haben eine ganze Reihe von Anwendungen des Projektionsverfahrens schon untersucht. Es hat den Vorteil gegenüber der Kontaktmikroradiographie, daß die Objekte nicht in engem Kontakt mit einer empfindlichen photographischen Schicht gebracht werden müssen. Man kann das Präparat auch leichter behandeln, z. B. thermisch oder mechanisch; oder in der Biologie lassen sich eine Reihe von Bildern während der verschiedenen Stadien einer chemischen oder enzymatischen Behandlung aufnehmen. Auch ist es leichter, in der Projektionsmethode Stereoaufnahmen zu machen, was in der

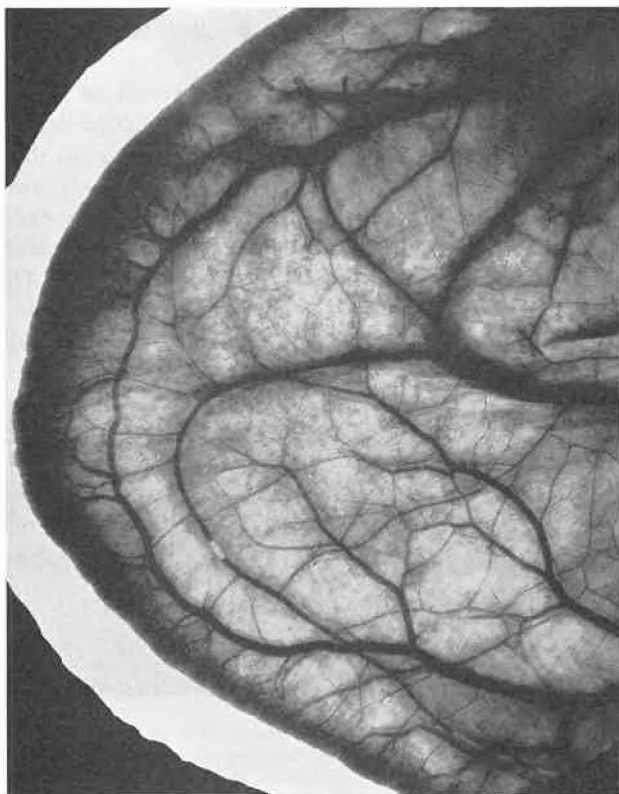


Abb. 8. Ohrenspitze eines Kaninchens, mit Blutkapillaren, nach Thorotrastinjektion; Projektionsaufnahmen bei 15 kV; 4 \times . (R. L. DE C. H. SAUNDERS, 1957, unveröffentlicht)

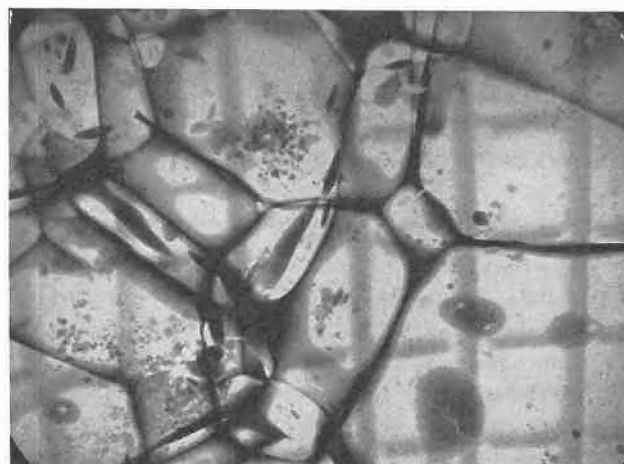


Abb. 9. Aluminium-Zinn-Legierung mit 6% Zinn; die schwarzen Linien sind die Korngrenzen mit hohem Zinngehalt; Projektionsaufnahmen bei 20 kV; 300 \times (NIXON, *Proceedings of the International Conference on Electron Microscopy, London, 1954*, Royal Microscopical Society, London 1956, S. 307, Abb. 9)

Arteriographie wie auch in der Metallurgie schon Anwendung gefunden hat. In Abb. 8 sieht man die Blutkapillaren des Ohrs eines Kaninchens nach Injektion mit einem Kontrastmedium («Thorotrast»); ein Versuch, der auch am lebenden Tier durchgeführt werden kann (SAUNDERS³²). Abb. 9 zeigt die räumliche Innenstruktur einer Aluminium-Zinn-Legierung, die noch viel deutlicher in Stereoaufnahmen herauskommt (NIXON³³). Anwendungen in der Geologie (JACKSON³⁴, LONG und MCCONNELL³⁵), in der Entomologie (SMITH³⁶), in der Medizin (MOSLEY, SCOTT und WYCKOFF³⁷, HEWES *et al.*³⁸) und in der Holzforschung (JACKSON³⁹) sind auch schon veröffentlicht worden.

Die Projektionsmethode ist auch sehr leicht anwendbar für die Aufnahme von Mikrobeugungsdiagrammen, wobei die chemische Identität einer Probe bestimmt werden kann. Wenn nur sehr kleine Einzelkristalle vorhanden sind, gibt die Helligkeit des Brennflecks und die Möglichkeit, sie ganz nahe heranzubringen, eine große Verminderung der Expositionszeit gegenüber einer gewöhnlichen Röntgenröhre. Eine Aufnahme von AgBr-Mikrokristallen z. B. ist in 10 Minuten anstatt 10 Stunden gemacht (NIXON⁴⁰).

Noch anwendungsreicher ist die Projektionsmethode in der Mikroanalyse. Absorptionsspektrometrie ist leicht durchzuführen. Gegenüber der Kontaktmethode kann

³² R. L. DE C. H. SAUNDERS, *Nature* 180 (1957) 1353.

³³ W. C. NIXON, *Proceedings of the International Conference on Electron Microscopy, London, 1954*, Royal Microscopical Society, London 1956, S. 307.

³⁴ C. K. JACKSON, siehe ⁸, S. 623.

³⁵ J. V. P. LONG, Thesis, Cambridge 1958; J. V. P. LONG und J. D. C. MCCONNELL, *Miner. Mag.* (im Druck).

³⁶ D. S. SMITH, siehe ⁸, S. 492.

³⁷ V. M. MOSLEY, D. B. SCOTT und R. W. G. WYCKOFF, *Science* 124 (1956) 683, *Biochim. Biophys. Acta* 24 (1957) 235.

³⁸ C. G. HEWES, W. C. NIXON, A. V. BAEZ und O. F. KAMPMEIER, *Science* 124 (1956) 129.

³⁹ C. K. JACKSON, siehe ⁸, S. 487.

⁴⁰ W. C. NIXON, siehe ⁸, S. 336.

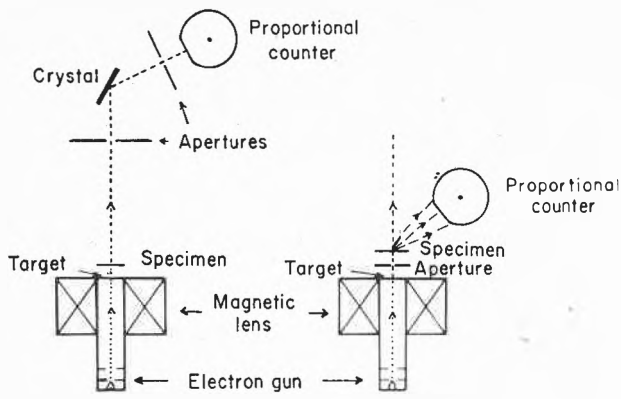


Abb. 10. Schematisches Diagramm der Anordnung für Mikroanalyse (a) durch Absorption und (b) durch Fluoreszenzerregung, mit Hilfe eines Punktprojektionsröntgenmikroskops (LONG und COSSLETT, in *X-Ray Microscopy and Microradiography*, Academic Press, New York 1957, S. 435, Abb. 1)

man die Bilder mit einem relativ breiten Lichtstrahl photometrieren, anstatt mit einer mikrophotometrischen Anordnung. Noch besser bestimmt man die durchgelassene Röntgenstrahlintensität an ausgewählten Stellen des Objektes direkt mit einem Zählrohr (Abb. 10a). Auch ist die Projektionsmethode zur Fluoreszenzanalyse geeignet, wobei die primären Röntgenstrahlen die charakteristische Strahlung der vorhandenen Elemente anregen. Diese sekundäre Strahlung wird dann entweder mit einem einfachen proportionalen Zählrohr oder mit Hilfe eines Kristallspektrometers registriert (Abb. 10b). Hierbei bekommt man eine höhere Empfindlichkeit als in der Absorptionsanalyse (LONG und COSSLETT⁴¹).

Es kann unter bestimmten Bedingungen vorteilhafter sein, eine Mikroanalyse durch direkte Röntgenstrahlerregung zu machen. Der Brennfleck («Elektronensonde») wird einfach auf die Objektfläche geworfen und die erregten Röntgenstrahlen (K- oder L-Linien) werden mit einem Spektrometer oder Zählrohr analysiert. Eine solche Emissionsanalyse mit einer Sonde von

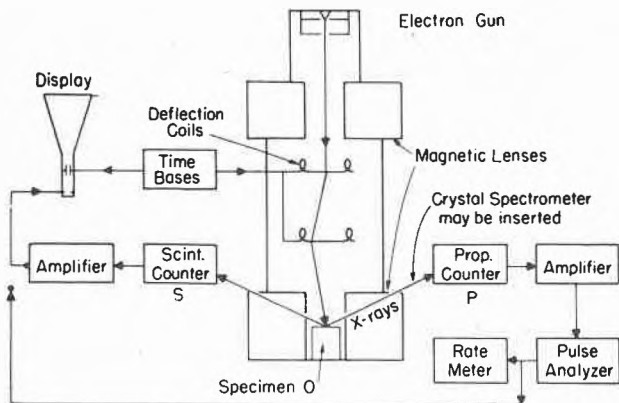


Abb. 11. Blockdiagramm des Röntgenrastermikroskops (DUNCUMB und COSSLETT, in *X-Ray Microscopy and Microradiography*, Academic Press, New York 1957, S. 377, Abb. 3)

⁴¹ J. V. P. LONG und V. E. COSSLETT, siehe ⁸, S. 435.

ungefähr 2 μ Durchmesser ist zum erstenmal von CASTAING⁴² gemacht worden. Vor kurzem haben wir eine viel schneller arbeitende Anordnung gebaut, die so auf Fernsehtechnik basiert wird, daß man ein Elektronen- oder Röntgenbild der Oberfläche erhält (DUNCUMB und COSSLETT⁴³, DUNCUMB⁴⁴). Die Elektronensonde wird hier in einem gewöhnlichen, aber langsamen Raster über die Oberfläche gesteuert. Die emittierten sekundären Elektronen bzw. die erzeugten Röntgenstrahlen werden in einem Zählrohr registriert, und danach wird dieses Signal durch einen Vervielfacher auf einen Fernsehbildschirm gebracht (Abb. 11). Die örtliche Helligkeit dieses Bildes entspricht also der örtlichen Röntgenstrahl- (bzw. Sekundärelektronen-)ausbeute der Oberfläche. Man kann auf diese Weise ein Bild mit einer bestimmten Emissionslinie herstellen, worin die Verteilung eines Elementes qualitativ dargestellt wird (Abb. 12). Für quantitative Bestimmungen wird die Elektro-

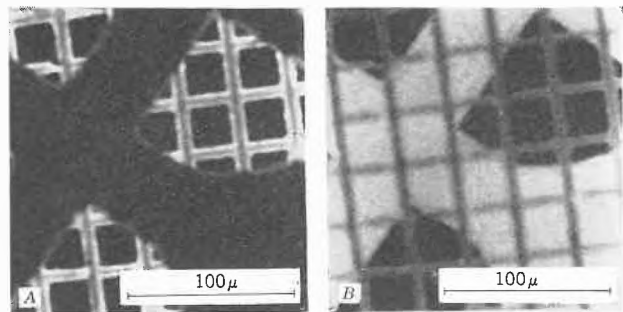


Abb. 12. Röntgenemissionsbild von einem Silbergitter (Periode 32 μ) und einem Kupfergitter (Periode 130 μ), (A) mit AgL-Strahlung und (B) mit CuK-Strahlung, in dem Röntgenrastermikroskop aufgenommen (240 \times). (DUNCUMB und COSSLETT, in *X-Ray Microscopy and Microradiography*, Academic Press, New York 1957, S. 379, Abb. 6)

nensonde über einen beliebigen Punkt stillstehend gehalten, während ein Kristallspektrometer mit einem automatischen Schreiber die Intensität der verschiedenen Röntgenlinien aussortiert (Abb. 13).

Obwohl dieses «Röntgenrastermikroskop» bis jetzt eine Auflösung von nur 0,5 bis 1 μ besitzt, hat es schon viele Anwendungen in der Geologie, in der industriellen Biologie und besonders in der Metallurgie⁴⁵ gefunden. Man kann ein Element mit einer Genauigkeit von 0,1% in einem Volumen von ungefähr 1 Kubikmikron quantitativ analysieren, d. h. seine örtliche Verteilung bis zu einer Menge von 10^{-14} g feststellen. Daher ist es möglich, Fremdelemente, Ausscheidungen usw. in kleinster Menge und in den frühesten Stadien eines Vorganges zu identifizieren. Obwohl die Unterscheidung zwischen Karbiden und Nitriden in eisenhaltigen Metallen noch nicht ge-

⁴² R. CASTAING, Thesis, Paris 1951.

⁴³ P. DUNCUMB und V. E. COSSLETT, siehe ⁸, S. 374; *Proceedings of the Conference on Electron Microscopy, Stockholm 1956* (ALMQVIST und WIKSELL), Stockholm 1957, S. 12.

⁴⁴ P. DUNCUMB, siehe ⁸, S. 617.

⁴⁵ D. A. MELFORD und P. DUNCUMB, *Metallurgia* 57 (1958) 341.

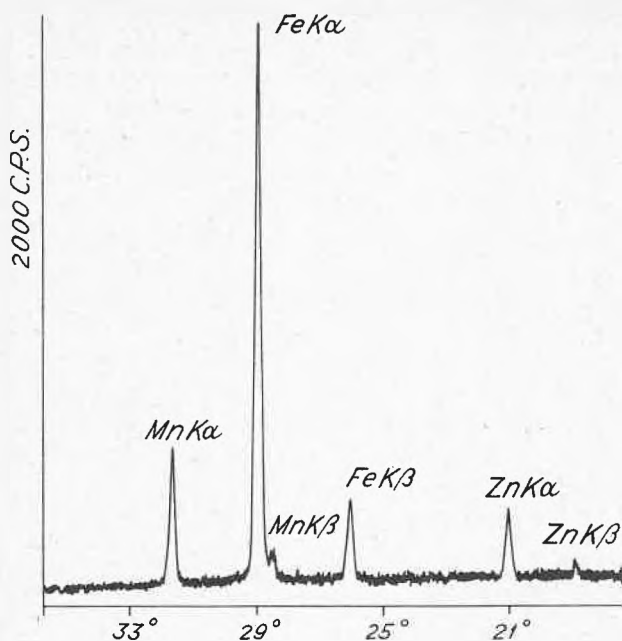


Abb. 13. Relative Intensität der charakteristischen Röntgenemissionslinien von ungefähr 10^{-12} cm³ eines Ferrites (P. DUNCUMB, unveröffentlicht)

lungen ist, stehen nur technische Hindernisse in dem Wege: Man braucht ein empfindliches Registriersystem für sehr weiche Röntgenstrahlen (30–50 Å). Die örtliche Auflösung kann wahrscheinlich noch um eine Größenordnung besser, bis $0,1 \mu$ gemacht werden. Wegen Ver-

minderung der Röntgenintensität wird es sehr schwierig, mit noch kleineren Elektronensonden ein Oberflächenbild zu erhalten. Punktweise quantitative Analyse in kleineren Bezirken wird man jedoch machen können, denn man braucht nur mit dem Zählrohr länger zu registrieren, wenn die Intensität abfällt. Daher kann man eine untere Grenze für die Mikroanalyse noch nicht abschätzen; wahrscheinlich liegt sie in der Größenordnung von wenigen hundert Ångström-Einheiten.

Schlußbemerkungen

Es ist nicht möglich gewesen, in diesen paar Zeilen mehr als einen Überblick über die Fortschritte in der Röntgenmikroskopie in den letzten Jahren zu geben. Die Einzelheiten und insbesondere die Beschreibung der sehr wichtigen und umfangreichen Anwendungen der Kontaktmikroradiographie in der Biologie sind aus den Referaten und in erster Linie aus den *Proceedings of the Cambridge X-Ray Symposium* sowie aus den zusammenfassenden Berichten^{11, 46, 47} zu entnehmen. Hoffentlich hat diese kurze Skizze jedoch klargemacht, wie weit die neuen Methoden von physikalischem und auch chemischem Interesse sind, einerseits für sich selber, andererseits als Ergänzung der bestehenden mikroskopischen Forschungsmethoden.

⁴⁶ G. HILDENBRAND, *Ergeb. exakt. Naturwiss.* 30 (1958) 1.

⁴⁷ V. E. COSSLETT und W. C. NIXON, *X-Ray Microscopy*, Cambridge, im Druck.

Sur la teneur en chrome des ciments

Par R. FLATT

Laboratoire de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne

On sait depuis longtemps que les personnes qui travaillent d'une manière régulière avec du ciment peuvent être atteintes, au bout d'un certain temps, d'un eczéma dû au contact avec cette matière. Cette maladie professionnelle qu'on observe surtout chez les maçons est difficile à guérir et les rechutes sont fréquentes, à moins que le contact avec le ciment soit totalement supprimé. Il arrive que des maçons atteints de l'eczéma au ciment doivent abandonner leur profession et apprendre un nouveau métier. Les statistiques de la Caisse Nationale suisse d'Assurance en cas d'Accidents montrent que parmi les dermatoses professionnelles l'eczéma au ciment occupe la première place. Pendant la période de 1922 à 1929, sur 3060 cas de dermatoses professionnelles annoncées à la Caisse Nationale, il y avait 775 cas d'eczéma au ciment, soit 25%. En 1953, il y avait 717 cas d'eczéma au ciment sur 1979 cas de dermatoses professionnelles, soit 36%.

Le ciment est une matière fortement basique. On a admis pendant longtemps que l'eczéma était provoqué par cette basicité. En 1949, H. JAEGER et E. PELLONI¹ ont communiqué, au Congrès de la Société suisse de

¹ H. JAEGER et E. PELLONI, *Dermatologica* 100 (1950) 207.

Dermatologie et de Vénérologie, les résultats de leurs recherches se rapportant aux tests épicutanés aux bichromates. Ces auteurs ont remarqué que les sujets atteints d'eczéma au ciment, en particulier les maçons, donnaient tous un test positif au bichromate de potassium, tandis que d'autres eczémateux avaient un test négatif.

En poursuivant leurs recherches, JAEGER et PELLONI ont constaté que seuls les composés de chrome hexavalent (chromates) peuvent provoquer un test positif. Les sels de chrome trivalent ne donnent aucune réaction.

A la suite de ces constatations, nous avons analysé un certain nombre de ciments. Nous avons, en effet, trouvé que la plupart des ciments contiennent une faible quantité de chromate soluble dans l'eau. Outre cette teneur en chrome hexavalent, il y a dans tous les ciments des composés de chrome trivalent. Ces derniers ne passent pas en solution lorsqu'on extrait les ciments par de l'eau.

Il était important de connaître la provenance du chrome dans les ciments. Certains auteurs ont admis

que la teneur en chrome est due à l'usure des appareils en acier chromé de l'industrie du ciment². D'autre part, il était nécessaire d'examiner les matières premières employées pour la fabrication des ciments afin d'y déceler des traces de chrome.

Etant donné l'importance du problème du point de vue de la santé publique, nous nous sommes proposé de faire une étude approfondie sur la teneur en chrome des produits de l'industrie suisse du ciment.

La première partie de notre étude était consacrée à la mise au point de méthodes de dosage pour les traces de chrome contenues dans les diverses matières. Les procédés d'analyse que nous avons adoptés sont décrits en détails dans un mémoire qui paraîtra prochainement dans les *Analytica Chimica Acta*. En résumé, nous opérons de la façon suivante.

a) Dosage du chrome total

Le produit à analyser (minerai, clinker, ciment, etc.) est désagrégé par fusion avec du borax anhydre (10 parties de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pour 1 partie de matière). La masse de réaction est traitée par de l'acide sulfurique dilué, puis on oxyde le Cr^{+++} en CrO_4^{--} par le persulfate de potassium en présence de AgNO_3 . On précipite le fer et l'aluminium par addition d'ammoniaque et on dose dans le filtrat l'anion chromate colorimétriquement avec la diphenylcarbazide.

b) Dosage de l'anion chromate

On extrait la matière à analyser par de l'eau et on dose dans la solution aqueuse l'anion CrO_4^{--} avec la diphenylcarbazide.

Certains ciments renferment des matières réductrices solubles qui peuvent réduire le CrO_4^{--} en Cr^{+++} au cours de l'analyse. Nous avons élaboré quatre variantes pour le dosage du CrO_4^{--} . Elles donnent, dans la plupart des cas, des résultats concordants. S'il y a différence entre les valeurs obtenues, nous admettons comme résultat le plus probable la valeur la plus élevée des diverses variantes.

Dans la deuxième partie de notre étude, nous nous sommes occupés du dosage du chrome total et du chrome hexavalent dans les échantillons de matières premières et de ciments que toutes les fabriques suisses de ciment ont mis à notre disposition.

Nous avons constaté que les matières premières de l'industrie du ciment (calcaires, marnes, argiles, etc.) ne renferment pas de chrome hexavalent. Par contre, elles contiennent toujours une certaine quantité de chrome trivalent que nous avons dosé dans de nombreux échantillons.

Une première série d'analyses a été exécutée en été 1957, puis nous avons reçu de nouveaux échantillons qui ont été analysés en hiver 1957/58.

Dans le tableau I, nous avons réuni les résultats de nos analyses.

Les valeurs indiquées sont les moyennes de plusieurs dosages (minimum 3). La teneur en chrome est indiquée en milligrammes Cr par kg de produit sec, donc en parties de Cr pour 1 000 000 parties de matière.

² G. MIESCHER, H. P. AMREIN et M. LEDER, *Dermatologica* 110 (1955) 266.

Quelques usines utilisent des marnes et des argiles de plusieurs types. Les résultats de la colonne 3 indiquent la teneur en chrome des échantillons prélevés dans les diverses carrières.

Dans les colonnes 5, 6 et 7, les valeurs de la première ligne, pour chaque usine, correspondent à la série d'analyses exécutée en été 1957, celles de la deuxième à la série de l'hiver 1957/58.

Les valeurs du tableau I nous conduisent aux conclusions suivantes :

1. Les calcaires (colonne 2) ne contiennent que peu de chrome. Dans les échantillons analysés nous avons trouvé de 4 à 18 mg Cr par kg de roche.

2. La teneur en Cr des marnes et argiles (colonne 3) est nettement plus élevée. A l'exception du cas particulier de l'usine III, les matières employées renferment de 24 à 114 mg Cr par kg (moyenne env. 66 mg Cr). Dans la marne grise de l'usine III, nous avons trouvé une teneur de 239 mg Cr; dans les couches rouge violacé de la même carrière, il y a 258 mg Cr/kg.

3. Les mélanges bruts entrant dans les fours (farine, granules, boues, briquettes) contiennent normalement de 17 à 35 mg Cr par kg (colonne 4). Mais la farine de l'usine III renferme 77 mg Cr. Il n'y a pas de doute que cette teneur élevée provient de la marne particulièrement riche en chrome.

4. Lors de la fabrication du ciment, 100 parties de mélange brut (farine, boue sèche, etc.) donnent environ 60 parties de ciment. A partir d'un mélange brut contenant a mg Cr par kg, on devrait obtenir un ciment contenant

$$a' = a \cdot \frac{100}{60} \text{ mg Cr par kg.}$$

Le rapport

$$n = \frac{\text{teneur en Cr du mélange brut}}{\text{teneur en Cr du ciment}}$$

doit donc devenir

$$n = \frac{a}{a'} = \text{env. } 0,6.$$

Dans 13 cas, nous avons effectivement trouvé un rapport n entre les limites de 0,55 et 0,70. 2 valeurs sont nettement plus fortes (III et VIII), 2 autres plus faibles (IX et XVII).

La variation du rapport n s'explique par le fait que les échantillons de ciment prélevés à l'ensachage proviennent d'une cuisson exécutée plusieurs jours, voire plusieurs semaines auparavant. Il n'y a donc pas de correspondance directe entre la teneur en chrome du ciment et celle du mélange brut dans les échantillons prélevés à l'usine le même jour.

La constatation que n varie dans d'assez larges limites nous indique que la teneur en chrome des mélanges bruts peut changer assez fortement au cours de l'année, dans une même usine. Cette conclusion se confirme lorsqu'on compare, pour chaque usine, la teneur en chrome que nous avons trouvée dans les ciments de la première campagne (été 1957) avec celle de la deuxième (hiver 1957/58).

Tableau I. Teneur en chrome des produits de l'industrie suisse du ciment
Valeurs en mg Cr par kg

| 1 usine | 2 calcaire | 3 marne, argile | 4 mélange brut (farine, boue séchée) | 5 clinker | 6 7 ciment | | 8 type des fours |
|------------|---------------|--|---|--------------|---------------|------------------|---------------------|
| | | | | | Cr total | Cr ^{VI} | |
| I | | 92 88 | 32 | — 45 | 54 | 2,0 | cuve |
| | | | | | 49 | 4,5 | |
| II | 14 | 102 | 33 | 44 | 48 | 2,4 | cuve |
| III | 10 | 239 (marne grise) 258 (marne rouge) | 77 | 84 | 89 | 22,2 | rotatif |
| | | | | 74 | 77 | 29,4 | |
| IV | 4 | 47 64 | 28 | 38 | 41 | 7,7 | rotatif et cuve |
| | | | | | | | |
| V | | 83 | 33 | 48 | 54 | 13,7 | rotatif |
| | | | | 46 | 49 | 13,8 | |
| VI | | 49 (marne) 144 (argile) | 31 | — | 47 | 1,0 | cuve |
| | | | | 48 | 40 | 2,5 | |
| VII | | 27 97 | 34 | — | 56 | 7,4 | rotatif |
| | | | | 49 | 52 | 11,6 | |
| VIII | 13 | 33 | 35 | — | 46 | 6,3 | rotatif |
| | | | | 40 | 44 | 16,2 | |
| IX | | 56 | 17 | (81 ?) | 62 | 4,0 | rotatif |
| | | | | 43 | 66 | 8,6 | |
| X | 18 | 46 | 29 | — | 44 | 12,6 | rotatif |
| | | | | 37 | 37 | 12,7 | |
| XI | | 47 | 24 | 45 | 44 | 2,4 | rotatif et cuve |
| | | | | 41 | 43 | 4,5 | |
| XII | | 24 | 27 | — | 49 | 5,0 | rotatif |
| | | | | 31 | 38 | 7,5 | |
| XIII | 8 | 91 | 31 | — | 53 | 0 | cuve |
| | | | | 42 | 48 | 2,9 | |
| XIV | | 85 | 31 | — | 48 | 0 | cuve |
| | | | | 43 | 38 | 2,8 | |
| XV | | | 18 | 34 | 32 | 10,7 | rotatif |
| | | | | 33 | 28 | 13,1 | |
| XVI | | 76 (marne grise) 61 (marne rouge) | 26 | — | 44 | 10,6 | rotatif |
| | | | | 36 | 37 | 9,9 | |
| XVII | | | 24 | — | 56 | 11,6 | rotatif |
| | | | | 38 | 43 | 11,9 | |

5. Pour les clinkers, nous avons obtenu des résultats qui ne diffèrent que peu des teneurs en chrome des ciments. Les écarts s'expliquent de nouveau par le fait que les échantillons prélevés le même jour proviennent de différentes périodes de production.

En écartant les valeurs de l'usine III, nous trouvons pour la teneur moyenne en chrome les valeurs suivantes :

clinkers : 43 mg Cr total/kg,
ciments : 46 mg Cr total/kg.

6. La teneur en chrome hexavalent (chromate) des ciments varie dans de très larges limites :

minimum : 0 mg Cr^{VI}/kg,
maximum : 29,4 mg Cr^{VI}/kg.

Il est particulièrement intéressant de constater que les ciments fabriqués dans des fours verticaux (fours à

cuve) ne renferment que très peu de chromate. Il s'agit des usines I, II, VI, XIII et XIV.

Tableau II

Teneur en Cr^{VI} des ciments fabriqués dans des fours à cuve

| Usine | mg Cr ^{VI} par kg | | | Cr ^{VI} en % du Cr total (moyenne) |
|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------|---|
| | 1 ^{er} échantillon | 2 ^e échantillon | moyenne | |
| I | 2,0 | 4,5 | 3,3 | 6,3 % |
| II | 2,4 | | 2,4 | 5,0 % |
| VI | 1,0 | 2,5 | 1,8 | 4,0 % |
| XIII | 0 | 2,9 | 1,5 | 2,9 % |
| XIV | 0 | 2,8 | 1,4 | 3,2 % |
| Moyenne des 5 usines | | | 2,1 | 4,3 % |

Par contre, on trouve dans les ciments provenant des fours rotatifs une teneur en chrome hexavalent beaucoup plus élevée, comme le montre le tableau III.

Tableau III

Teneur en Cr^{VI} des ciments fabriqués dans des fours rotatifs

| Usine | mg Cr ^{VI} par kg | | | Cr ^{VI} en % du Cr total (moyenne) |
|-----------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------|---|
| | 1 ^{er} échantillon | 2 ^e échantillon | moyenne | |
| III | 22,2 | 29,4 | 25,8 | 31,0 % |
| V | 13,7 | 13,8 | 13,8 | 26,7 % |
| VII | 7,4 | 11,6 | 9,5 | 17,6 % |
| VIII | 6,3 | 16,2 | 11,3 | 25,0 % |
| IX | 4,0 | 8,6 | 6,3 | 9,8 % |
| X | 12,6 | 12,7 | 12,7 | 31,2 % |
| XII | 5,0 | 7,5 | 6,3 | 14,4 % |
| XV | 10,7 | 13,1 | 11,9 | 39,7 % |
| XVI | 10,6 | 9,9 | 10,3 | 25,3 % |
| XVII | 11,6 | 11,9 | 11,8 | 23,8 % |
| Moyenne des 10 usines | | | 12,0 | 24,5 % |

Nous n'avons pas relevé les valeurs des usines IV et XI puisque ces dernières fabriquent des ciments dans des fours à cuve et rotatifs.

On constate donc que les ciments des fours rotatifs renferment env. 6 fois plus de chrome hexavalent que les ciments des fours à cuve. Dans les premiers, env. 1/4 du chrome total est du chrome hexavalent, tandis que les derniers ne contiennent qu'env. 1/25 du Cr total à l'état de Cr^{VI}.

On doit attribuer cette différence entre ces deux catégories de ciments aux conditions dans lesquelles s'effectue la cuisson. Dans le four rotatif, les gaz de combustion sont plus fortement oxydants que dans le four à cuve. Il semble aussi que les conditions favorables à l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} peuvent varier considérablement, dans un même four, durant l'année. Par exemple, nous avons trouvé dans les deux échantillons de l'usine VIII une première fois 6,3 mg Cr^{VI}/kg, soit 13,7 % du Cr total (été 1957), puis 16,2 mg Cr^{VI}/kg, soit 36,8 % du Cr total (hiver 1957/58).

La teneur particulièrement élevée en Cr^{VI} du ciment de l'usine III est due, à notre avis, à l'utilisation d'une matière première (marne) contenant du chrome en proportion exceptionnellement élevée. Par contre, dans les ciments III, le taux d'oxydation (31,0 % du Cr total à l'état de Cr^{VI}) ne paraît pas anormalement élevé (moyenne des 10 usines 24,5 % ; minimum 9,8 %, maximum 39,7 %).

7. Les quantités de chrome qu'on rencontre dans les matières premières prélevées dans les carrières (calcaire, marnes et argiles) suffisent, à elles seules, à expliquer la teneur en chrome que nous avons trouvée dans les clinkers et les ciments. Il est possible que l'usure des appareils en acier chromé augmente, dans une certaine mesure, la teneur en chrome. D'après les valeurs du tableau I, on doit conclure que cette contribution ne peut être que faible. Il est en tout cas certain que le remplacement des aciers chromés par des aciers ne contenant pas de chrome ne conduirait pas à des ciments exempts de chrome et le danger de l'eczéma au chromate persisterait.

Il est d'ailleurs à remarquer que l'emploi de broyeurs et de boulets en acier chromé pour le broyage du clinker ne présente aucun inconvénient, car le chrome provenant de ces appareils entrera dans le ciment à l'état métallique ou tout au plus sous forme de chrome trivalent, ces deux formes ne provoquant pas l'eczéma des maçons.

Par contre l'usure des concasseurs et broyeurs employés pour les matières premières (calcaires, marnes) pourrait conduire, dans une faible mesure seulement, à l'augmentation de la teneur en chrome hexavalent dans les clinkers et les ciments.

8. Comme nous l'avons indiqué sous 6, les ciments provenant des fours rotatifs renferment bien plus de chrome hexavalent que les ciments des fours à cuve. Pour abaisser la teneur en Cr^{VI} des premiers, on devrait tenter de faire la cuisson aux fours rotatifs dans une atmosphère moins fortement oxydante (diminution de l'excès d'air dans les gaz de combustion).

Annexe

Dans la fabrication des ciments courants, on ajoute au clinker, lors du broyage, une certaine quantité de gypse (env. 4-6 %) et de scories (env. 5 %).

Nous avons dosé le chrome contenu dans quelques échantillons de ces matières :

| | |
|--------------------|--------------------|
| gypse (usine IV) | 0 mg Cr total/kg |
| gypse (usine VI) | 6 mg Cr total/kg |
| gypse (usine XIV) | 6 mg Cr total/kg |
| scories (usine IV) | 107 mg Cr total/kg |
| scories (usine V) | 76 mg Cr total/kg |
| scories (usine VI) | 95 mg Cr total/kg |
| scories (usine XI) | 105 mg Cr total/kg |

Il a été constaté que ces matières contiennent le chrome seulement à l'état trivalent. Leur présence dans les ciments ne présente donc aucun inconvénient en ce qui concerne les risques de l'eczéma au chrome.

Les charbons contiennent également un peu de chrome. Nous avons trouvé les teneurs suivantes dans deux échantillons :

| | |
|-----------------------|--|
| charbon de l'usine V | 15 mg Cr/kg charbon, soit 164 mg Cr/kg cendres, |
| charbon de l'usine XV | 11 mg Cr/kg charbon, soit 87 mg Cr/kg cendres. |

Ce travail a bénéficié d'un subside du Fonds National de la Recherche scientifique ; je lui exprime ma vive gratitude.

J'adresse également mes remerciements aux 17 fabriques suisses de ciment qui ont mis à ma disposition les échantillons nécessaires à cette étude.

MM. P. CUSANI, J.-P. QUINCHE et G. DU PASQUIER ont droit à ma sincère reconnaissance pour leur précieuse collaboration.

Résumé

La constatation de H. JAEGER et E. PELLONI que l'eczéma au ciment est provoqué par de faibles quantités de chromates solubles contenues dans les ciments a donné lieu à une étude concernant la teneur en chrome total et en chrome hexavalent des divers produits de l'industrie du ciment.

Il est établi que les matières premières (calcaires, marnes et argiles) renferment de faibles quantités de chrome trivalent, qui, pendant la cuisson, s'oxydent par-

tiellement en chromates solubles dans l'eau. Dans les fours à cuve, le taux d'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} est de l'ordre de $\frac{1}{25}$ du Cr total, tandis que dans les fours rotatifs env. $\frac{1}{4}$ du Cr est oxydé en Cr^{VI} (min. env. 10%, max. env. 40%).

Le chrome contenu dans les ciments provient essentiellement des matières premières employées; une faible

part seulement est due à l'usure des appareils en acier chromé.

Les ciments fabriqués en Suisse contiennent en moyenne env. 40 à 60 mg Cr total par kg. Les fours à cuve produisent des ciments renfermant env. 2 mg Cr^{VI} , tandis que les ciments des fours rotatifs contiennent en moyenne 12 mg Cr^{VI} par kg.

Über eine neue tragbare Apparatur zur Automatisierung von Luftanalysen in Betrieben

Von S. KÜNDIG

Aus dem Arbeitsärztlichen Dienst des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit
(Chef: Prof. Dr. med. D. HÖGGER)

Die Durchführung von Raumluftanalysen in Betrieben zur Bestimmung von toxischen Gasen und Dämpfen ist eine wesentliche Aufgabe der Arbeitsaufsicht. Sie stellt indessen den Analytiker vor eine Reihe schwieriger Probleme.

Der Hygieniker interessiert sich einerseits für die Gesamtmenge an Giftstoffen, die im Laufe der ganzen Arbeitsperiode auftreten, andererseits aber auch für die während des Arbeitsprozesses auftretenden Höchstkonzentrationen. Die Untersuchung einer einzelnen Probe vermag diese Frage nicht zu beantworten. Man muß vielmehr eine ganze Anzahl Stichproben analysieren. Für gewisse Arbeitsprozesse genügt es z. B., alle 10 Minuten eine Luftprobe zu untersuchen; in anderen Fällen hingegen sollten von Minute zu Minute Proben entnommen werden, was ein sehr rasches und mühsames Arbeiten erfordert.

Für bestimmte Giftstoffe und Giftstoffgruppen sind Registrierapparate auf dem Markt, welche nach bekannten physikalischen Meßmethoden arbeiten. Den Organen der Arbeitsaufsicht, die bald mit diesem und bald mit jenem Stoff zu tun haben, ist damit jedoch wenig geholfen, es sei denn, daß sie sich ein ganzes Arsenal solcher Apparate anschaffen können, um für jeden Giftstoff jeweils die entsprechende Apparatur einzusetzen. Wenn man auf Genauigkeit von vorneherein verzichten will, kann man die sogenannten Prüfröhrchen benutzen, die aus einer Reaktionsschicht bestehen, welche sich beim Durchströmen der giftstoffhaltigen Luft verfärbt. Die Resultate sind jedoch für quantitative Messungen unzuverlässig.

Da auf dem Markt ein vielseitig verwendbares Gerät fehlt, haben wir uns entschlossen, selber ein leichtes, tragbares Mehrzweckgerät zu entwickeln, welches für verschiedene Meßprinzipien verwendet werden kann.

Dabei lag der Gedanke nahe, den Apparat so zu bauen, daß er die Arbeit des Analytikers fortlaufend automatisch übernehmen kann, d. h. Füllen eines Reaktions-

gefäßes mit einem Reagens, Hindurchblasen der zu untersuchenden Luft, Zugabe weiterer Reagenzien, Messen der eingetretenen Reaktion, Ablassen der Flüssigkeit aus dem Reaktionsgefäß, Spülen und Wiederfüllen desselben sowie Öffnen und Schließen von Hähnen zwecks Gasanalysen mit einem Gaschromatographen und Spektrographen. Durch die Automatisierung kann in vielen Fällen der Meßvorgang so beschleunigt werden, daß alle 2 Minuten eine Messung vorgenommen werden kann.

Meßprinzipien

Zur Messung der eingetretenen Reaktion kommen folgende Meßprinzipien zur Anwendung:

Messung der elektrischen Leitfähigkeit,
Messung der Dielektrizitätskonstante,
Messung der Lichtabsorption,
Messung des pH-Wertes,
Messung des Redoxpotentials.

Der Verzicht der Verknüpfung des Apparates mit einem bestimmten Meßprinzip verleiht ihm die größtmögliche Anpassungsfähigkeit.

Beschreibung des Apparates

Der Apparat besteht aus einem Vor-Impulsgeber, der die Pause zwischen den Messungen bestimmt. Im ganzen haben wir 10 Stufen zur Verfügung, Stufe 1 bis 9 für Pausen von 2 bis 10 Minuten, Stufe 10 für eine Pause von etwa 20 Minuten.

Der Impulsgeber enthält einen Schrittwähler Siemens mit 12 Schritten. Er bestimmt die Dauer der Messung, die beliebig zwischen 40 Sekunden und 10 Minuten eingestellt werden kann, und regelt die Reihenfolge sowie die Dauer der weiteren Prozesse, wofür 7 Schritte nötig sind. Die restlichen 5 «Schritte» sind nicht ausgenutzt.

Die Regulierung der Meßzeit muß sehr genau sein. Wir benutzten dazu ein mechanisches Relais mit Synchronmotor (Ty 8 ru der Firma Landis & Gyr in Zug). Die Regulierung der Zeit für das Entleeren des Reaktionsgefäßes und das Füllen desselben sowie für die Reagenzienzugaben kann genügend präzise mit einem einfachen RC-Glied erreicht werden. Es handelt sich hier um Vorgänge, welche relativ rasch verlaufen. Wir

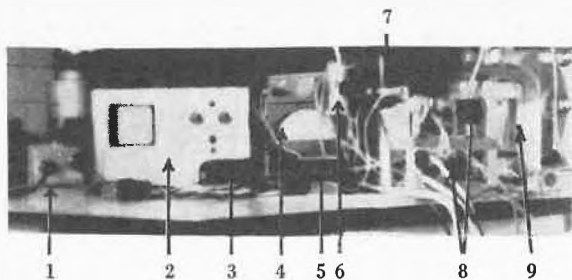


Abb. 1. Photographische Aufnahme der Apparatur

- 1 Vorimpulsgeber
- 2 Impulsgeber
- 3 Luftpumpe (Cyclonpumpe)
- 4 Meßinstrument
- 5 Luftpumpe für Wasserbehälter
- 6 Meßzelle
- 7 Glühofen mit Quarzstab
- 8 Magnethähne
- 9 Wasserbehälter

haben einen Wellenschalter mit 10 Stufen verwendet und erhalten Zeitintervalle von 1 bis 10 Sekunden. Gemäß der Formel: $\text{Zeit (Sekunden)} \approx 0,7 \times \text{Widerstand (Ohm)} \times \text{Kapazität (Farad)}$ konnten wir eine kleine Kapazität wählen und die stabilen Papierkondensatoren verwenden.

Die elektrische Schaltung (aus beiliegendem Schema, Abb. 2, ersichtlich) ist sehr einfach. Die Cerberus-GR 15-Glimmröhre

(Cerberus GmbH, Bad Ragaz) arbeitet im Vor-Impulsgeber, dank der ziemlich großen Kapazität von 16 Microfarad, mit einer Anodenspannung von etwa 240 Volt. Dies hat zur Folge, daß die Entladung, einmal eingeleitet, nicht auslöscht. Im Impulsgeber haben wir den Kondensator weggelassen, damit die Entladung nur kurze Zeit dauert. Dies vereinfacht die Schaltung, hat allerdings den Nachteil, daß das ganze System gegen Überspannungen des Netzes empfindlich wird.

Je nach der Messung werden, wie Abb. 1 wiedergibt, die zwei Magnethähne für das Füllen und Entleeren der Meßzelle, die Meßzelle selber und das Relais für die Saugpumpe und das Meßinstrument am Apparat angeschlossen.

Ferner zeigt die photographische Aufnahme das Vorratsgefäß mit der Reagensflüssigkeit, die Luftzufuhr und das Ablaufrohr.

Als Beispiel für einen praktischen Einsatz des Apparates beschreiben wir hier die Bestimmung von Trichloräthylen in der Luft.

Bestimmung von Trichloräthylen in der Luft

a) Erzeugung einer konstanten Trichloräthylenkonzentration in der Luft

Zur Erzeugung konstanter Lösungsmittelkonzentrationen haben wir einen Apparat nach dem Prinzip der kontinuierlichen Einspritzung des Lösungsmittels quer zu einem Luftstrahl konstruiert. Die erzielten Resultate sind befriedigend, obwohl gewisse Schwankungen unvermeidlich sind. Die Arbeitsweise der Einspritzvorrichtung wurde durch Versuche mit Aceton kontrolliert, welches sehr leicht nach MESSINGER¹ bestimmt werden kann.

¹ J. Soc. Chem. Ind. 18 (1889) 138.

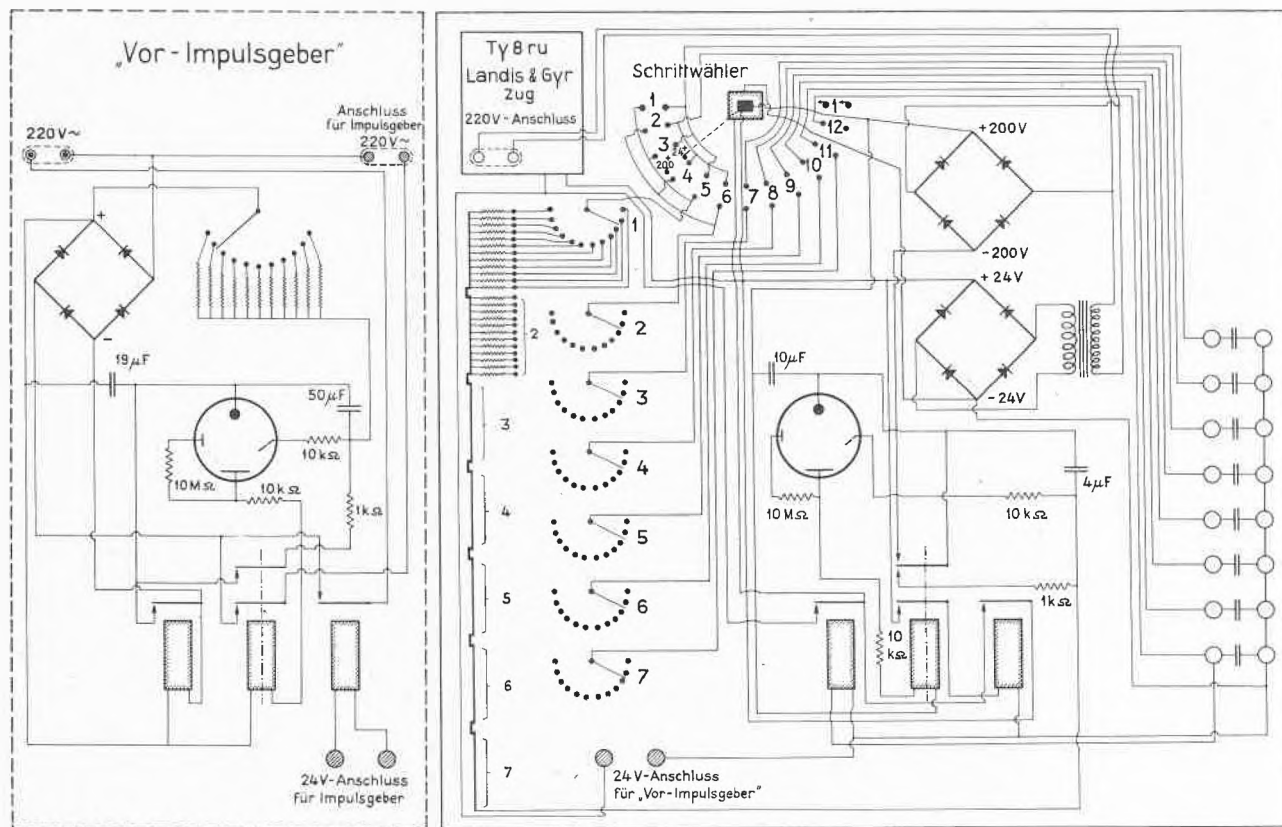


Abb. 2

b) Meßprinzip

Die trichloräthylenhaltige Luft wird durch eine Zyklonpumpe abgesaugt und durch ein geheiztes Quarzrohr (800 bis 1000 °C) geleitet. Bei dieser Temperatur spaltet Trichloräthylen Salzsäure ab; durch Luftoxydation wird daneben Phosgen gebildet. Die Gase wurden durch destilliertes Wasser geleitet und die Veränderung der Leitfähigkeit des Wassers mit Hilfe einer Brückenschaltung nach WHEATSTONE gemessen. Die Ableisungen in mV an der Brücke sind proportional der Leitfähigkeit bzw. der durchgesaugten Trichloräthylenmenge.

c) Meßapparat

Wie bereits erwähnt, benützten wir eine Zyklonpumpe als Ansaugpumpe; sie arbeitet nicht sehr genau (bis zu 10 % Leistungsschwankung), hat aber den großen Vorteil, daß sie leicht reguliert werden kann. Die abgesogene Luftmenge wurde durch ein Quarzrohr von etwa 4 mm Innendurchmesser geleitet. Das Quarzrohr wurde in ein Keramikelement eines ganz gewöhnlichen Heizelementes für elektrische Strahler von 2×500 Watt eingeführt. Damit das Heizelement die nötige Temperatur erreichte, wurde es mit einem Aluminiumrohr von 3 cm Innendurchmesser versehen, welches die Infrarotstrahlen gut reflektiert. Nach dem Verlassen des Quarzrohres wurde die Luft direkt in die Leitfähigkeitsmeßzelle hineingeblasen.

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte mittels einer WHEATSTONEschen Brücke. Sie besteht aus einem Widerstand von 10000 Ohm (5 % Toleranz) und einem kleinen Kohlenschichtpotentiometer von 10000 Ohm. Die Nullpunkt Konstanz ist sehr gut.

d) Messung

Als Leitfähigkeitsmeßzelle wurde eine einfache Meßzelle ohne Glasfritte verwendet. Die Versuche zeigten, daß Zellen mit Fritte ungenaue Resultate, infolge der unvollständigen Ausspülung der Fritte, ergeben.

Zur Bestimmung der Genauigkeit und der Reproduzierbarkeit der Messungen wählten wir folgende Trichloräthylenkonzentrationen: 21 p.p.m., 30,5 p.p.m., 41,8 p.p.m., und 56 p.p.m., 73,4 und 118 p.p.m. Die Messungen erfolgten fortlaufend alle zwei Minuten.

| | Vorgelegte Trichloräthylenkonzentration | Durchgesaugte Luftmenge in $\text{cm}^3/\text{Minute}$ | Ableisung an der Brücke in mV bei 3,076 Ohm | Variationsbreite |
|-------------|---|--|---|------------------|
| 1. Versuch | 21 p.p.m. | 584 | 0,80 | 0,45 mV |
| 2. Versuch | 21 p.p.m. | 644 | 0,91 | 0,44 mV |
| 3. Versuch | 23 p.p.m. | 650 | 0,86 | 0,24 mV |
| 4. Versuch | 21 p.p.m. | 594 | 0,86 | 0,41 mV |
| 5. Versuch | 30,5 p.p.m. | 640 | 1,38 | 0,37 mV |
| 6. Versuch | 41,8 p.p.m. | 598 | 1,87 | 0,20 mV |
| 7. Versuch | 41,8 p.p.m. | 500 | 1,81 | 0,20 mV |
| 8. Versuch | 56 p.p.m. | 500 | 2,34 | 0,37 mV |
| 9. Versuch | 56 p.p.m. | 490 | 2,25 | 0,17 mV |
| 10. Versuch | 73,4 p.p.m. | 570 | 3,02 | 0,31 mV |
| | 73,4 p.p.m. | 570 | 2,87 | 0,37 mV |
| 11. Versuch | 118 p.p.m. | 612 | 4,75 | 0,27 mV |

Die Mittelwerte sind aus mindestens zehn Einzelmessungen pro Versuch abgeleitet worden. Die Pumpenleistungen der Zyklonpumpe wurden widerstandslos gemessen, da die Meßzelle eine direkte Messung nicht erlaubte.

Aus diesen Versuchen erkennt man die relativ gute Reproduzierbarkeit der Messung und die Abhängigkeit des Ausschlages am Millivoltmeter von der Pumpenleistung.

e) Graphische Zusammensetzung der Resultate

Die graphische Zusammenstellung der erhaltenen Resultate ergibt ein Bild der Genauigkeit der durchgeführten Messungen.

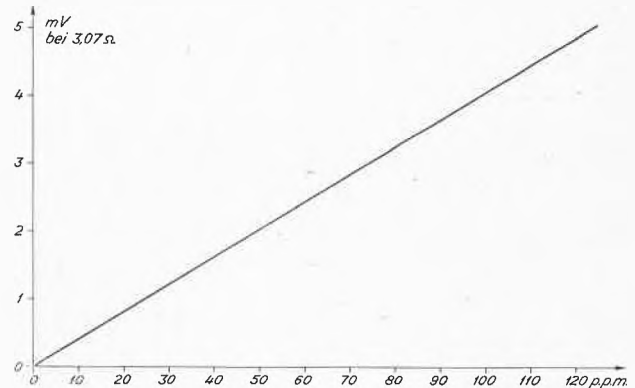


Abb. 3. Trichloräthylenkonzentration in der Luft in p.p.m. als Funktion der Spannung an der Meßbrücke (Leistung der Zyklonpumpe: $650 \text{ cm}^3/\text{Minute}$)

Im Diagramm Abb. 3 wird die Spannung in mV an der Meßbrücke als Funktion der Trichloräthylenkonzentration dargestellt. Man beobachtet hier eine lineare Beziehung zwischen Trichloräthylenkonzentration und Spannung an der Meßbrücke, und es ist deshalb nicht nötig, eine große Anzahl von Meßpunkten zu ermitteln. Schon wenige sorgfältig ausgeführte Messungen genügen vollständig.



Abb. 4. Verlauf der Registrierung von 23 p.p.m. Trichloräthylen während einer sich wiederholenden 2minütigen Messung

Diagramm Abb. 4 zeigt die Schwankungen der Einzelmessungen vom Mittelwert bei einer Konzentration von 23 p.p.m. Trichloräthylen.

Die Schwankungen der einzelnen Messungen vom Mittelwert bei sämtlichen Konzentrationen: 21; 30,5; 41,8; 56; 73 und 118 p.p.m. sind aus Diagramm Nr. 3 ersichtlich.

Die einzelnen Meßwerte schwanken immer um den Mittelwert. Die Schwankungen sind indessen nicht so groß, daß sie eine betriebliche Messung beeinträchtigen würden. Sie wiederholen sich in der gleichen Art und Weise während der ganzen Meßdauer, z. B. bei 16 Minuten, bei 22, 26, 30 und 32 Minuten. Wir vermuten, daß sie nicht von der Meßvorrichtung, sondern von der Einspritzvorrichtung verursacht worden sind. Offenbar verdunstet das Trichloräthylen nicht augenblicklich, sondern erst nach Erreichen einer gewissen Oberflächengröße. Die Konzentration verändert sich, nach einem Maximum folgt in kurzem Abstand ein Minimum.

Bei den niedrigen Konzentrationen sind solche Schwankungen viel größer als bei größeren Konzentrationen.

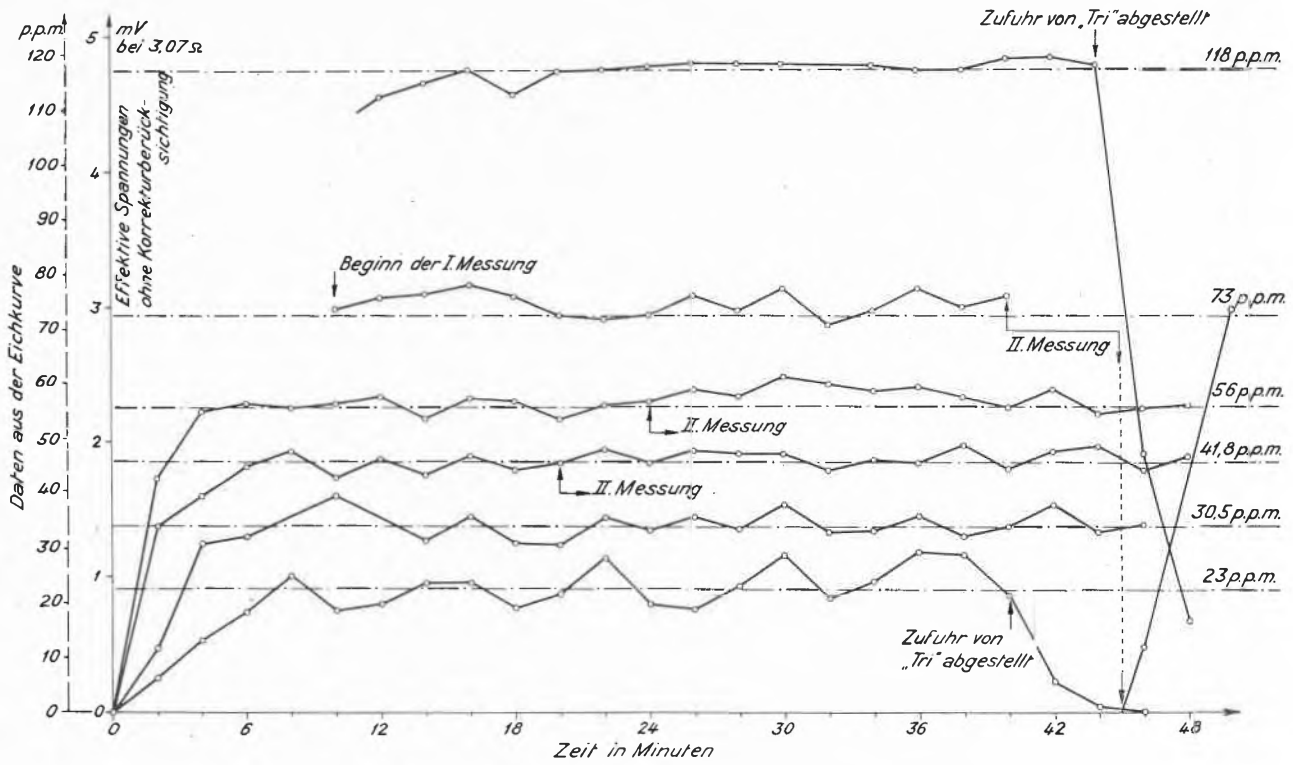


Abb. 5. Verlauf der Einzelmessungen (2minutige Messung) für verschiedene Trichloräthylenkonzentrationen

Das Diagramm Abb. 5 zeigt zuletzt auch die noch recht gute Reproduzierbarkeit der Messungen. Nach einer relativ kurzen Zeit tritt ein Ausgleich ein, und die Einzelwerte der zweiten Messung schwanken wiederum um den Mittelwert der ersten Messung.

Bei betrieblichen Messungen ist es unbedingt erforderlich, daß dieselben unter den genau gleichen Bedingungen durchgeführt werden wie beim Vergleichsversuch im Laboratorium.

An Stelle von Trichloräthylen kann man irgendeinen halogenierten Kohlenwasserstoff bestimmen. Auch Mono- und Dichlorbenzol liefern beim Durchgang durch das Quarzrohr, auf 800 bis 1000 °C erhitzt, Phosgen und Salzsäure. Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff liefern brauchbare Werte, indem das gebildete Schwefeldioxyd (bei der Verbrennung im Quarzrohr) die Leitfähigkeit des destillierten Wassers stark beeinflusst.

Neben Säuren und Basen, welche direkt in die Meßzelle hineingeblasen werden, sind gegenwärtig Versuche im Gang, um die aromatischen Kohlenwasserstoffe nach dem erwähnten Verfahren zu bestimmen. Grundsätzlich ist es möglich, jede kohlenstoffhaltige Substanz zu verbrennen und das gebildete Kohlendioxyd als Maß für die Konzentration zu benutzen.

Bei den Bestimmungsversuchen von aromatischen Kohlenwasserstoffen wird solche Lösungsmittel enthaltende Luft durch einen Ozonisator hindurchgeleitet und dann in die Leitfähigkeitsmeßzelle hineingeblasen. Durch die Zersetzung des Ozonides entsteht Oxalsäure, welche die Leitfähigkeit des Wassers stark erhöht.

Die automatische Registrierung der erzeugten Konzentrationen von Trichloräthylen mit einem Schnellschreiber der Firma Trüeb, Täuber & Co., Zürich (Punktfolge 1 Sekunde, Papiervorschub 120 mm/Stunde), sieht folgendermaßen aus:

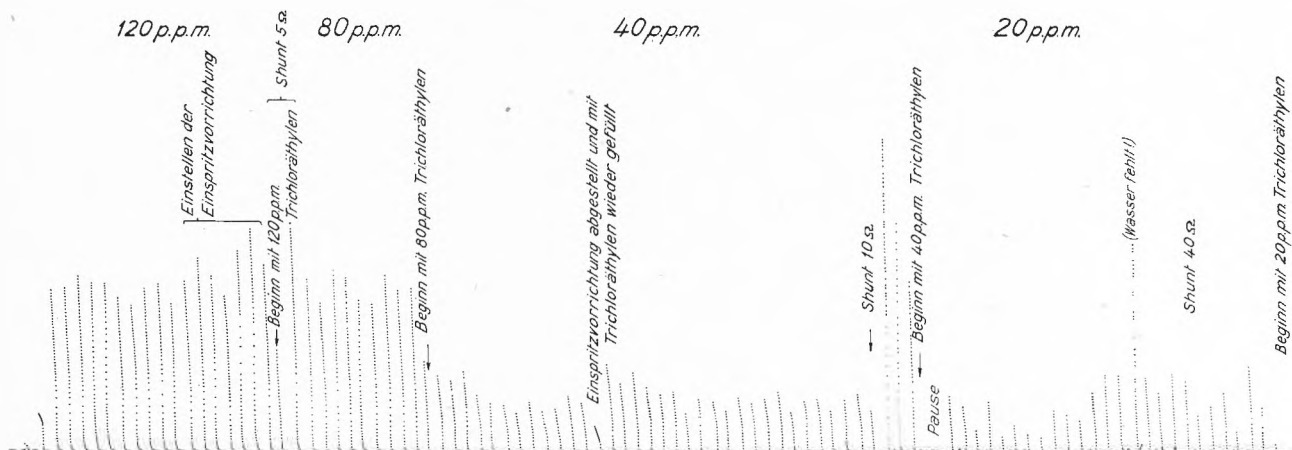


Abb. 6

Für langdauernde Messungen empfiehlt sich die Verwendung eines Registrierapparates mit langsamem Papiervorschub.

Die zwei hier aufgeführten Diagramme zeigen zwei Messungen von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, welche mit Hilfe eines Fallbügelschreibers mit einem Papiervorschub von 20 mm/Stunde und 20 Sekunden Punktfolge registriert wurden.

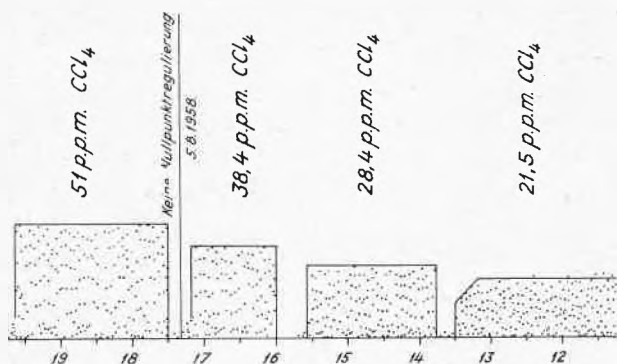


Abb. 7

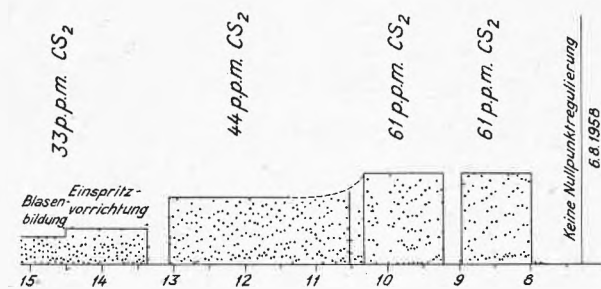


Abb. 8

Verwendung der automatischen Einrichtung für Luftanalyse als Alarmsystem

An Stelle des Millivoltorschreibers wurde ein Relais von etwa 10000 Ohm (Gleichstrom) verwendet, das ein Alarmsignal auslöste. Das Relais zeigte einen Verbrauch von 3 mA Strom bei 30 Volt Klemmspannung. Da wir ein Relais für Gleichstrom zur Verfügung hatten, speisten wir die Leitfähigkeitszelle mit Gleichstrom (55 Volt, 25 mA). Störungen durch Polarisierung der Elektroden wurden nicht beobachtet. Selbstverständlich wäre es besser gewesen, dafür Wechselstrom zu verwenden.

Die Meßzeit, die ja für das Auslösen des Alarmsignals maßgebend ist, würde man danach wie folgt festlegen: für 118 p.p.m., 2.10 Minuten; für 67 p.p.m., 5.12 Minuten, und für 40 p.p.m., 7.11 Minuten.

Herrn RHINER (Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie an der ETH) und Herrn Ing. W. KÜNDIG (Direktor des AEC, Mendrisio) danke ich für ihre Unterstützung bestens.

Resultate

| Trichloräthylenkonzentration p.p.m. | Alarm nach Minuten | Mittelwert Minuten | Variationsbreite Sekunden |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|
| 118 | 2.10 | 1.56 | 33 (28,5%) |
| | 1.45 | | |
| | 1.45 | | |
| | 1.39 | | |
| | 1.50 | | |
| | 1.52 | | |
| | 1.59 | | |
| | 2.10 | | |
| | 2.08 | | |
| | 2.06 | | |
| 67 | 4.32 | 4.33 | 67 (17,0%) |
| | 4.32 | | |
| | 4.05 | | |
| | 4.18 | | |
| | 4.32 | | |
| | 4.17 | | |
| | 4.28 | | |
| | 5.12 | | |
| | 5.02 | | |
| | 5.02 | | |
| 40 | 6.17 | 6.24 | 91 (23,8%) |
| | 5.49 | | |
| | 6.03 | | |
| | 5.40 | | |
| | 6.30 | | |
| | 6.53 | | |
| | 6.51 | | |
| | 6.17 | | |
| | 7.11 | | |
| | 6.30 | | |

Zusammenfassung

Es wird eine neue Apparatur zur Messung von Lösungsmittelkonzentrationen in der Atemluft beschrieben. Anhand eines praktischen Beispiels werden die erhaltenen Resultate gezeigt. Die Apparatur erlaubt die Anwendung verschiedener Meßprinzipien; sie ist dementsprechend für die Bestimmung einer ganzen Reihe von Lösungsmitteln verwendbar.

Bei einer Meßzeit von nur 2 Minuten, welche allerdings beliebig zwischen 40 Sekunden und 10 Minuten eingestellt werden kann, können die Einzelmessungen in beliebigen Abständen zwischen 2 und 20 Minuten erfolgen und so den Betriebsbedingungen gut angepaßt werden.

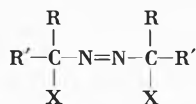
Mit der beschriebenen Apparatur kann man außerordentlich kleine Lösungsmittelkonzentrationen messen, da abgesogene Luftmenge und Zeit der Messung sowie Reagenzienwahl und Wahl der Meßart praktisch unbegrenzt sind.

KURZE MITTEILUNG

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über α,α' -disubstituierte Azoalkane*

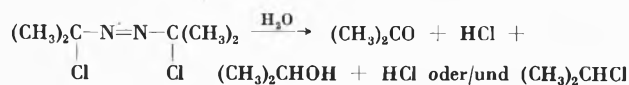
Kürzlich berichteten ST. GOLDSCHMIDT und B. ACKSTEINER über die Darstellung von α,α' -Dichlor-azoalkanen (I) durch Anlagerung von Chlor an aliphatische Ketazine in Petroläther bei -60° und über einige Eigenschaften dieser Verbindungen¹.

 α,α' -Disubstituierte Azoalkane

| Bez. | R | R' | X | Fp. oder Kp. |
|------|----------------------------------|---|---------------------------------|------------------------------------|
| Ia | CH ₂ | CH ₂ | Cl | Fp. 59° |
| b | -(CH ₂) ₅ | - | „ | Fp. 64° |
| c | CH ₃ | C ₂ H ₅ | „ | Kp. 40–42°/5 × 10 ⁻³ mm |
| d | CH ₃ | <i>i</i> -C ₄ H ₉ | „ | Kp. 90–92°/5 × 10 ⁻³ mm |
| e | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | „ | Kp. 55–60°/2 × 10 ⁻³ mm |
| f | -(CH ₂) ₄ | - | „ | Fp. 44° |
| IIa | CH ₃ | CH ₃ | -OCOCH ₃ | Fp. 103° |
| b | -(CH ₂) ₅ | - | „ | Fp. 95° |
| c | CH ₃ | C ₂ H ₅ | „ | Kp. 118°/12 mm |
| d | CH ₃ | <i>i</i> -C ₄ H ₉ | „ | Kp. 92°/0,3 mm |
| e | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | „ | Kp. 136°/12 mm |
| f | -(CH ₂) ₄ | - | „ | Fp. 95° |
| IIIa | CH ₃ | CH ₃ | -SCN | Fp. 98° |
| b | -(CH ₂) ₅ | - | -SCN | Fp. 76° |
| IVa | CH ₃ | CH ₃ | -SC ₆ H ₅ | Fp. 89–90° |
| Va | CH ₃ | CH ₃ | -CN | Fp. 104° ² |

Wir haben unabhängig dasselbe Gebiet bearbeitet und sind zu ähnlichen Ergebnissen gekommen. Bei der Chlorierung aliphatischer Ketazine in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol bei 0 bis 10° erhielten wir, außer den auch von GOLDSCHMIDT und ACKSTEINER dargestellten Ia und Ib, noch Ic–f. Aus Ia und Ib erhielten GOLDSCHMIDT und ACKSTEINER mit Silberacetat in Petroläther IIa und IIb. Dieselben Verbindungen und außerdem IIc–f gewannen wir aus Ia–f mit Natriumacetat in Eisessig in Ausbeuten bis zu 96% der Theorie. Aus Ia bzw. Ib und NH₄SCN, NaSC₆H₅ und NaCN in wässrigem Aceton ließen sich ferner IIIa, IIIb, IVa und Va darstellen.

Wir haben besonders die Zersetzung von Ia in 85% wässrigem Aceton durch Messung des entstehenden Stickstoffs kinetisch verfolgt. Die im wesentlichen nach

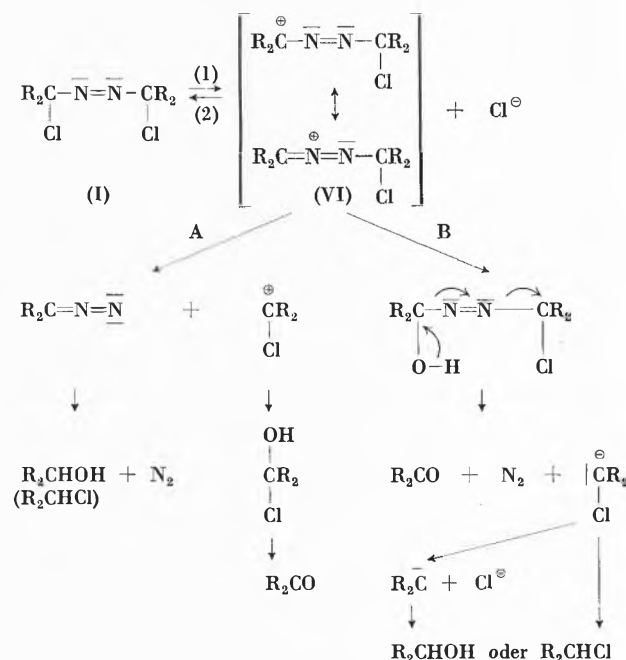


* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 21. Januar 1959.

¹ ST. GOLDSCHMIDT und B. ACKSTEINER, *Liebigs Ann. Chem.* 618 (1958) 173; vgl. auch dieselben, *Chem. Ber.* 91 (1958) 502.

² Von J. THIELE und K. HEUSER, *Liebigs Ann. Chem.* 290 (1896) 1, erstmalig dargestellt.

verlaufende Reaktion ist 1. Ordnung. Der Wert der Geschwindigkeits-«Konstanten» sinkt jedoch mit fortschreitender Reaktion langsam ab, z. B. bei 20°C und einer Anfangskonzentration von $5,6 \times 10^{-2}$ Mol/l von $6,7 \times 10^{-4}$ auf $4,5 \times 10^{-4}$ sec⁻¹ bei 85% Umsatz. Dies ließ sich auf den Einfluß der gebildeten Chloridionen zurückführen, da Zusätze von HCl oder LiCl die Reaktion verlangsamen (*Common-ion-Effekt*), Zusätze von HNO₃ oder LiClO₄ sie jedoch beschleunigen (positiver Salzeffekt). Dieses Verhalten gleicht völlig dem für die Hydrolyse von *p,p'*-Dimethyl-benzhydrylchlorid gefundenen³. Im Gegensatz zu GOLDSCHMIDT und ACKSTEINER¹ nehmen wir daher an, daß die Hydrolyse der α,α' -Dichlorazoalkane (I) über eine teilweise reversible Dissoziation (1) erfolgt, was angesichts der Resonanzstabilisierung im Kation VI verständlich erscheint. Die weitere Reaktion könnte nach A oder B erfolgen.



Eine eindeutige Entscheidung zwischen A und B sollte möglich sein, wenn man die Endprodukte der Hydrolyse einer unsymmetrischen α,α' -Dichlorazoverbindung mit stark verschiedener S_N1-Reaktivität der beiden Cl-Atome untersucht.

Eine ausführlichere Veröffentlichung unserer Ergebnisse soll an anderer Stelle erfolgen.

³ L. C. BATEMAN, E. D. HUGHES und C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.* 1940, 974. Vgl. auch C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, G. Bell & Sons Ltd., London 1953.

E. BENZING

Monsanto Research S. A., Zürich 3/45 (Schweiz)

Chronique Chronik Cronaca

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat verlangt in einer an die Bundesversammlung gerichteten Botschaft einen Kredit von 44 Millionen Franken für den Ausbau der Eidgenössischen Technischen Hochschule. 35,5 Millionen entfallen auf den Ankauf von 46 ha Land auf dem Höggerberg zur Schaffung einer Außenstation, und 5,75 Millionen werden für einen Neubau der Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz beansprucht.

Universität Bern. Der Berner Große Rat bewilligte einen Kredit für den Bau eines radiochemischen Laboratoriums am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bern.

Forschungsinstitut Dr. Wander AG. Die Firma Dr. A. Wander AG in Bern konnte ein neues, nach den modernsten Erfordernissen erbautes und eingerichtetes Forschungsinstitut dem Betrieb übergeben, das zusammen mit ihrer Forschungsstätte in Freiburg im Breisgau die gesamte Forschungstätigkeit des Wander-Konzerns mit 23 eigenen Fabriken in 18 Ländern leistet. Die Bedeutung dieses neuen Instituts geht über die Interessen des Konzerns hinaus, indem es mit der Universität Bern zusammenarbeitet und des weitern dazu beiträgt, der Schweiz die für ihre wirtschaftliche Existenz unerlässliche Verbindung mit den internationalen Absatzmärkten zu sichern.

Du Pont de Nemours Genf. Die chemischen Werke Du Pont de Nemours & Co. Inc., Wilmington (USA), haben eine Gesellschaft Du Pont de Nemours International S. A. mit Hauptsitz in Genf gegründet. Die schweizerische Gesellschaft soll bei der Planung und Durchführung des europäischen Verkaufsprogrammes für

Produkte der Du-Pont-Tochtergesellschaften in Europa und mehrere andere Produkte der Muttergesellschaft in den Vereinigten Staaten mithelfen. Die Organisation wird sich zunächst mit dem Absatz von Textilfasern und Elastomeren befassen. Später sollen auch andere Produkte einbegriffen werden.

Stiftung für wissenschaftlichen Austausch USA-Schweiz. An der Jahresversammlung der American-Swiss-Foundation for Scientific Exchange Inc. in New York konnte der Präsident, Dr. H. M. WÜST, mitteilen, daß im Jahre 1958 18 Wissenschaftler zwischen beiden Ländern ausgetauscht wurden, wobei diesmal der Hauptanteil auf die Mediziner entfiel. Seit ihrer Gründung im Jahre 1946 hat die Stiftung etwa 220 Personen bei einem Kostenaufwand von einer Million Franken ausgetauscht.

Otto Hahn 80jährig. Am 8. März vollendete Professor OTTO HAHN sein 80. Lebensjahr. HAHN gehört zu den wenigen großen Forschern, denen mehr als eine grundlegende Entdeckung gelang. Die Auffindung von fünf neuen Elementen, die Entwicklung von neuen Arbeitsmethoden, zahllose chemische Arbeiten und schließlich die Entdeckung der Uran-spaltung, für die ihm 1944 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde, sind das Ergebnis seiner rastlosen Forscher-tätigkeit. HAHN war Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts in Berlin-Dahlem, das 1944 zerstört wurde. 1946 übernahm er das Amt des Präsidenten der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft für die drei westlichen Zonen Deutschlands, und seit 1948 ist er Präsident der aus ihr hervorgegangenen «Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften» in Göttingen.

Informations Informations Notizie

VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale. Vom 14. bis 19. September 1959 findet in Luzern das VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale statt. Es werden folgende Hauptthemen behandelt: 1. Emissionsspektroskopie (Flammen-, Bogen-, Funkenspektroskopie, Direct Reading, Vakuum-spektroskopie), 2. Fluoreszenzspektroskopie (Röntgen- und Elektronenstrahlfluoreszenzspektroskopie), 3. Massenspektroskopie. Das Programm des Kongresses umfaßt Hauptvorträge und Kurzvorträge. Der Tagung wird eine Instrumentenausstellung angegliedert. Titel und eine Zusammenfassung von Kurzvorträgen über theoretische Grundlagen, Instrumentation, Methodik, spezielle Anwendungen usw. sind bis 15. Mai 1959 einzureichen. Anmeldungen von Kurzvorträgen sowie alle übrigen Korrespondenzen sind zu richten an VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Postfach, Schaffhausen.

Jahresversammlung der Schweizerischen Vereinigung für klinische Chemie. Am 9./10. Mai findet in Basel im Hörsaal der Medizinischen Universitätsklinik, Bürgerspital, Spitalstraße 21, die Jahresversammlung der Schweizerischen Vereinigung für klinische Chemie statt. Der erste Tag ist dem Thema «Nebennierenrinde» gewidmet. Es sprechen Dr. R. NEHER, Basel, über Chemie, Prof. F. T. G. PRUNTY, London, über Pathophysiologie und PD Dr. A. F. MÜLLER, Genf, über Diagnostik der Nebennierenrinde. Das Thema für den zweiten Tag lautet: Aufgabe und Organisation des klinisch-chemischen Laboratoriums. Neben einem noch nicht bestimmten Referenten spricht PD Dr. W. RÜEDI, Luzern. Anschließend Diskussion. Die wissenschaftliche Tagung ist für alle Interessenten offen. Auskunft erteilt Dr. A. WALSER, Oberarzt, 2. Medizinische Abteilung, Bürgerspital, Basel.

Conférence internationale des arts chimiques. In Paris findet vom 16. bis 30. Juni 1959 eine Conférence internationale des arts chimiques in Verbindung mit dem V^e Salon international de

la chimie statt. In diesem Rahmen werden unter anderem die Conférence Européenne de génie chimique, die Conférence Européenne de la corrosion und ein Symposium international de parfumerie et de cosmétologie stattfinden. Anmeldungen und Anfragen sind zu richten an Conférence internationale des arts chimiques, 28, rue Saint-Dominique, Paris VII^e.

Internationale Plastikausstellung 1959. Vom 17. bis 27. Juni findet in den Olympia-Hallen in London die Internationale Plastikausstellung 1959 statt. Gleichzeitig wird ein Kongreß stattfinden, bei dem maßgebende Persönlichkeiten aus vielen Ländern über die letzten Fortschritte in der Chemie, Mechanik und Verkaufstechnik des Plastiks berichten werden. Die Adresse lautet: International Plastics Exhibition, Dorset House, Stamford Street, London, S. E. 1.

Kunststoffe 59. In Düsseldorf wird vom 17. bis 25. Oktober die Internationale Fachmesse der Industrie Kunststoffe 59 stattfinden, veranstaltet von der NOWEA, Ehrenhof 4, Düsseldorf. Neben Rohstoffen, Halbzeugen, technischen Gütern und Gebrauchsgütern wird auch ein umfassender Überblick über Werkzeuge, Geräte und Maschinen für die Kunststoffverarbeitung geboten.

Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Der Jahresbericht 1957 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen ist erschienen. Im ersten Teil wird über die Tätigkeit der Föderation berichtet, der Ende 1957 26 Vereine aus 14 Ländern angeschlossen waren. Im zweiten Teil sind die Berichte der Mitgliedvereine der Föderation zusammengefaßt, und ein dritter Teil vermittelt einen Überblick über die Forschungsinstitute, die in Europa auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens und der Verfahrenstechnik, der technischen Chemie und des chemischen Apparatewesens tätig sind. Der Bericht kann bezogen werden beim Generalsekretariat der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Büro

Frankfurt am Main, Rheingauallee 25, und kostet für Mitglieder der angeschlossenen Vereine DM 15.-, für Nichtmitglieder DM 30.-.

Dechema-Erfahrungsaustausch. Der Dechema-Erfahrungsaustausch hat sich zur Aufgabe gestellt, die in der Literatur mitgeteilten Forschungsergebnisse und Neuentwicklungen so-

wie das in der Praxis verstreute Erfahrungsgut für verschiedene Gebiete zu sammeln und für Chemiker und Ingenieure in systematisch geordnete und übersichtliche Form zu bringen. In einer Druckschrift, die kostenlos bei der Dechema, Frankfurt am Main 7, Postfach, erhältlich ist wird über die Ergebnisse dieses Erfahrungsaustausches berichtet.

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

ILMAC 1959

Internationale Fachmesse und Fachtagungen
für Laboratoriums-, Meßtechnik und Automatik in der Chemie

Vom 10. bis 15. November 1959 organisiert der Schweizerische Chemiker-Verband (SChV) in Zusammenarbeit mit der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik (SGA) und der Schweizer Mustermesse eine Internationale Fachmesse und Fachtagungen für Laboratoriums-, Meßtechnik und Automatik in der Chemie. Die Veranstaltung findet in den Räumlichkeiten der Mustermesse in Basel statt. Das Programm für die Fachtagungen wurde wie folgt festgelegt:

1. Laboratoriums- und Meßtechnik in der Chemie; 10. und 11. November, organisiert durch den SChV.
2. Automation in der Verfahrenstechnik: a) in der chemischen Industrie, b) in der Lebensmittelindustrie; 12. November, organisiert durch die SGA.
3. Wirtschaftliche Aspekte der Automation; 13. November, organisiert durch die SGA.
4. Die Datenverarbeitung in der Wirtschaft; 14. November, organisiert durch die SGA.

Weitere Einzelheiten werden später bekanntgegeben. Interessenten für die Fachmesse wenden sich an die Schweizer Mustermesse, Basel. Interessenten für die Fachtagungen an die Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8.

Protokoll der 40. Generalversammlung

Samstag, den 31. Januar 1959, 17.15 Uhr
im Hörsaal des Chemischen Institutes
der Universität Freiburg,
Faculté des Sciences, Pérolles

Die Geschäfte der von 31 stimmberechtigten Mitgliedern besuchten 40. Generalversammlung gelangten unter dem Vorsitz von Präsident Dr. MAX LÜTHI in der in der Einladung aufgeführten Reihenfolge zur Abwicklung:

1. Protokoll der Generalversammlung 1958. Das auszugsweise publizierte Protokoll der Generalversammlung vom 8. Februar 1958 in Bern (siehe *Chimia* 12 [1958] 182) wird genehmigt.

2. Berichte des Präsidenten des Verbandes, der *Chimia*, der Kammer und der Geschäftsstelle (siehe *Chimia* 13 [1959] 32 ff.). Sämtliche Berichte werden diskussionslos angenommen.

3. Rechnungsablage 1958. Diese liegt gedruckt vor (siehe Rückseite der Einladung zur Generalversammlung 1959) und wird von Kassier W. BURRI, dipl. Chem., erläutert. Er weist auf einen Druckfehler in der Rechnung hin und berichtigt: sub c) Passiven: Zeitschriftenfonds Fr. 28 000.- anstatt Fr. 26 000.-; Aktivsaldo per 31. Dezember 1958 Fr. 1188.58 anstatt Fr. 3188.58. Entsprechend dem Antrag der Rechnungsrevisoren (E. STILLI, dipl. Chem., und Dr. H. R. WAHLI) wird die Rechnung 1958 mit Dechargeerteilung an den Kassier genehmigt und dessen Arbeit von der Versammlung mit Akklamation verdankt.

4. Budget und Jahresbeitrag 1959. Das Budget (siehe Rückseite der Einladung zur GV 1959) findet einstimmige Annahme, ebenso der Antrag des Vorstandes auf Belassung des bisherigen Jahresbeitrages (Fr. 25.- für Einzelmitglieder, Fr. 15.- für Studentenmitglieder, Fr. 100.- für Firmenmitglieder). Der Kassier orientiert über einen Vorstandsbeschluss betreffend die Abzweigung des Einnahmenüberschusses (Fr. 224.40) der Abrechnung über das Symposium über makromolekulare Chemie vom 10./11. Oktober 1958 aus der Jahresrechnung 1959 in einen neu zu schaffenden Fonds für Tagungen.

5. Wahlen.

5.1. Vorstand: Die bisherigen Mitglieder
F. BARFUSS, dipl. Chem., Basel,
W. BURRI, dipl. Chem., Seeburg LU,
A. FERRERO, Dr., Genf,
P. KOLLER, dipl. Chem., St. Gallen,
M. LÜTHI, Dr., Burgdorf,
M. RUTISHAUSER, Dr., Attisholz-Riedholz SO,
E. ZIEGLER, Dr., Zollikerberg ZH,

werden *in globo* wiedergewählt. Auf Vorschlag des Vorstandes wird die Anzahl Beisitzer von der Generalversammlung auf 7 erhöht und als neue Vorstandsmitglieder hinzugewählt

P. CASTAN, Dr., Genf,
A. GUYER, Dr., Zürich,
W. JENNY, PD Dr., Basel,
E. REY, Dr., Aarau.

5.2. Präsident: Einstimmig wiedergewählt wird der bisherige Präsident
M. LÜTHI, Dr., Burgdorf.

5.3. Rechnungsrevisoren: Die bisherigen Rechnungsrevisoren E. STILLI, dipl. Chem., Basel, H. R. WAHLI, Dr., Muri-Bern, werden ohne Gegenstimme wiedergewählt.

5.4. Kammer: Entsprechend dem Mitgliederbestand des Verbandes sind von der Generalversammlung 6 Hochschulchemiker und 4 Technikumschemiker zu wählen. Es stellen sich zur Verfügung und werden gewählt

Hochschulchemiker:

A. FERRERO, Dr., Genf,
K. FREY, Dr., Binningen,
R. GUNST, Dr., Basel,
H. GUYER, Dr., Schaffhausen,
G. SCHWARZENBACH, Prof. Dr., Zürich,
E. ZIEGLER, Dr., Zollikerberg:

Technikumschemiker:

P. BÜHLER, dipl. Chem., Thun,
W. EDINGER, dipl. Chem., Aarau,
F. SCHMID, dipl. Chem., Bern,
A. SCHWEIZER, dipl. Chem., MuttENZ.

6. Tätigkeit 1959:

6.1. Schweizerische Chemiker-Kammer: Den Ausführungen des Vorsitzenden über die Kammertätigkeit, welche im laufenden Jahr zur Hauptsache auf die Herausgabe eines Berufsbildes ausgerichtet ist, wird diskussionslos zugestimmt.

6.2. Wissenschaftliche Tätigkeit: Über diese berichten Prof. Dr. W. BUSER als Vorsitzender der wissenschaftlichen Kommission, Präsident Dr. M. LÜTHI und P. KOLLER:

6.2.1. Die Wintertagung 1959 war dem Thema «Stand und Tendenzen der Mikroanalyse» gewidmet. Sie gelangte vorgängig der heutigen Generalversammlung zur Durchführung und wurde von etwa 150 Teilnehmern besucht.

6.2.2. Sommertagung: Voraussichtlich 20./21. Juni 1959 in St. Gallen. Erstmals in der Geschichte des SChV ist eine zweitägige Tagung mit Damen geplant: Samstag, 20. Juni 1959: Wissenschaftlicher Teil, Thema «Aktuelle Prüfprobleme der EMPA-C». Vormittags: 5 Kurzvorträge, nachmittags Besichtigung der Laboratorien der EMPA-C mit Demonstration neuer Prüfmethoden und Prüfmaschinen. – Damenprogramm: Stadt-

rundfahrt, Besuch der Stiftsbibliothek, der Kathedrale und einer Stickereiausstellung, abschließend Besichtigung einzelner Laboratorien der EMPA-C mit Kurzorientierung und Demonstrationen. – Gesellschaftlicher Teil: Festliches Souper mit Abendanlaß. – Sonntag, 21. Juni 1959: Bodensee-Rundfahrt, gemeinsames Mittagessen an Bord.

6.2.3. Herbsttagung: 10. bis 15. November 1959, Internationale Fachmesse und Fachtagungen für Laboratoriums-, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), veranstaltet vom SChV unter Mitwirkung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik. Zur gleichen Zeit wird eine Fachmesse über das gleiche Gebiet von der Schweizer Mustermesse in ihren Hallen in Basel organisiert.

Den Programmen für die Sommer- und Herbsttagung wird von der Versammlung zugestimmt.

6.2.4. Vorschau über die Tätigkeit im Jahre 1960: Vorgehen ist eine Sommertagung in Basel (Symposium oder Kolloquium über Konstitution und Farbe). Die Themen der andern Tagungen sind noch offen. Es ist geplant, zu gegebener Zeit durch eine Umfrage unter den Mitgliedern des SChV abzuklären, ob ein Interesse für praktische Kurse aus bestimmten Fachgebieten besteht.

7. Verschiedenes.

7.1. Dr. A. FERRERO vermittelt als Präsident der F. I. C. C. I. A. (Fédération Internationale des Cadres de la Chimie et Industries Annexes) eine Kurzorientierung über die Tätigkeit dieser Institution.

7.2. Der Vorsitzende dankt Prof. Dr. L. CHARDONNENS für die gastfreundliche Überlassung des Hörsaales zur Durchführung der Wintertagung und Generalversammlung 1959 und schließt diese um 18.00 Uhr.

Der Protokollführer: P. Koller

Neue Mitglieder

Habersaat Armin-Wilhelm Dr., 12, route de Genève,
Chêne-Bourg GE
Wechsler Bruno, dipl. Chemiker, Alpstraße 21, Emmenbrücke

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

Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

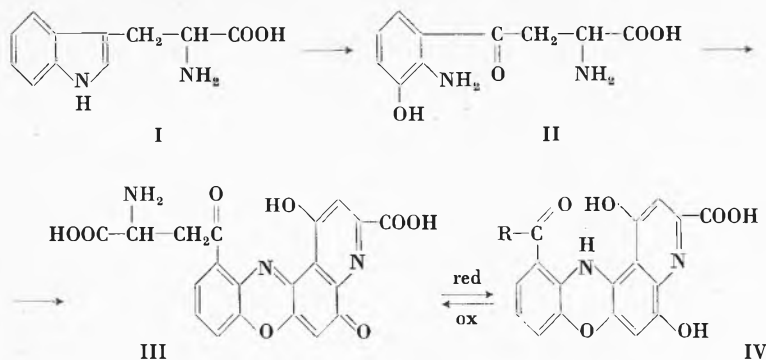
Der Schweizerische Chemiker-Verband führte unter dem Vorsitz seines Präsidenten, Dr. M. LÜTHI (Burgdorf), im Chemischen Institut der Universität Freiburg seine diesjährige Wintertagung durch. Der gut besuchte wissenschaftliche Teil war dem Thema «Stand und Tendenzen der Mikroanalyse» gewidmet und wurde von Dr. H. GYSEL (Basel), Präsident der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker, geleitet. Es sprachen Dr. H. WAGNER (Basel) über: Quantitative organische Elementaranalyse, Dr. W. SCHÖNIGER (Basel) über: Quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen organischer Verbindungen, Dr. H. WALDMANN (Basel) über: Qualitative Mikroanalyse und chemische Mikroskopie, Dr. H. GUBSER (Basel) über: Quantitative Spurenanalyse und Chromatographie, Dr. H. LEHNER (Bern) über: Reinheitsprüfung pharmazeutischer Rohstoffe mit Hilfe von Mikromethoden, Dr. M. SANZ (Genf) über: Physiko-chemische Grundlagen und apparative Neu-Entwicklungen in der quantitativen Ultramikroanalyse, und Dr. H. GYSEL (Basel) über: Mikroanalyse und angewandte Psychologie. Die Vorträge werden demnächst in der *Chimia* veröffentlicht.

Sitzung der Basler Chemischen Gesellschaft und der Basler Naturforschenden Gesellschaft

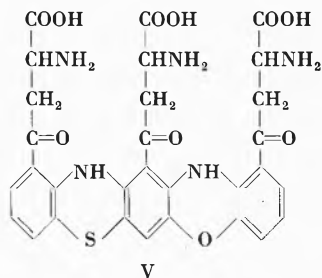
vom 20. November 1958

A. BUTENANDT (Max-Planck-Institut für Biochemie, München),
Aus der *Biochemie der Insektenwelt*

Seit erst etwa zwanzig Jahren beschäftigt die Biochemie sich auch mit den dynamischen Aspekten bei Insekten. Als typisches Beispiel aus dem Gebiete der Enzymforschung wurde über Farbstoffe berichtet, die vor allem in den Augen von Insekten wichtig sind, die Ommine und Omatine, besonders über das Xanthomatin (III). Nur bei Anwesenheit bestimmter Gene wird dieses Ommochrom über verschiedene Stufen durch Oxydation aus Tryptophan (I) synthetisiert. Die einzelnen Reaktionen wurden sowohl *in vitro* als auch im Tierversuch untersucht. Aus Hydroxykynurenin (II) wird durch oxydative Dimerisation und Chinolinringschluß der Farbstoff gebildet. Dieser, ein Phenoxazonfarbstoff, ist als *p*-Chinonimin eine Redoxsubstanz und geht unter Farbänderung von Gelbbraun zu Leuchtendrot in das Dihydroxanthomatin über (IV).

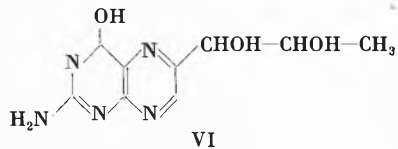


Beide Farbstoffe treten neben- oder nacheinander am gleichen Tier auf, z. B. an der Raupe des Gabelschwanzes, der zuerst braun ist, vor der Verpuppung jedoch plötzlich rot wird. Diese Verbindungen sind in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich. Einzig mit Hilfe der präparativen Papierchromatographie lassen sie sich isolieren. Diese Ommochrome, insbesondere die höher molekularen Ommine, welche jeweils durch ihre alkalischen oder sauren Spaltprodukte und ihre Spektren nachgewiesen werden, sind in der Natur weit verbreitet; man findet sie bei den Krebsen in Augen und Haut, bei den Insekten überdies noch in Eingeweiden, Flügeln und Schlüpfsekreten, bei Tintenfischen in Haut und Augen und sogar bei einem marinen Wurm in der Farbe seiner Eier. Das Verbreitungsgebiet der Ommochrome geht also über die Insektenwelt hinaus; das noch nicht lange bekannte Ommine, in dem ein Stoff des Typus V vorliegen dürfte, ist sogar einer der verbreitetsten Naturfarbstoffe.



Das Problem des Vitaminbedarfs der Insekten wird anhand des Weiselzellenfuttersaftes der Honigbiene beleuchtet. Durch spezielle Fütterung werden bekanntlich die frisch geschlüpften weiblichen Bienenmaden bei Bedarf zu Königinnen determiniert. Es stellt sich nun die Frage, ob das nur durch die ungleich größere Futtermenge oder durch qualitative oder quantitative Unterschiede der Zusammensetzung des Futtersaftes geschieht. Die Analyse ergibt, daß bei Arbeiterinnen und Königinnen der lipide Anteil (10 %) des Futters zur Hauptsache aus der sonst nirgends gefundenen freien 10-Hydroxy- Δ 2-decensäure besteht. Der wasserlösliche Teil besteht hauptsächlich aus Invert-

zucker und enthält bekannte Vitamine; es wurde festgestellt, daß den Königinnen viel mehr Pantothenensäure verfüttert wird als den Arbeiterinnen. Man glaubte früher, hierin den determinierenden Faktor gefunden zu haben. Der Vortragende fand als einzigen qualitativen Unterschied des Königinnenfutters gegenüber Arbeiterinnenfutter eine sehr kleine Menge einer fluoreszierenden Substanz, die sich als Biopterin (VI) erwies.



Mit radioaktiv markiertem Biopterin ließ sich der Weg der Substanz verfolgen. Durch Verfüttern an Arbeiterinnenlarven wurde aber bis jetzt noch keine determinierende Wirkung festgestellt.

In bezug auf die Hormone wurde vor allem die Verpuppung untersucht. Überall in der Insektenwelt läßt sich als Verpuppungshormon das Ekdyson feststellen. Dieses wurde als erstes Insektenhormon kristallisiert; an seiner Aufklärung wird gearbeitet. Das Ekdyson entsteht in einer Prothoraxdrüse. Seine Wirkung wurde experimentell dadurch nachgewiesen, daß man einer Fliegenmaden das Abdomen gegenüber den Kopf abschnürt. Die Verpuppung tritt hierauf nur an der Kopfpartie auf, und der Hinterleib verpuppt sich erst nach einer Ekdysoneinspritzung.

Als drittes sind es spezifische Duftstoffe der Insekten, sogenannte Ektohormone oder Pheromone, die noch einer chemischen Erforschung warten. Ein solches Ektohormon ist bekanntlich die sogenannte Königinnensubstanz, die als nicht sexuell-wirksamer Stoff von der Königin ausgeschieden und von den Arbeiterinnen abgeleckt wird und dem ganzen Bienenvolk die Anwesenheit seiner Königin anzeigt oder im gegenteiligen Falle durch ihr Ausbleiben das Volk zur Aufzucht eines neuen Weisels veranlaßt. Ebenfalls nicht sexuell wirken die Duftstoffe der Ameisen, die das Volk zu gewissen Verhaltensweisen veranlassen, z. B. zum Abwehrkampf; diese Substanzen sind oft Aldehyde und Ketone und wirken nebenbei auch bakterizid. Ausgesprochen sexual-aktiv hingegen, d. h. zur Anlockung der Fortpflanzungspartner geeignet, wirken die geschlechtsspezifischen Duftstoffe gewisser Insekten. Daß diese Sekrete recht einfach gebaut sein können, zeigt das Beispiel einer Indischen Wasserwanze (*Belostoma indica*), deren männliches Sexualsekret in Vietnam als extrem kostbares Gewürz verwendet wird. Es besteht aus Δ 2-Transhexenolacetat.

Nachdem seit 1939 am weiblichen Dufthormon des Seidenspinners gearbeitet wird, ist es jetzt vor wenigen Tagen dem Vortragenden gelungen, 12 mg dieses Lockstoffs zu isolieren. Er stellt einen C_{16} -Alkohol ohne Stickstoff dar und wird jetzt untersucht.

C. Senn

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Chemische Technologie. Band 1: *Anorganische Technologie I*. 2., neubearbeitete Auflage. Herausgegeben von K. WINNACKER und L. KÜCHLER. XXIII + 767 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1958. Gebunden DM 78.- (Subskriptionspreis DM 68.-). – Wer sich über die bedeutenden Fortschritte der chemischen Technik seit 1950 unterrichten will, kann diese am besten an einem Vergleich der 1. Auflage des *Winnacker-Weingaertner* mit der 2. Auflage ermessen, von welcher Band 1 nach dem Wechsel des zweiten Herausgebers soeben als *Winnacker-Küchler* erschienen ist. Als Standardwerk der chemischen Technologie in deutscher Sprache ist das zuverlässige Hand-

buch bereits allgemein bekannt, und es soll hier vor allem auf die Änderungen in der neuen Auflage hingewiesen werden. Die Grundeinteilung des Werkes in fünf Bände ist beibehalten worden. Wie aber bereits aus dem ersten Band, *Anorganische Technologie I*, zu ersehen ist, sind die aus der ersten Auflage übernommenen Kapitel vollständig umgearbeitet und weitere Abschnitte über neu entwickelte Verfahren und über Stoffe, die inzwischen an Bedeutung gewonnen haben, aufgenommen worden. – Dem beträchtlich erweiterten Teil über Verfahrenstechnik ist neu ein Kapitel über Reaktionskinetik und Berechnung technischer Reaktionsapparate beigelegt worden. Die Aus-

führungen über Luftverflüssigung und Edelgase sind zu einer allgemeineren Abhandlung über die Verflüssigung und Trennung von Gasen zusammengefaßt worden. Die den neueren Erkenntnissen entsprechend umgearbeiteten und erweiterten Abschnitte behandeln das Wasser, die Kalisalze, Borverbindungen, Kochsalz, Soda und Potasche, Chlor und Fluor mit ihren Verbindungen und schließlich die gemäß der neueren Nomenklatur von Perverbindungen zu Peroxyverbindungen gewordenen Stoffe. – Durch das ganze Werk ist die Tendenz ersichtlich, neben den chemischen auch die physikalischen und verfahrenstechnischen Grundlagen gebührend zu berücksichtigen sowie die geschichtlichen und wirtschaftlichen Zusammenhänge darzustellen. Wer sich über bestimmte Fragen genauer orientieren will, findet reichliche Angaben über die neuere Literatur. Die gegenüber früher ausgedehntere Verwendung von Kleindruck hat ihren Grund wohl in der Notwendigkeit, den Umfang des Werkes in bestimmten Grenzen zu halten. Die Lesbarkeit einiger Abschnitte wird dadurch nicht eben erhöht, doch soll dieses vielfach überhandnehmende Bestreben nicht speziell dem vorliegenden Werk zur Last gelegt werden.

A. Bieler

Fremdstoffe in Lebensmitteln, mit besonderer Berücksichtigung der Konservierung, in tabellenförmiger Anordnung. Von S. W. SOUČI und E. MERGENTHALER. IV + 307 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. DM 48.–. – Im vorliegenden Buch werden die Fremdstoffe in vier Gruppen geteilt: 1. Stoffe zur Unterdrückung des Wachstums bzw. der Vermehrung von Mikroorganismen (z. B. Antibiotika); 2. Stoffe gegen chemische Veränderung (z. B. Antioxydantien); 3. Stoffe gegen physikalische Veränderungen (z. B. Festigungsmittel); 4. Stoffe, die aus der landwirtschaftlichen Produktion herkommen (z. B. Fungizide, Insektizide). Die tabellarische Einteilung gibt eine Spalte für den wissenschaftlichen Namen und die Strukturformel, eine Angabe der gebräuchlichen Handelsnamen, die Wiedergabe von toxikologischen Befunden und als Wichtigstes für den Analytiker: Hinweise auf die Anwendungsmöglichkeiten mit den bekannteren Nachweismethoden. Dieser Aufbau hat nicht nur den enormen Vorteil der praktischen Übersicht über die Materie – das Buch kann deshalb als Lexikon oder als eine Art Kartothek betrachtet werden –, sie läßt außerdem dem Gebraucher genügend Platz, eigene Beobachtungen und Erfahrungen darin zu vermerken. Abgeschlossen werden die Tabellen durch ein reiches Literaturverzeichnis von über 1600 Zitaten sowie durch ein Autoren- und Sachverzeichnis. Man darf den Verfassern zu diesem Werk gratulieren, wird doch mit diesem Buch eine Lücke in der Literatur des Lebensmittelchemikers geschlossen.

H. Eschmann

Einführung in die Physik, Band 2. Von P. FRAUENFELDER und P. HUBER. 504 Seiten. Verlag Ernst Reinhardt, Basel 1958. Gebunden Fr. 29.50. – Das Buch behandelt die Elektrizitätslehre, die Wellenlehre, die Akustik und die Optik. Es richtet sich an den Studenten der Naturwissenschaften. Besonders hervorzuheben sind: der saubere Aufbau, der, mit leicht faßbaren, anschaulichen Größen beginnend, zu den grundlegenden Prinzipien vorstößt; die Verwendung eines einzigen elektrischen Maßsystems (Giorgi), womit gerade dem Anfänger gedient wird, der praktisch doch nur mit diesem arbeitet

und durch die verschiedenen nebeneinander benutzten Systeme bloß verwirrt wird; und die angeführten Rechenbeispiele, die dem Studierenden noch vorhandene Schwächen aufdecken. Leider können sich die Autoren nicht auf die Differential- und Integralrechnung stützen, da noch immer nicht alle Maturanden über die nötigen Kenntnisse verfügen. Deshalb wirken einige Abschnitte für denjenigen, der die mathematische Vorbildung besitzt, etwas schwerfällig. – Über den Umfang einzelner Kapitel läßt sich streiten. Begrüßenswert erscheinen die Seiten über Wechselstromkreise (Zeigerdiagramm, komplexe Wechselstromwiderstände) und musikalische Tonleitern (Gegenüberstellung von Klangspektren verschiedener Musikinstrumente). Ein Abschnitt über Halbleiter (Gleichrichter, Transistoren) fehlt. Ihre theoretische Behandlung würde den Rahmen des Buches sprengen. Es wäre aber in einer späteren Auflage zu begrüßen, wenn das wesentliche experimentelle Material zusammengestellt würde, damit sich der Studierende über dieses immer aktueller werdende Gebiet orientieren könnte; etwa in einem Kapitel ähnlich demjenigen über Verstärkerröhren, das in einprägsamer Weise den Anfänger mit elektrischen Schaltungen vertraut macht. – Das vorliegende Buch bildet eine wertvolle Ergänzung der vorhandenen Lehrbücher und leistet dem Naturwissenschaftler, der sich in der Praxis mit den behandelten Gebieten auseinandersetzt, gute Dienste.

J. Feitknecht

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Präparative organische Photochemie.* Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 6. Von A. SCHÖNBERG. XII + 274 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 58.–.
- L'Industrie chimique en Europe.* – Etude préparée par le Comité des Produits Chimique en Octobre 1958. 217 Seiten. L'Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1959. Broschiert Fr. 10.–.
- Brandlehre und chemischer Brandschutz.* – Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage. Von L. SCHEICHL. XXIV + 424 Seiten. Verlag Dr. Alfred Hüthig, Heidelberg 1959. Gebunden DM 28.–.
- Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.* 2. Auflage. Von J. M. SMITH und H. C. VAN NESS. XII + 490 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1959. Gebunden 68 s.
- Cahiers de Synthèse organique. Méthodes et Tableaux d'Application,* Vol. V. Von J. MATHIEU und A. ALLAIS. 394 Seiten. Masson & Cie., Paris 1959. Gebunden fFr. 8500.–.
- Chemische Technologie.* Von K. WINNACKER und L. KÜCHLER. XXIII + 704 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1959. Gebunden DM 72.–.
- Petrochemie.* Von M. J. ASTLE. VIII + 262 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1959. Gebunden DM 39.50.
- Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy.* Von M. BREZINA und P. ZUMAN. XVIII + 862 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1959. Gebunden \$ 19.50.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1959, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Ausfuhr zu verzeichnen:

| Warengruppen | Exportwerte in 1000 Franken | |
|-----------------------------------|-----------------------------|-------------|
| | Januar 1959 | Januar 1958 |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren . | 53 401 | 52 872 |
| b) Chemikalien* | 17 957 | 14 391 |
| c) Farbwaren | 23 629 | 18 542 |
| d) Fette, Öle usw.** | 2 791 | 2 462 |
| Total | 97 778 | 88 267 |

| Kategorien | Exportwerte in 1000 Franken | |
|--------------------------------------|-----------------------------|-------------|
| | Januar 1959 | Januar 1958 |
| a) Maschinen | 116 374 | 119 280 |
| Fahrzeuge | 5 634 | 7 530 |
| b) Uhren | 59 507 | 68 655 |
| Instrumente und Apparate . . . | 36 264 | 39 917 |
| c) Chemische Erzeugnisse | 97 778 | 88 267 |
| d) Textilien | 74 506 | 76 645 |
| e) Erzeugnisse diverser Industrien . | 97 636 | 88 040 |
| Total | 487 699 | 488 334 |

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen zeigt für den Monat Januar 1959, verglichen mit Januar des Vorjahres, das auf der vorstehenden Tabelle erwähnte Bild.

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat Januar 1959, verglichen mit Januar 1958, auf:

| Warengruppen | Januar 1959 | Januar 1958 |
|-----------------------------------|-----------------------------|-------------|
| | Importwerte in 1000 Franken | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren . | 11 184 | 11 446 |
| b) Chemikalien* | 29 864 | 25 707 |
| c) Farbwaren | 4 322 | 4 341 |
| d) Fette, Öle usw.** | 5 786 | 6 438 |
| Total | 51 156 | 47 932 |

* ohne Zollpositionen 1065 b und 1084 a/b
 ** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128 a

Guatemala: Am 15. Januar 1959 ist in Guatemala ein neuer Zolltarif in Kraft getreten. Nach amtlicher Darstellung habe sich dieser im Interesse des Landes aufgedrängt, wobei ausdrücklich auf dessen Industrialisierungsprogramm und die Entwicklung im landwirtschaftlichen Sektor hingewiesen wird. Ferner habe man es zur Vereinfachung der Einfuhrformalitäten als zweckmäßig angesehen, dem neuen Zolltarif die einheitliche zentralamerikanische Nomenklatur zugrunde zu legen. Zudem seien zahlreiche zusätzliche, die Einfuhr belastende Abgaben entweder ausgemerzt oder zum Teil in den neuen Zolltarif eingebaut worden.

Norwegen: Am 1. Januar 1959 wurde in Norwegen ebenfalls ein neuer Zolltarif in Kraft gesetzt. Die Nomenklatur beruht auf dem Brüsseler Schema. Dieser Tarif bringt im Prinzip den Übergang vom spezifischen Gewichtszoll zum Wertzoll, hat jedoch auch im Chemiesektor für zahlreiche Positionen den spezifischen Gewichtszoll beibehalten.

Tschechoslowakei: Das am Ende des Jahres 1958 abgelaufene Abkommen über den Warenverkehr zwischen der Schweiz und der Tschechoslowakei ist durch Notenaustausch am 30. Januar 1959 für ein weiteres Jahr, ab 1. Januar 1959, verlängert worden. Die bisherigen Warenlisten für die Ein- und Ausfuhren werden unverändert übernommen und weitergeführt.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

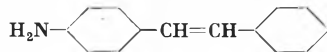
Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Textilveredlung

1. Optische Aufhellungsmittel

J. R. Geigy AG, Basel:

332480 (54). Fluoreszierende Monotriazolverbindungen. Man verknüpft eine diazotierte Aminostilbenverbindung der Formel

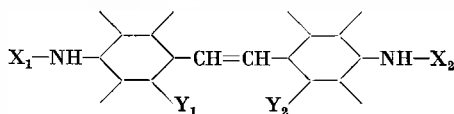


welche in mindestens einem der Benzolkerne einen Substituenten enthält, mit einem in Nachbarstellung zur Aminogruppe kuppelnden Aminonaphtalin zum *o*-Aminoazofarbstoff und oxydiert diesen zur entsprechenden 1,2,3-Triazolverbindung.

329041 (54). Fluoreszierende Stilbyl-ditriazolverbindungen. Man läßt nacheinander in beliebiger Reihenfolge je ein Äquivalent einer diazotierten 4-Aminostilben-2-sulfonsäure und einer beliebigen Diazoverbindung der aromatischen Reihe auf eine zweimal kuppelbare *m*-Diaminoverbindung der aromatischen Reihe einwirken und oxydiert die entstehenden *o*-Aminoazoverbindungen zu den entsprechenden 1,2,3-Triazolverbindungen.

331514 (54). Fluoreszierende 2-(Stilbyl-4'')-(arylo-1',2':4,5)-1,2,3-triazole. Man verwandelt 2-(Stilbyl-4'')-(arylo-1',2':4,5)-1,2,3-triazole, welche im Phenylrest des Stilbenrestes eine Sulfogruppe enthalten, mit Hilfe von Phosphorhalogeniden in die entsprechenden Säurehalogenide und ersetzt in der Säurehalogenidgruppe das Halogenatom durch den Rest einer aromatischen Hydroxylgruppe.

331511 (54) Optische Aufhellungsmittel. Man läßt auf Verbindungen mit der Atomkonfiguration

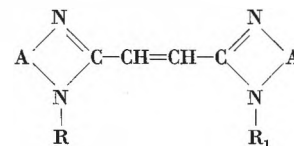


worin das eine X den substituierten 1,3,5-Triazinylrest und das andere X Wasserstoff, das eine Y die freie oder neutralisierte Sulfonsäuregruppe, das andere Y einen nichtionischen Substituenten bedeuten, eine in die primäre Aminogruppe einen weiteren substituierten 1,3,5-Triazinylrest einführende Verbindung einwirken, worauf man in den 1,3,5-Triazinringen noch vorhandene bewegliche Substituenten durch den Rest des Ammoniaks oder eines Amins ersetzt.

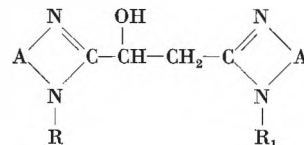
331512 (54). Fluoreszierende 2-(Stilbyl-4'')-arylo-1',2':4,5)-1,2,3-triazole. Man verwandelt 2-(Stilbyl-4'')-arylo-1',2':4,5)-1,2,3-triazole, welche im Phenylrest des Stilbenrestes eine Sulfogruppe enthalten, mit Hilfe von Phosphorhalogeniden in die entsprechenden Säurehalogenide und ersetzt in der Säurehalogenidgruppe das Halogenatom durch den Rest einer Stickstoffbase.

Ciba AG, Basel:

332135 (54). Verbindungen der Formel



worin A einen aromatischen Kern, in welchem 2 vicinale Kohlenstoffatome mit den beiden Imidazolstickstoffatomen verknüpft sind, und R und R₁ Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene Substituenten bedeuten. Man behandelt α,β -Diarylimidazolmonoxyäthanverbindungen der Formel

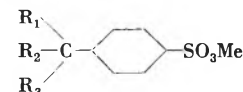


worin A, R und R₁ die angegebene Bedeutung haben, in der Weise, daß aus der Oxyäthangruppierung Wasser abgespalten wird.

2. Wasch- oder Bleichmittel

De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:

330486 (P 53). Waschmittel, enthaltend neben einem anorganischen Salz eine Alkylarylsulfonsäure oder ein Salz derselben von der Formel



in der Me Wasserstoff oder ein anderes Kation und R_1 , R_2 und R_3 Alkylgruppen sind, welche zusammen mindestens drei Methylgruppen und mehr als 7 und weniger als 18 Kohlenstoffatome enthalten, wobei R_1 mindestens die gleiche und höchstens die doppelte Anzahl Kohlenstoffatome enthält wie R_2 , während R_3 mindestens 1 und höchstens ebensoviel Kohlenstoffatome enthält wie R_1 .

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt am Main:

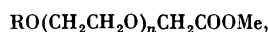
333466 (P 53). Mittel in trockener Form zur Herstellung einer bleichend wirkenden Flotte für die Behandlung von Polyamidfasern, enthaltend eine bleichend wirkende Peroxydverbindung und eine organische Stickstoffverbindung mit zwei voneinander im Molekül getrennten N-Atomen.

Aktiebolaget Henkel-Helios, Stockholm:

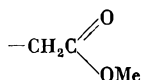
332816 (P 54). Seifenfreies Weißwaschmittel, enthaltend einen synthetischen oberflächenaktiven Stoff und ein Phosphatperhydrat.

Sandoz AG, Basel:

329038 (54). Äther der Formel



worin R einen Alkylrest, n eine ganze Zahl von 1 bis 10 und Me ein Anion bedeuten. Man lagert an das durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf tetrameres Propylen erhaltene Gemisch von Alkoholen der Formel ROH 1 bis 10 Mol Äthylenoxyd an und setzt das erhaltene Gemisch von Mono- oder Polyglykoläthern mit Verbindungen, welche die Gruppe



abgeben, um.

3. Präparate zum Färben oder Drucken

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

333883 (P 53). Druckpaste zur Herstellung von Eisfarben im Zeugdruck durch Dämpfen mit neutralem Dampf, enthaltend eine Diazoaminoverbindung aus einem diazotierten Dihalogen-alkyl- oder Dihalogen-alkoxy-anilin und einer 2-Alkylamino-5-oder-4-sulfo-benzoesäure sowie eine Eisfarbenkupplungskomponente.

Farbwerke Hoechst AG vormals Meister, Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

331481 (P 54). Herstellung von leicht dispergierbaren trockenen Farbstoffpräparaten aus wäßrigen Pasten von Farbstoffen, indem man die wäßrigen Farbstoffpasten gefrieren läßt und sie in gefrorenem Zustand trocknet.

J. R. Geigy AG, Basel:

329692 (53). Wäßrige Dispersion eines hydrophoben organischen Farbpigmentes, bestehend mindestens aus 14 bis 35 Gewichtsteilen des Pigmentes, 65 bis 86 Gewichtsteilen Wasser und einem wasserlöslichen Fettalkoholsulfonat in einer Menge von 4,5 bis 20 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile trockenes Pigment.

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

332111 (P 53). Stabiles, verküpfbares Färbemittel, enthaltend außer einem Küpenfarbstoff ein Betain der Formel

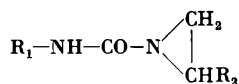


worin X einen zur Bildung von Oniumsalzen befähigten, mindestens 1 Heteroatom enthaltenden organischen Rest und Y einen Säurerest bedeuten.

4. Andere Mittel

Farbwerke Hoechst AG vormals Meister, Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

330124 (P 53). Verbindungen der Formel



worin R_1 einen aliphatischen oder isozyklischen Rest mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen, R_2 Wasserstoff oder einen aliphatischen oder aromatischen Rest bedeuten. Durch Umsetzung von höhermolekularen Isoocyanaten mit Alkylenaminen bei Temperaturen von nicht über 95°C. Verleihen dem Textilmaterial wasser- und schmutzabweisende Eigenschaften.

332776 (P 53). Wasserabstoßendmachen von Kleidungsstücken durch Behandlung der letzteren mit Lösungen von dreibasischen gemischten Aluminiumsalzen aus solchen organischen Säuren, deren Siede- bzw. Sublimationspunkt unter 250°C liegt, und aus solchen organischen Stoffen saurer Natur, welche mit Aluminium Salze bilden und deren Siede- bzw. Sublimationspunkt über 250°C liegt.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

330816 (P 53 und 54). Wasserlösliche organische Stickstoffverbindungen, zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften von Färbungen. Man erhitzt ein Salz eines Biguanids der Formel



worin p die Zahl 1 oder 2 und A Wasserstoff oder einen Alkyl-, Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Arylenrest und X Wasserstoff oder einen Alkylrest bezeichnen, mit einem linearen Polyalkylenamin der Formel



in welcher n die Zahl 2,3,4,5 oder 6 und m eine ganze Zahl bezeichnen.

331845 (P 53 und 54). Wasserlösliche organische Stickstoffverbindungen, zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften von Färbungen. Durch Umsetzung eines N-substituierten Dicyandiamids der Formel



in welcher p die Zahl 1 oder 2 und A einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Arylenrest und X Wasserstoff oder einen Alkylrest bedeuten, zusammen mit einem linearen Polyalkylenamin der Formel



in welcher n die Zahl 2,3,4,5 oder 6 und m eine ganze Zahl bedeuten, erhitzt.

Phrix-Werke AG, Hamburg:

331513 (P 53). Methylen-1-bis-(4,5-dioxy-tetrahydro-3-oxymethylimidazol-2) bzw. Methylen-1-bis-(4,5-dioxy-tetrahydro-3-oxymethylimidazol-thion-2). Man setzt 1 Mol Harnstoff oder Thioharnstoff mit 1,5 Mol Formaldehyd um und bringt das entstandene Gemisch von Mono- und Dimethylolverbindungen mit 1 Mol Glyoxal zur Reaktion. Verbessert die Scheuerfestigkeit von Textilien.

Ciba AG, Basel:

329338 (53). Präparat zur Erhöhung des Netzvermögens von Mercerisierflotten, enthaltend den sauren Schwefelsäureester des 2-Äthylbutanols-(1) oder eines seiner Salze, ferner in Wasser wenig lösliche Kondensationsprodukte von mindestens 3 C-Atome aufweisenden Alkoholen mit mindestens je 1 Mol Äthylenoxyd und Propylenoxyd und einen Lösungsvermittler für diese Lösungsmittel.

331206 (54). α,β -Diaryl-imidazol-oxoäthanverbindungen. Durch Umsetzung von aromatischen α -Diaminen mit Äpfelsäure. Schuttmittel für Celluloseester gegen oxydative Schädigungen.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

330089 (P 53). Präparat zur Behandlung von Textilien aus Polyamiden, um deren Saugfähigkeit zu erhöhen, bestehend aus einer wäßrig-alkoholischen Emulsion eines Mischpolyamids, die einen Polyester enthält.

J. R. Geigy AG, Basel:

332777 (54). Mittel zur Herabsetzung der Entflammbarkeit von cellulosehaltigem Material, enthaltend a) ein gegebenenfalls veräthertes Methylolamin, das mindestens 2 gegebenenfalls verätherte Methylolgruppen enthält, und b) einen wasserlöslichen Abkömmling der o -Phosphorsäure, in welchem mindestens eine Hydroxylgruppe der Orthophosphorsäure durch den Rest eines primären aliphatischen Amins ersetzt ist.

A. Halter

Elektrometallurgie

1. Galvanische Überzüge

Dehydag Deutsche Hydrierwerke GmbH, Düsseldorf:

331 226 (P 53). Galvanische Metallüberzüge mittels Bädern, die als Glanzmittel eine organische Sulfonsäure der allgemeinen Formel $G-R-SO_3H$ oder deren Salze enthalten, wobei G Halogen, Cyan oder Rhodan und R einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest bedeuten.

333 941 (P 54). Glänzende Metallüberzüge mittels Bädern, denen man neben Glanzmitteln carboxylgruppenfreie Aminoverbindungen

der allgemeinen Formel $G-R-N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ oder deren Salze oder deren

quaternäre Ammoniumverbindungen zusetzt, wobei G ein zur Bildung von Anionen befähigtes Atom (Halogen) oder eine entsprechende Atomgruppe, R einen mindestens zwei Kohlenstoffatome enthaltenden azyklischen oder zyklischen Kohlenwasserstoffrest und R_1 und R_2 azyklische oder zyklische Kohlenwasserstoffreste bedeuten.

Metal & Thermit Corporation, New York:

332 151 (53). Chromhaltiges Bad für die Herstellung von Chromplattierungen, welches 200 bis 500 g/l Chromsäure (CrO_3), sowie Strontiumsulfat und Kaliumsilicofluorid in ihre Löslichkeiten in der Chromsäurelösung übersteigenden Mengen enthält.

W. D. Mac Lean, Bronte, und Dick Cleland, Burlington:

332 500 (55). Elektrolytisches Überziehen von Aluminium und Aluminiumlegierungen mit Metallen, wobei vorerst eine anodisch erzeugte Schicht durch Einwirkung einer wäßrigen, Natriumhydroxyd und Natriumsilikat enthaltenden Lösung modifiziert wird.

S.A. Vickers Limited, London:

334 329 (54). Bad für Nickelüberzüge, das neben einem geringen Gehalt an einem Nickelsalz Natrium- oder Kaliumchlorid in einer solchen Menge enthält, daß der Gehalt an diesem Chlorid die Nickelmenge mehrmals übersteigt.

2. Gewinnung seltener Metalle

Stiftung Seltene Metalle, Zürich:

331 606 (54). Reines Indium von mindestens 99,99% aus auf elektrolytischem Weg erhaltenem Indiumamalgam, das in einer Lösung eines reinen Indiumsalzes als Anode geschaltet wird.

Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft, Chippis:

333 264 (55). Gallium aus Aluminatlaugen der Tonerdegewinnung, durch Elektrolyse mittels einer Kathode aus bewegtem Quecksilber und Extrahieren des Gallium enthaltenden Quecksilbers mit Alkalilauge, worauf die erhaltene Gallatlösung zwecks Gewinnung des freien Galliums elektrolysiert wird.

Metallurgie

1. Eisen und Stahl

Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden:

331 291 (55). Stabilisierter, austenitischer Stahlguß durch Entfernung oder Bindung des in der Schmelze gelösten Kohlenstoffs auf nicht oxydativem Weg (insbesondere Bildung von Carbonitriden mittels Titan- oder Zirkoniumzusatz), wobei die Bildung von Carbidplättchen im Gefüge ganz oder teilweise verhindert wird.

The Mond Nickel Company Limited, London:

331 292 (P 52). Gußeisen mit sphäroidalem Graphit durch Zugabe von Magnesium zu geschmolzenem Eisen, wobei in einem geschlossenen Gefäß vorerst eine an Magnesium überdosierte Vorlegierung gebildet und letztere dann mit magnesiumfreiem geschmolzenem Eisen gemischt wird.

Wild-Barfield Electric Furnaces Limited, Watford:

332 227 (P 54). Zementieren von Eisen und Stahl in einer Gasatmosphäre, die durch Kracken von einem einwertigen aliphatischen Alkohol und Wasser in einer Menge von 5 bis 30 Volumenprozenten des Alkohols in einem Glühofen bei einer Temperatur von 700 bis 950°C erhalten wird.

Knorr-Bremse GmbH, München:

332 908 (P 54). Verringerung des Schwefelgehaltes im Eisen und Einsparung von Koks im Kupolofen durch Verwendung von Calcium-

carbid, wobei Maßnahmen getroffen werden, welche bewirken, daß das Calciumcarbid im Kupolofen bei Temperaturen unter 1800°C schmilzt.

Compagnie Générale des Conduites d'Eau S. A., Liège:

333 594 (P 54). Herstellung von Gußstücken aus Gußeisen mit kugeligem Graphit, indem man vor der Behandlung mit die Kugelbildung des Graphits begünstigenden Elementen das Eisen in einem Ofen mit neutralem oder basischem Futter mittels Koksüberschuß und Einblasen von warmer Luft derart behandelt, daß eine größere Menge stark basischer Schlacke entsteht, in welcher die die Kugelbildung des Graphits verhindernden Elemente zurückgehalten werden.

Air Reduction Company, Inc., New York:

334 012 (P 54). Aufkohlen von Eisenschmelzen durch Einbringen eines feinverteilten, von Feuchtigkeit und flüchtigen Bestandteilen befreiten, vorwiegend aus elementarem Kohlenstoff bestehenden Materials (eventuell vermischt mit Calciumcarbid) mittels eines Gasstromes.

2. Nichteisenmetalle

Imperial Chemical Industries Limited, London:

331 605 (P 53). Titan mit niederem Wasserstoffgehalt durch Reaktion von metallischem Natrium mit einem Überschuß an Titan-tetrachlorid und Auslaugen des Reaktionsproduktes mit einer sauren wäßrigen Lösung in Gegenwart eines Oxydationsmittels.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG, Basel:

333 263 (54). Uran durch Reduktion von Uranoxyden mit Siliciummetallpulver und Extrahieren des Siliciums mittels Alkalilauge aus der nach einer thermischen Nachbehandlung erhaltenen Legierung.

Vereinigte Aluminium-Werke AG, Bonn:

333 595 (P 54). Aluminium aus Aluminiumoxyd durch Reaktion mit Aluminiumsulfid und einem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel bei einer Temperatur von über 1000°C, worauf aus dem niederen Aluminium-Schwefel-Verbindungen enthaltenden Gasgemisch metallisches Aluminium abgeschieden und das anfallende Aluminiumsulfid wieder in die Reaktion zurückgeführt wird.

Diamond Alkali Company, Cleveland:

334 011 und **334 013** (P 54). Für die Herstellung von metallischem Chrom verwendbare, exothermisch reagierende Mischung, enthaltend ein chromhaltiges Oxydationsmittel und ein Reduktionsmittel, gegebenenfalls noch ein Chromat eines Erdalkalimetalles.

Commissariat à l'Energie Atomique, Paris:

334 725 (P 54). Extrahieren und Trennen von Hafnium und Zirkonium aus einem diese Elemente enthaltenden Material mittels einer sauren wäßrigen Lösung und einem Lösungsmittel (wie Alkylphosphat oder Alkylacetat) als zweite Phase, in welcher sich der größte Teil des Zirkoniums sammelt.

3. Metallische Überzüge

General American Transportation Corp., Chicago:

330 837 (P 52). Kontinuierliches Verfahren zur chemischen Vernickelung mit einem Hypophosphit- und Nickelionen enthaltenden Bad bei 98 bis 99°C, wobei man die Ergänzung der Hypophosphit- und Nickelionen sowie die zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes notwendige Zugabe von alkalischen Mitteln bei einer Temperatur von annähernd 65°C vornimmt.

331 866 (53). Chemische Vernickelung mittels eines wäßrigen Bades, das Nickelionen und Hypophosphitionen im molaren Verhältnis von 0,25 bis 0,60 enthält, wobei die absolute Konzentration der Hypophosphitionen 0,15 bis 0,35 Mol je Liter und der pH-Wert 4,5 bis 5,6 beträgt.

4. Nichtmetallische Überzüge

Société Continentale Parker, Clichy:

332 819 (P 54). Reinigen und Überziehen von Metallen, wie Eisen, Stahl, Zink oder Aluminium, durch Behandeln mit einer sauren wäßrigen Lösung, die ein Phosphat eines überzugsbildenden Metalles und ein mittels eines Polyoxyäthylenkondensationsproduktes emulgiertes Fettlösungsmittel enthält.

333 537 (P 54). Behandlung von Eisenoberflächen zwecks Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und der Haftfähigkeit von orga-

nischen Überzügen, durch Aufbringen einer sechswertigen Chromverbindung auf eine Eisenphosphatschicht.

333944 (P 54). Oberflächenbehandlung von Metallen, wie insbesondere Eisen, Chrom, Nickel und deren Legierungen, zwecks Erleichterung der Verformung, mittels einer wäßrigen Lösung, die Oxalsäure, ein aktivierendes Halogen- oder Thiocyanation und eine organische Nitroverbindung enthält.

334332 (P 54). Behandlung von zum Emaillieren bestimmten eisernen Unterlagen mit einer Arsen-, Antimon- oder Wismutverbindung und Oxydieren der Unterlage zwecks Bildung einer die Haftung des Emails verbessernden Zwischenschicht.

Metallgesellschaft AG, Frankfurt, und Société Continentale Parker, Clichy:

333534 (P 53). Phosphatüberzug auf Metalldraht oder Metallband mittels einer Phosphatierlösung, die Beschleuniger enthält und eine Punktzahl über 30 besitzt.

Metallgesellschaft AG, Frankfurt:

333535 (P 53). Hitzebeständige Isolationsschichten auf Eisen und Stahl, insbesondere zur Isolation von Magnetblechen, durch Aufbringen und Einbrennen einer thermisch zersetzbaren Verbindung der Phosphorsäure (Ammoniumphosphate, Harnstoffphosphate, Alkyl-Ammoniumphosphate usw.).

W. Tschudi

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Ein neuer Begriff für Dispersionsfarbstoffe:

® Cibacet-Farbstoffe mikrodispers

Die rasche Entwicklung und der zunehmende industrielle Einsatz der synthetischen Faserstoffe hat zwangsläufig zu einem stark erhöhten Verbrauch der Dispersionsfarbstoffe geführt. Diese Entwicklung wurde wesentlich gefördert durch maschinelle Fortschritte in der färberischen Anwendungstechnik, so daß auch das Färben von Kammzug und Garnen je nach Faserart in gepackter Form, auf Spulen oder als Spinnkuchen auf Apparaten erhöhte Bedeutung erlangt hat. Zum Färben von Geweben haben Foulardverfahren die Grundlage für eine gesteigerte Produktion und für Qualitätsverbesserung geschaffen.

Für die Apparate- und Foulardfärberei ist es erwünscht, oft sogar unerlässlich, Farbstoffe von gleichmäßig feinsten Teilchengröße zur Verfügung zu haben. Es ist eine auch wissenschaftlich erhärtete Erfahrungstatsache, daß ungenügend verteilte Aggregate von Dispersionsfarbstoffen nicht nur eine geringere Farbausbeute ergeben, sondern auch leicht zu ungalen und sprickligen Färbungen führen können.

In ihrem Aufbau stellen Dispersionsfarbstoffe eine möglichst intime Mischung von Farbstoff und Dispergierzusätzen dar. Es ist nun gelungen, durch Verfeinerung des Herstellungsverfahrens Cibacet-Farbstoffe zu erzeugen, deren Dispersion den hohen Ansprüchen der Apparate- und Foulardfärberei voll entspricht*. Auch im Textildruck sind diese Produkte, ohne Verwendung von lösenden Zusätzen, leicht und sprickelfrei applizierbar.

Wir bringen diese Spezialmarken unter der Bezeichnung *Cibacet-Farbstoffe mikrodispers* in den Handel. Es stehen zurzeit folgende Cibacet-Marken in Mikrodispers-Form zur Verfügung:

Cibacetrillantgelb 4G mikrodispers
Cibacetgelb 5GN mikrodispers
Cibacetgelb 2GC mikrodispers
Cibacetgelb GWL mikrodispers
Cibacetrot 3B mikrodispers
Cibacetrillantrosa FG mikrodispers
Cibacetrillantrosa 4BN mikrodispers
Cibacetrolett 2R mikrodispers
Cibacetylau BR mikrodispers
Cibacetylau F3GN mikrodispers
Cibacetylau F3R mikrodispers
Cibacetylau GF mikrodispers
Cibacetylau RF mikrodispers
Cibacetylau 2R mikrodispers
Cibacetsaphirblau G mikrodispers
Cibacetsaphirblau 4G mikrodispers
Cibacettürkisblau G mikrodispers
Cibacetdunkelblau RB mikrodispers
Cibacetgrün 5G mikrodispers
Cibacetgrau NH mikrodispers
Cibacetdiazoschwarz GWS mikrodispers
Cibacetschwarz GD mikrodispers

* Wir verzichten auf die Angabe der minimalen Teilchengröße, da diese kein absolut zuverlässiges Maß für den färberischen Ausfall darstellt und je nach Farbstofftyp individuell verschieden ist. Entscheidend für die Beurteilung ist das einwandfreie färberische Verhalten, insbesondere in hellen Tönen, beim Färben in langer Flotte auf Apparaten und auf dem Foulard.

® Registrierte Marke

Cibacet-Farbstoffe mikrodispers werden vor allem eingesetzt für: das Färben von Flocke, Kammzug und Garnen auf Apparaten; das Färben schwerer, dichtgeschlagener Gewebe und Gewirke, besonders auf Jigger; das Foulardfärben von Geweben aus synthetischen Faserstoffen; den Textildruck. Das Sortiment wird fortlaufend durch weitere Marken ergänzt werden.

In ihrer Applikationsweise unterscheiden sich die Mikrodispers-Typen nicht von den bisherigen Marken. Die Herstellung der Dispersion erfolgt durch Anteigen bzw. Einrühren in 40 bis 50°C warmes Weichwasser, wobei, besonders für große Farbstoffmengen, vorteilhaft am Schnellrührer gearbeitet wird.

Abschließend sei festgehalten, daß auch diejenigen Cibacet-Farbstoffe, die noch nicht zum Mikrodispers-Auswahlsortiment gehören, eine Dispersionsfeinheit aufweisen, die für die meisten Applikationen voll genügt; einige dieser Farbstoffe gehören sogar zu unsern Spitzenprodukten (Cibacetbraun BNH, -braun JNH, -brillantscharlach RG, -marineblau RNJ, -diazoschwarz B und -schwarz TRJ).

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibanogenbraun FBL*, die erste Braunmarke des Cibanogen-Sortimentes, gibt im Druck auf natürliche und regenerierte Cellulosefaserstoffe, satte, gut deckende, neutrale Braunnuancen von vorzüglicher Lichtechtheit und sehr guten Gesamtechtheiten. Die Drucke lassen sich durch kurzes saures Dämpfen oder nach dem Naßentwicklungsverfahren entwickeln. Der Farbstoff kann allein oder in Kombination mit anderen Cibanogen- sowie mit ® *Cibaneutren-*, ® *Cibantint-*, ® *Coprantin-*, ® *Chlorantlicht-* und ® *Oremasin-*Farbstoffen verwendet werden.

® *Cibacrolanblau 8G* und *Cibacrolangrün VM* sind zwei Vertreter einer neuen Gruppe von Farbstoffen für die Echtfärbung von Wolle in allen Verarbeitungsstadien nach dem ® *Neovadin-*Verfahren. Die Färbungen zeichnen sich durch außerordentliche Brillanz, gute Lichtechtheit, sehr gute Naßechtheiten, sehr gute Reibechtheit und Beständigkeit in der sauren Chlorierung aus. Sie besitzen ein außerordentlich gutes Durchfärbevermögen, benötigen nur kurze Färbezeit und sind mit ® *Cibacron-*Farbstoffen kombinierbar.

® *Cibacetscharlach B* wird zum Färben von Polyester-, Polyacrylnitril-, Acetat- und Triacetatfaserstoffen empfohlen, auf denen der Farbstoff sehr gut sublimierbeständige, gasechte, gut lichtechte Färbungen von guten Allgemeintechniken liefert. Auf Acetat- und Triacetatkunstseide sind die Färbungen weiß ätzbar. Cibacetscharlach B eignet sich auch für den Direktdruck auf den erwähnten Faserstoffen.

Cibacronbrillantblau BR, Originalprodukt der CIBA. Reaktivfarbstoff für Cellulosefaserstoffe und Wolle. Reiner und etwas rötler als die bekannte Marke Cibacronblau 3G. Echtheiten entsprechend dem Cibacron-Standard. Sehr gute Waschechtheit auch bei mehrmaliger alkalischer Kochwäsche. Für Kunstharzappreturen geeignet. Für den Direktdruck ist die leichte Auswaschbarkeit der Drucke von besonderem Interesse. Färbt Wolle nach dem ® *Neovadin-*Verfahren in echten Tönen.

® *Cibacronviolett 2R*, Originalprodukt der CIBA. Reaktivfarbstoff für Cellulosefaserstoffe mit sehr guten Gesamtechtheiten, entsprechend dem Cibacron-Standard. Für Kunstharzappreturen geeignet. Sehr gute Löslichkeit. Vorzüglich geeignet als Kombinationsfarbstoff. Für den Direktdruck ist die leichte Auswaschbarkeit der Drucke von besonderem Interesse.

® Registrierte Marke.

Zum 75jährigen Bestehen der CIBA als Aktiengesellschaft

In diesem Monat feiert die CIBA das fünfundsiebzigste Jubiläum ihrer Tätigkeit als Aktiengesellschaft. Die Geschichte dieser Firma, des größten chemischen Unternehmens der Schweiz, bietet ein eindruckliches Beispiel für die Dynamik der schweizerischen organisch-chemischen Industrie.

Hervorgegangen aus dem Laboratorium der CLAVELschen Seidenfärberei an der Unteren Rebgasse in Basel, widmete sich die Firma zunächst ausschließlich der Herstellung von synthetischen Textilfarbstoffen, einem Arbeitsgebiet, das auch heute noch zu den bedeutendsten des Unternehmens gehört. Zur Entwicklung der Farbstoffchemie haben Chemiker der CIBA Wesentliches beigetragen. Es sei hier nur an die Arbeiten auf dem Gebiet der indigoiden und anthrachinoiden Küpenfarbstoffe, der Chromkomplexfarbstoffe für Wolle und der Direktfarbstoffe – besonders im Bereich der Kupferkomplexe – für Cellulosefasern erinnert. In neuester Zeit gelang ein weiterer bedeutungsvoller Beitrag durch die Schaffung eines Sortimentes von Reaktivfarbstoffen.

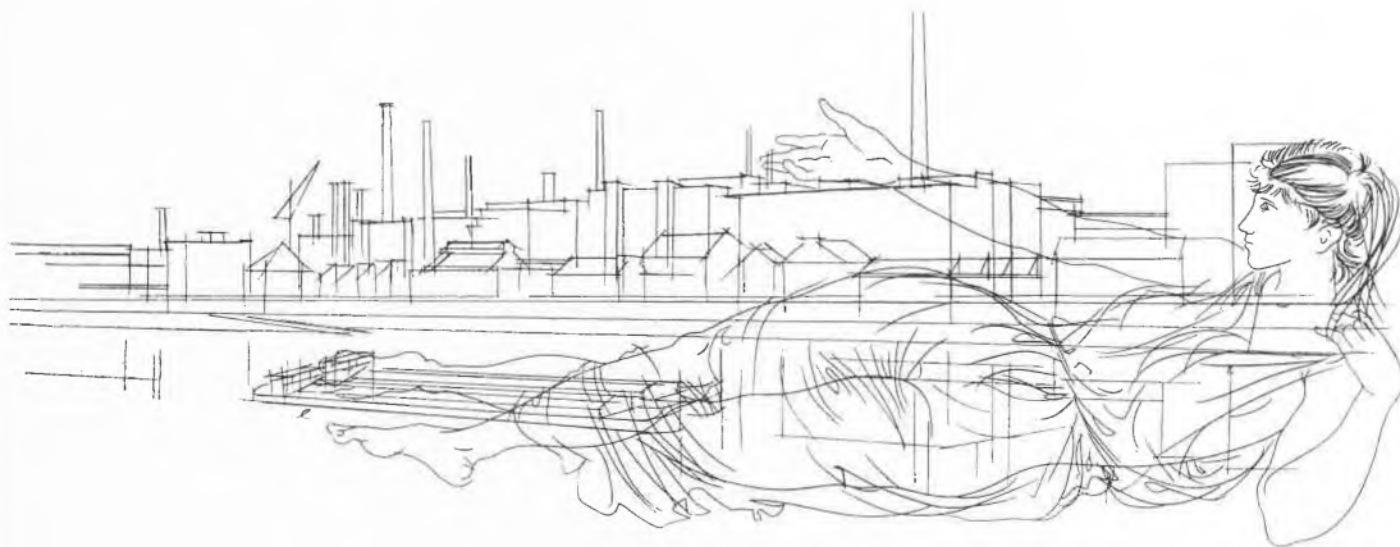
Aber noch vor der Jahrhundertwende dehnte die CIBA ihr Tätigkeitsfeld auf die pharmazeutische Chemie aus. Im Laufe der Entwicklung wurden vor allem die Forschungsgebiete der Herz-, Kreislauf- und Gefäßmittel, der Hormone, der Antihistaminika und der Chemotherapeutika gepflegt. Präparate wie Coramin und Sersasil, Percorten und Perandren, Antistin und Pyribenzamin sowie Cibazol und Orisul sind zu wertvollen

Bestandteilen des Armamentariums des Arztes geworden.

Auch über diese Arbeitsgebiete wuchs die Firma hinaus: In den zwanziger Jahren gesellten sich neue Tätigkeitsbereiche, diejenigen der Textilhilfs- und -veredlungsprodukte und der Kunststoffe, zu den traditionellen. Diese Forschungsfelder waren damals Neuland für die Schweiz; bald gelang es, auch auf ihnen durch originelle industrielle Entwicklungsarbeit der schweizerischen Forschung Ansehen zu verschaffen.

Auch die Evolution der industriellen Physik hat sich in der CIBA ausgewirkt: Die moderne Energieerzeugung und Energiesteuerung erfordert neue Konstruktionsmaterialien mit spezifischen Eigenschaften. Um diesen Bedürfnissen gerecht zu werden, hat eine Forschergruppe die Arbeit auf dem Gebiet der reinen, seltenen Metalle aufgenommen. Impulse aus der Physik führten auch zum Einbezug der Farbenphotochemie in das Forschungsprogramm der CIBA und schließlich zur Tätigkeit auf dem Gebiet der Farbenfernseh-Großprojektion nach dem «Eidophor»-System, dessen Verfahren Ende des letzten Jahres in der «American Academy for the Advancement of Science» in Washington der Öffentlichkeit vorgestellt werden konnte.

Diese Entwicklung sprengt den ursprünglichen Rahmen der organischen Chemie; sie ist symptomatisch für die Anpassungsfähigkeit und Lebenskraft der schweizerischen chemischen Industrie.



KURZE MITTEILUNGEN

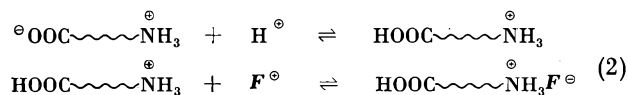
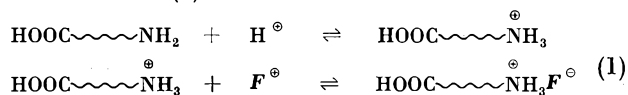
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Färbemechanismus von Säurefarbstoffen auf Polyamidfasern*

2. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen¹

Die Adsorptionsisothermen von anorganischen und Farbstoffsäuren auf Polyamidfasern sind schon verschiedentlich aufgenommen worden^{2,3a}. Allgemein wurde dabei festgestellt, daß die Adsorption von einbasischen Säuren unter normalen Färbebedingungen bei zunehmender Farbstoffkonzentration im Bad nach Art eines LANGMUIR-Gleichgewichts einem Endwert zustrebt, der dem Aminoendgruppengehalt entspricht. Daraus wird geschlossen, daß der Färbevorgang mechanistisch in einer Salzbildung der protonierten Aminoendgruppen und der Farbstoffanionen besteht. Halbquantitative Beobachtungen, die kürzlich durch eine kalorimetrische Untersuchung⁴ untermauert worden sind, haben die Vermutung bekräftigt, daß die Bindung nur zum kleineren Teil elektrostatischer, vorwiegend aber Van der Waalsscher Natur ist. Beim Färbemechanismus kommt der Salzbildung trotzdem eine wichtige Rolle zu. Wie bereits an anderer Stelle erläutert^{3b}, stellt sie das «Einweisungsorgan» dar, welches dem Farbstoffion ermöglicht, sich in der für Van der Waalssche Kräfte nach LONDON⁵ unumgänglich nötigen, unmittelbaren Nähe der (innern) Substratoberfläche aufzuhalten.

Für die Salzbildung sind zwei Mechanismen postuliert worden. VICKERSTAFF und LEMIN^{2,6} nehmen an, daß das Polyamid als Aminocarbonsäure vorliegt und daß an der Aminogruppe Proton und Anion angelagert werden (1). REMINGTON und GLADDING⁷ dagegen sind der Ansicht, daß Polyamide als Ammonium-carboxylat-Zwitterionen vorliegen und daß deshalb das Proton an der Carboxylat-, das Anion an der Ammoniumgruppe addiert werde (2).



(HF = Farbstoffsäure)

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

¹ 1. Mitteilung: G. BACK und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2242.

² Vgl. Literatur bei T. VICKERSTAFF, *The Physical Chemistry of Dyeing*, 2. Auflage, London 1954, S. 468 ff.

³ H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Basel 1958. a) S. 269; b) S. 278.

⁴ A. N. DERBYSHIRE, *Hexagon Digest* 21 (1955) 12.

⁵ F. LONDON, *Z. Physik* 63 (1930) 245.

⁶ D. R. LEMIN und T. VICKERSTAFF, *J. Soc. Dyers Colourists* 63 (1947) 405.

⁷ W. R. REMINGTON und E. K. GLADDING, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2553.

Von diesen Autoren wurden, basierend auf der Theorie von GILBERT und RIDEAL⁸ bzw. der freien Energiebeziehung von Gleichgewichtskonstanten, die Gleichungen (3) bis (5) für die beiden Färbemechanismen aufgestellt.

a) Aminocarbonsäuremodell nach VICKERSTAFF:

$$\Delta\mu^0 = 2 RT \ln \frac{F_F}{S - F_F} - RT \ln (H_L F_L). \quad (3)$$

b) Zwitterionenmodell nach REMINGTON und GLADDING:

$$\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{F_F (F_F + \Sigma - S)}{(S - F_F)^2} - RT \ln (H_L F_L). \quad (4)$$

c) Aminocarbonsäuremodell nach REMINGTON und GLADDING⁹:

$$\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{F_F}{S - F_F} - RT \ln (H_L F_L). \quad (5)$$

$\Delta\mu^0$ = Standardpotential des Färbegleichgewichts (= Affinität),

F_F, F_L = Farbstoffkonzentration in der Faser bzw. in Lösung (Bad),

H_L = Wasserstoffionenkonzentration der Lösung,

S = Aminoendgruppengehalt,

Σ = Carboxylendgruppengehalt.

Die experimentell ermittelten Adsorptionsisothermen stimmen nach VICKERSTAFF *et al.* nur mit (3), nach REMINGTON und GLADDING jedoch nur mit (4) überein. Die beiden Arbeitskreise haben allerdings nicht unter genau gleichen Färbebedingungen gearbeitet.

Ziel unserer Untersuchung war, die Ursachen dieser Unstimmigkeiten aufzudecken und damit zwischen den Mechanismen (1) und (2) zu entscheiden.

Aus den Gleichungen (3) und (4) ist ersichtlich, daß sie nur dann differenziert werden können, wenn S und Σ sich deutlich unterscheiden. Bei handelsüblichen Polyamidfasern beträgt $S = 40$ bis 50 mÄq/kg Faser, $\Sigma = 60$ bis 90 mÄq/kg. Derartiges Material wurde in den beiden Arbeitskreisen verwendet. Wir haben nun festgestellt, daß die Versuchsstreuung bei Adsorptionsmessungen so groß ist, daß mit solchen Fasern kein signifikanter Unterschied zwischen (3) und (4) feststellbar ist. Auf Grund der Versuche der beiden Arbeitskreise läßt sich deshalb nur (wie bereits von REMINGTON und GLADDING ausgeführt) die Gleichung (5) ausschließen.

Zur Unterscheidung zwischen (3) und (4) haben wir deshalb speziell angefertigtes unverstrecktes Nylon 66¹⁰

⁸ G. A. GILBERT und E. K. RIDEAL, *Proc. Roy. Soc. B* 132A (1944) 335.

⁹ Diese Gleichung wurde von REMINGTON und GLADDING in etwas anderer Form angegeben; zu Vergleichszwecken wurde sie hier analog zu (3) und (4) geschrieben.

¹⁰ British Nylon Spinners Ltd., Pontypool, England (= B.N.S.).

für Färbeisothermen verwendet, das ein anderes Verhältnis von Amino- zu Carboxylendgruppenghalt aufwies. Es standen uns zwei Qualitäten zur Verfügung:

Nylon 66 Typ A B.N.S. $S = 43,7$ mÄq/kg;
 $\Sigma = 127,0$ mÄq/kg,
 Nylon 66 Typ B B.N.S. $S = 19,2$ mÄq/kg;
 $\Sigma = 103,0$ mÄq/kg.

Die Färbeisotherme von Orange II auf dem Polyamid A in einem Acetattuffer¹¹ bei 100° unterscheidet sich deutlich von derjenigen auf unverstrecktem Nylon Emmenbrücke¹² von ungefähr gleichem Amino-, aber viel kleinerem Carboxylendgruppenghalt ($S = 42$ mÄq/kg, $\Sigma = 62$ mÄq/kg): Das Polyamid mit hohem Carboxylgehalt hat eine *kleinere* Affinität zu Orange II. Das ist nur mit dem Zwitterionenmechanismus erklärbar.

Zur Sicherstellung dieses Resultates wurden mit dem Polyamid B 23 Gleichgewichtsbestimmungen mit verschiedenen Orange-II-Konzentrationen bei konstantem pH durchgeführt. Aus den Gleichungen (3) bis (4) ergibt sich, daß F_F proportional zu folgenden Größen sein sollte:

bei Gleichung (3) zu $\sqrt{\frac{F_F^2}{F_L}}$,

bei Gleichung (4) zu $\sqrt{\frac{F_F(F_F + \Sigma - S)}{F_L}}$ und

bei Gleichung (5) zu $\frac{F_F}{F_L}$.

¹¹ 5,50 g NaOAc · 3H₂O + 2,50 g HOAc in 1000 ml Wasser (pH 20° = 4,63, Ionenstärke I = 0,040).

¹² Société de la Viscose Suisse S.A., Emmenbrücke-Luzern.

Die graphische Darstellung und Auswertung der experimentellen Daten ergibt, daß diese Proportionalitätsbedingung am besten für (4) erfüllt ist. Die Berechnung der Korrelationskoeffizienten¹³ ergibt:

für (3) $r = -0,883$,
 für (4) $r = -0,967$,
 für (5) $r = -0,812$,
 (Theorie $r = -1,000$).

Der Zwitterionenmechanismus nach REMINGTON und GLADDING (2) entspricht deshalb den experimentellen Resultaten am besten.

Man muß daraus schließen, daß Nylon 66 bei 100° in wässrigem Medium als Zwitterion vorliegt. Dies steht unseres Erachtens nicht im Gegensatz zu den Arbeiten von ZAHN und Mitarbeitern¹⁴, die auf Grund von IR-Spektren gefunden haben, daß Polyamide Aminocarbonsäuren sind. Es erscheint uns sehr wohl möglich, daß im trockenen Zustand Polyamid ein Medium mit kleiner Dielektrizitätskonstante ist, wodurch das ladungsfreie Molekül bevorzugt ist. Die Wasseraufnahme bei 100° erhöht die Dielektrizitätskonstante stark; dadurch wird das Zwitterion zur stabilen Struktur.

Wir danken den Herren Dr. W. R. REMINGTON, Experimental Station, E. I. Du Pont de Nemours, Wilmington (USA), und Herrn A. R. MUNDEN, Research Department, British Nylon Spinners Ltd., Pontypool (England), für anregende Diskussionen, Herrn MUNDEN außerdem für die erwähnten Polyamidfasern.

¹³ Vgl. O. L. DAVIES, *Statistical Methods in Research and Production*, London 1957, S. 189 ff.

¹⁴ H. ZAHN und D. HILDEBRAND, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* 90 (1957) 320. H. ZAHN und W. LAUER, *Makromol. Chem.* 23 (1957) 85.

G. BACK und H. ZOLLINGER
 Institut für Farbenchemie
 Universität Basel

Über Derivate des 2-Phenylnaphthalins*

1884 stellten TH. ZINCKE und A. BREUER¹ 2-Phenylnaphthalin her, indem sie Styrolglykol in Gegenwart von Schwefelsäure mit sich selbst kondensierten. Wir fanden, daß sich diese Methode auch auf Styroloxyd und seine *p*-substituierten Derivate anwenden läßt. Es gelang auf diese Weise, neben 2-Phenylnaphthalin folgende Derivate darzustellen:

7,4'-Dichlor-, 7,4'-Dimethyl- und 7,4'-Diäthyl-2-phenylnaphthalin.

Bei dieser Reaktion entsteht vermutlich intermediär Phenylacetaldehyd, der dann mit sich selbst eine Aldolkondensation eingeht und durch Ringschluß und Wasserabspaltung 2-Phenylnaphthalin gibt. Einige Derivate

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

¹ TH. ZINCKE und A. BREUER, *Liebigs Ann. Chem.* 226 (1884) 23, 240 (1887) 137.

von 2-Phenylnaphthalin wurden bereits von D. H. HEY und S. E. LAWTON² beschrieben.

Die Oxydation von 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalin mit Chromsäure in Eisessig ergab das bei 115°C schmelzende 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthochinon-1,4.

Bei der Nitrierung des 2-Phenylnaphthalins mit Salpetersäure in Eisessig konnten wir neben dem 1-Nitro-2-phenylnaphthalin noch folgende Derivate isolieren und identifizieren: 8-Nitro-, 6-Nitro- und 1,5-Dinitro-2-phenylnaphthalin. Die Weiternitrierung von 1-Nitro-2-phenylnaphthalin ergab ein Tetranitroderivat, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

Die Reduktion des 1-Nitro-2-phenylnaphthalins wurde eingehend studiert und führte zu einem Verfahren (neutrale Reduktion mit Zinkstaub in ätherischer Lösung), das erlaubt, ein sehr reines 1-Amino-2-phenyl-

² D. H. HEY und S. E. LAWTON, *J. Chem. Soc.* 1940, 374.

naphthalin in praktisch quantitativer Ausbeute zu erhalten. Die Sulfurierung des 2-Phenyl-naphthalins mit Monohydrat, konzentrierter Schwefelsäure oder Chlor-sulfonsäure ergab eine 2-Phenyl-naphthalindisulfosäure, die als Disulfchlorid rein isoliert werden konnte. Daraus erhielten wir durch eine Alkalischmelze das entsprechende Dioxyderivat, das allerdings nur als *p*-Nitrobenzoat rein dargestellt werden konnte.

Für die Darstellung von 2-Phenyl-naphthalincarbonsäuren wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Die 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäure wurde erhalten aus 1-Brom-2-phenyl-naphthalin nach GRIGNARD. Das Säureamid des gleichen Derivats wurde nach SANDMEYER aus 1-Amino-2-phenyl-naphthalin und Verseifen des erhaltenen Nitrils dargestellt. Das gleiche Produkt entstand aus 2-Phenyl-naphthalin durch eine Reaktion nach FRIEDEL-CRAFTS mit Harnstoffchlorid, wobei die

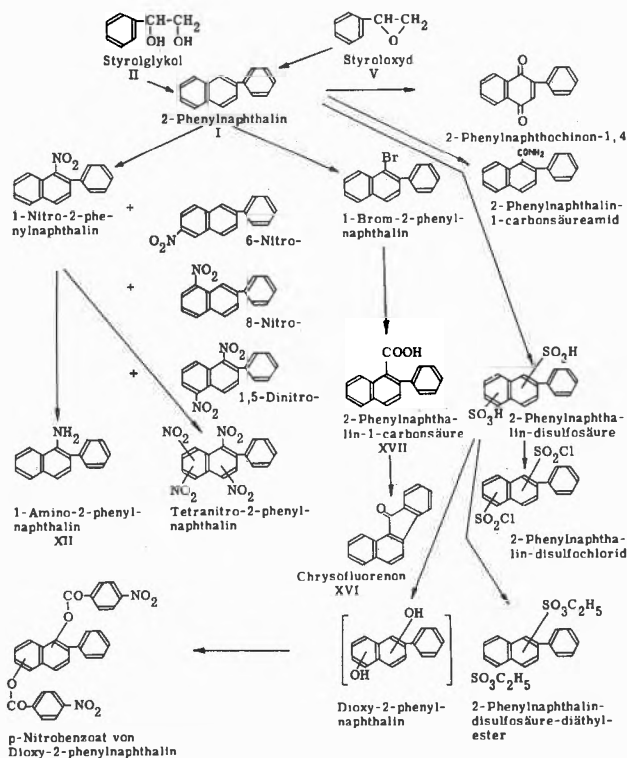


Abb. 1. Derivate des 2-Phenyl-naphthalins

Additionsverbindung von Aluminiumchlorid mit Harnstoffchlorid nach H.HOPFF und H.OHLINGER³ eingesetzt wurde. Diese Methode erlaubt auch die Isolierung eines isomeren unbekanntes Säureamids. Diese Säureamide konnten nach den üblichen Methoden nicht verseift werden.

Die Darstellung von reinem 1-Oxy-2-phenyl-naphthalin gelang uns nicht, weil dieses Produkt sehr leicht oxydierbar ist und sich schon an der Luft zu Diphenylbinaphthon oxydiert. Hingegen konnte es als *p*-Nitrobenzoat und 3,5-Dinitrobenzoat rein gefaßt werden.

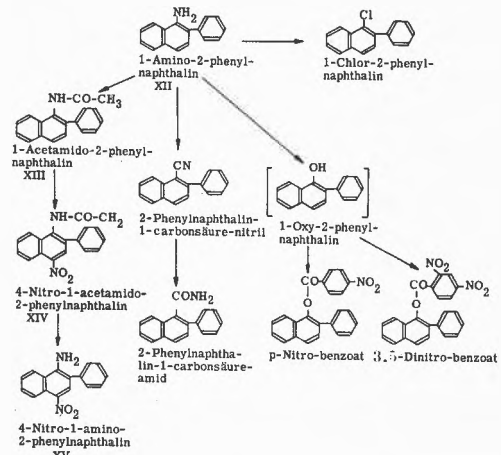


Abb. 2. Derivate des 1-Amino-2-phenyl-naphthalins

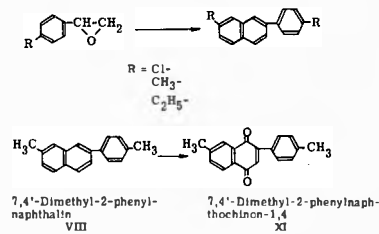


Abb. 3. Substituierte 2-Phenyl-naphthalinderivate

Die von uns hergestellten Derivate des 2-Phenyl-naphthalins gehen aus den vorstehenden Abbildungen hervor.

³ H. HOPFF und H. OHLINGER, *Chem. Zbl.* 1936 II, 867.

H. HOPFF und P. THALMANN
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH

Studien in der Perylen- und Coronenreihe*

Im Anschluß an eine frühere Arbeit über das Coronen interessierte uns die Möglichkeit einer einfacheren Synthese dieses Körpers, welche auch die Herstellung von Derivaten zu Vergleichszwecken erlauben sollte. Dabei griffen wir auf die von CLAR seinerzeit beschriebene Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an Perylen in Gegen-

wart eines Dehydrierungsmittels zurück und entschlossen uns, die weitere Anwendbarkeit dieser Reaktion noch einmal zu überprüfen.

Es ist anzunehmen, daß bei dieser Anlagerung in der 1,12-Stellung des Perylens als Primäraddukt das Tetrahydrobenzperylendicarbonsäureanhydrid entsteht, welches in Gegenwart eines Oxydationsmittels leicht zum Benzperylendicarbonsäureanhydrid dehydriert wird. Das Primäraddukt, welches nicht faßbar ist, stellt das Ana-

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

loge zu den bekannten Dien-Addukten des Anthracens und seiner Benzologen dar, welche schon verschiedentlich Gegenstand theoretischer Betrachtungen bildeten.

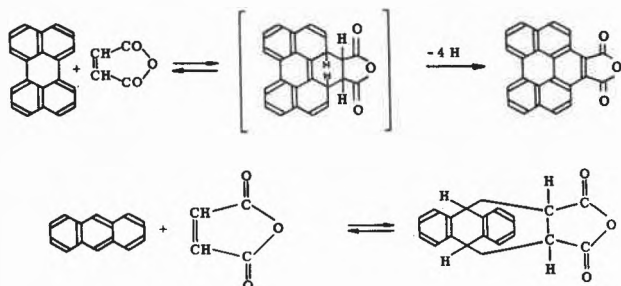


Abb. 1. Diels-Alder-Anlagerung an aromatische Kohlenwasserstoffe

So hat R. D. BROWN¹ mit dem Begriff der *para*-Lokalisierungsenergie operiert. Sie ist gleich der Differenz der Resonanzenergien des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes und des Adduktes, vermehrt um die Energie, die notwendig ist, um zwei Elektronen in den beanspruchten Stellungen zu lokalisieren und damit ein Maß für die Reaktionsfähigkeit derselben. Die so erhaltenen Werte zeigen eine vorzügliche Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Für *kata*- und *peri*-kondensierte Aromaten hat BROWN nur vereinzelte Lokalisierungsenergien berechnet, die uns bei einer Überprüfung wenig zuverlässig erschienen, so daß sich eine Neuberechnung aufdrängte. Ein recht einfaches Verfahren zur Berechnung der Lokalisierungsenergie für einzelne Stellungen stammt von M. J. S. DEWAR². Die *para*-Lokalisierungsenergie läßt sich damit allerdings nur in erster Annäherung als Summe zweier einzelner Lokalisierungsenergien ermitteln. Immerhin ist die relative Übereinstimmung der so erhaltenen Werte mit denjenigen von BROWN eine vorzügliche, wie der folgende Vergleich zeigt.

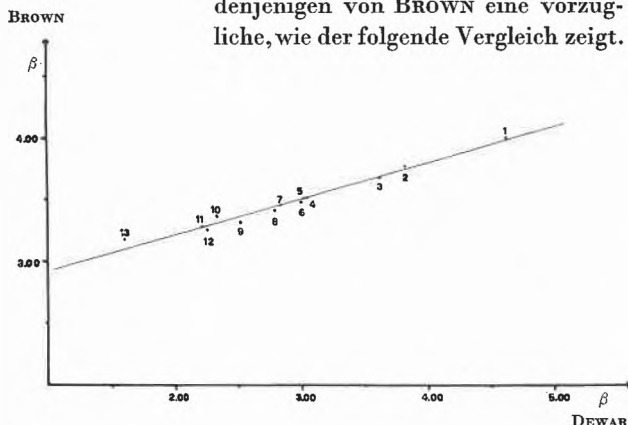


Abb. 2. *para*-Lokalisierungsenergien nach BROWN und DEWAR. 1 = Benzol-1,4; 2 = Phenanthren-1,4; 3 = Naphtalin-1,4; 4 = 1,2,5,6-Dibenzanthracen-5,10; 5 = 1,2,7,8-Dibenzanthracen-5,10; 6 = 1,2,3,4-Dibenzanthracen-5,10; 7 = Pentaphen-5,14; 8 = 1,2-Benzanthracen-5,10; 9 = Anthracen-9,10; 10 = 1,2-Benznaphtacen-5,12; 11 = 1,2-Benznaphtacen-6,11; 12 = Naphtacen-5,12; 13 = Pentacen-6,13

¹ R. D. BROWN, *J. Chem. Soc.* 1950, 691, 2730; *idem, ibid.* 1951, 1622, 3129.

² M. J. S. DEWAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 3341 *uff.*, 3357.

Für unsere Berechnung der *para*-Lokalisierungsenergien der wichtigsten *peri*- und *kata*-kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe haben wir deshalb die Methode von DEWAR verwendet. Eine Übersicht über diese Verbindungen und die Lokalisierungsenergien der jeweils in Frage kommenden Stellungen zeigen die folgenden Abbildungen, während die daraus erhaltenen *para*-Lokalisierungsenergien zusammen mit den experimentellen Befunden in Tabelle I enthalten sind.

Die Anordnung der Verbindungen in der Tabelle erfolgte anhand ihrer *para*-Lokalisierungsenergien, nach sinkender Reaktionsfähigkeit geordnet. Die errechneten Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. So reagiert das Bisanthen in siedendem Nitrobenzol glatt mit einem oder zwei Molen Maleinsäureanhydrid, wobei das Benzbisanthendicarbonsäureanhydrid oder das Ovalentetracarbonsäureanhydrid entstehen³. Auch das 1,14-Benzbisanthren³, das 2,3,10,11-Dibenzperylen⁴ und das 1,2-Benz-6',12-oxidoperylen⁵ reagieren unter diesen Bedingungen noch sehr rasch, während das Perylen selber eine längere Reaktions-

Tab. 1. Lokalisierungsenergien und Reaktionsfähigkeit einiger *peri*- und *kata*-annellierter Kohlenwasserstoffe

| Verbindung | Ort | Nr. | Lokalisierungsenergie, β | | Experiment |
|---|------|-------|--------------------------------|------|--------------------|
| 1,12,4,5,8,9-Tribenzperylen | 6:7 | XIV | 1,84 | 1 | |
| Bisanthen | 1:14 | XVII | 1,86 | - | + ³ |
| 1,2,11,12-Dibenzperylen | 6:7 | V | 2,06 | - | + ³ |
| 1,14-Benzbisanthren | 7:8 | XVIII | 2,40 | - | + ³ |
| 2,3,10,11-Dibenzperylen | 1:12 | VI | 2,44 | - | + ⁴ + |
| 1,2-Benz-6',12-oxidoperylen | 6:7 | XVI | 2,47 | - | + ⁵ |
| 2,3,8,9-Dibenzperylen | 6:7 | VIII | 2,86 | - | + ³ |
| Perylen | 1:12 | IV | 2,88 | 3,92 | + ^{4,6} + |
| Anthraceno-(1',4':1,12)-perylen | 6:7 | XI | 2,98 | - | |
| 1,12,2,3,8,9-Tribenzperylen | 6:7 | XV | 3,04 | - | + ⁶ |
| Naphto-(1',4':1,12)-perylen | 6:7 | X | 3,08 | - | |
| 1,12-Benzperylen | 6:7 | IX | 3,24 | - | + ⁶ + |
| 2,3,10,11-Dibenzperylen | 6:7 | VI | 3,28 | - | |
| 1,12,3,4,9,10-Tribenzperylen | 6:7 | XIII | 3,28 | - | |
| 3,4,9,10-Dibenzperylen | 1:12 | VII | 3,36 | - | |
| 1,12,2,3,10,11-Tribenzperylen | 6:7 | XII | 3,52 | - | - |
| Picen | 1:14 | XX | 3,71 | 3,97 | - |
| Picen | 6:7 | XX | 3,72 | 3,80 | - |
| Chrysen | 6:7 | XIX | 3,80 | 4,57 | - |
| Phenanthren | 4:5 | II | 3,92 | 4,37 | - ⁷ - |
| Triphenylen | 1:12 | III | 4,04 | 4 | - |
| Diphenyl* | 2:2' | I | 4,48 | 4,33 | |
| Pentacen | 6:13 | - | 1,60 | 3,18 | + ⁸ |
| Anthracen | 9:10 | - | 2,52 | 3,31 | + ⁹ |
| Naphtalin | 1:4 | - | 3,62 | 3,68 | - ¹⁰ |

* Der Berechnung wurde ein Resonanzintegral von 0,5 β für die 1,1'-Bindung und von 1,0 β für alle andern Bindungen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen zugrunde gelegt.

³ E. CLAR, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 82 (1949) 55, 46. R. SCROLL und K. MEYER, *ibid.* 67 (1934) 1236.

⁴ E. CLAR, *ibid.* 65 (1932) 846.

⁵ E. CLAR, *ibid.* 73 (1940) 351.

⁶ E. CLAR und M. ZANDER, *J. Chem. Soc.* 1957, 4616.

⁷ E. CLAR, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 65 (1932) 853.

⁸ E. CLAR, *ibid.* 64 (1931) 2194.

⁹ E. CLAR, *ibid.* 64 (1930) 1682. O. DIELS und K. ALDER, *Liebigs Ann. Chem.* 486 (1931) 191.

¹⁰ M. C. KLOETZEL, R. P. DAYTON und H. L. HERZOG, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 273, 1991.

zeit benötigt und beim 1,12-Benzperylen keine Anlagerung mehr eintritt⁴. Auch findet am Perylen im Gegensatz zum Bisanthen nur noch einseitige Anlagerung statt. Ein interessanter Fall liegt beim 1,2,11,12-Dibenzperylen vor, wo sich das nicht dehydrierte Primäraddukt fassen ließ³. Nach den errechneten Werten sollte dies auch beim Bisanthen möglich sein, doch scheinen hier keinerlei Versuche zur Isolierung des Primäradduktes gemacht worden zu sein.

Nach Angaben von CLAR¹¹ erfolgt nun die Anlagerung an das Perylen wesentlich rascher und quantitativer, wenn in überschüssigem, geschmolzenem Maleinsäureanhydrid gearbeitet und Chloranil als Dehydrierungsmittel verwendet wird. Wir haben diese Angaben überprüft und gefunden, daß bei Reaktionszeiten von 5 bis 20 Minuten das 1,12-Benzperylen dicarbonsäureanhydrid in vorzüglicher Ausbeute anfällt. Wir erhielten das umkristallisierte und sublimierte Anhydrid in bis zu 70-prozentigen Ausbeuten. Auch das 1,12-Benzperylen reagiert so zum Coronen-1,2-dicarbonsäureanhydrid; allerdings erhielten wir in fünfständiger Reaktionsdauer nur Ausbeuten von 25 bis 30% an reinem Anhydrid. Aus den Anhydriden erhält man durch Decarboxylierung die entsprechenden Kohlenwasserstoffe in 70-prozentiger Ausbeute. Bemerkenswert ist, daß die Decarboxylierung mit Natronkalk beim Benzperylen dicarbonsäureanhydrid bereits bei 350°C glatt verläuft, wogegen das Coronendicarbonsäureanhydrid unter diesen Bedingungen lediglich wieder etwas Benzperylen zurückbildet und nur bei Temperaturen über 400°C befriedigend decarboxyliert werden kann. Im Verlauf unserer Arbeiten erschien eine Veröffentlichung desselben Inhalts von CLAR⁶; diese enthielt ferner die Feststellung, daß das 1,12,2,3,8,9-Tribenzperylen leichter reagiert als das 1,12-Benzperylen, was in Übereinstimmung mit den berechneten Werten steht.

Wir stellten sodann das bisher noch nicht beschriebene 1,12,2,3,10,11-Tribenzperylen dar, welches mit einer *para*-Lokalisierungsenergie von 3,52 β für die 6,7-Stellung den höchsten Wert aller berechneten Perylene zeigt.

Bei dieser Verbindung trat auch bei achtstündiger Reaktionsdauer in überschüssigem Maleinsäureanhydrid und Chloranil keine Anlagerung auf. Ebenso wenig reagierten Picen, Chrysen, Phenanthren und Triphenylen. Vom Phenanthren hatte bereits CLAR⁷ einmal berichtet, daß es mit Maleinsäureanhydrid nicht reagiere.

Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit den von uns berechneten Lokalisierungsenergien sowie mit den Verhältnissen bei den linear kondensierten Aromaten. So bildet das Pentacen bereits in der Kälte mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt⁸, Anthracen beim Erwärmen⁹, Naphtalin mit einer *para*-Lokalisierungsenergie von 3,62 β dagegen nicht mehr¹⁰. Die von R. D. BROWN seinerzeit veröffentlichten Werte für *peri*- und *kata*-annellierte Aromaten stimmen mit den experimentellen Befunden nicht überein.

Es sei noch speziell auf das 2,3,10,11-Dibenzperylen und das 1,12,2,3,10,11-Tribenzperylen hingewiesen, wo die Anlagerung des Maleinsäureanhydrids an drei Orten erfolgen kann. Die *para*-Lokalisierungsenergien dafür sind im folgenden wiedergegeben, und wir nehmen auf Grund dieser Berechnung an, daß die Anlagerung beim 2,3,10,11-Dibenzperylen in der 1,12-Stellung erfolgte, welche die größte Reaktionsfähigkeit besitzt.

¹¹ E. CLAR, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, 2. Auflage, 1952, S. 285.

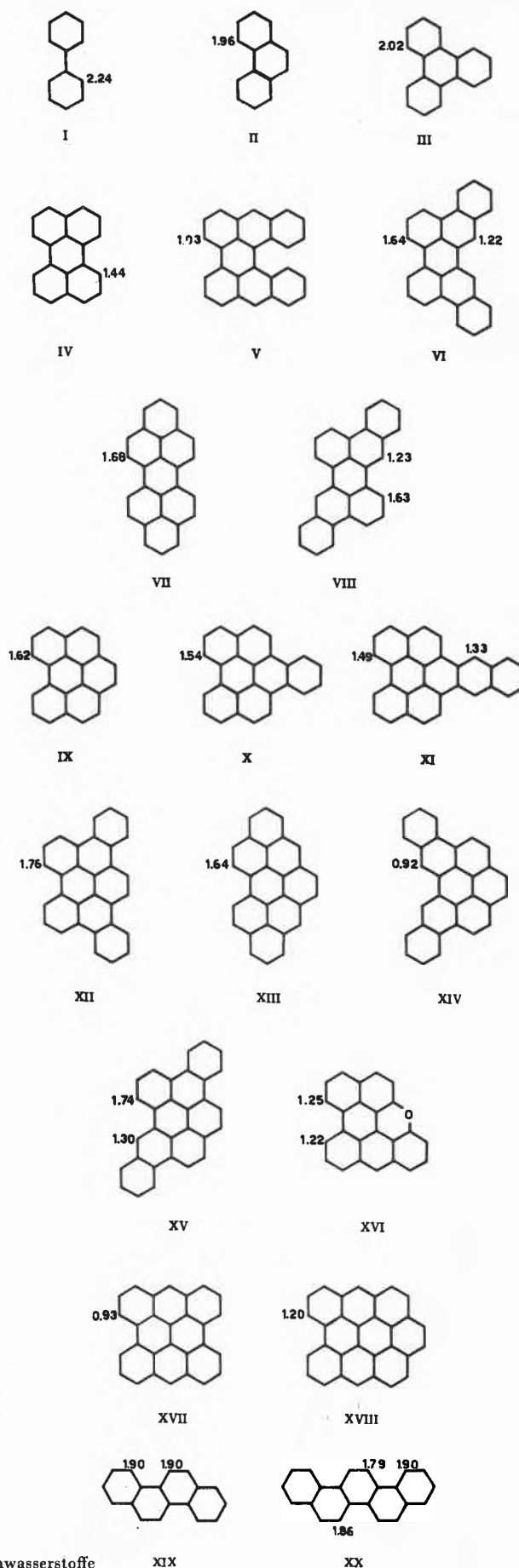


Abb. 3. Lokalisierungsenergien einiger *kata*- und *peri*-annellierter Kohlenwasserstoffe

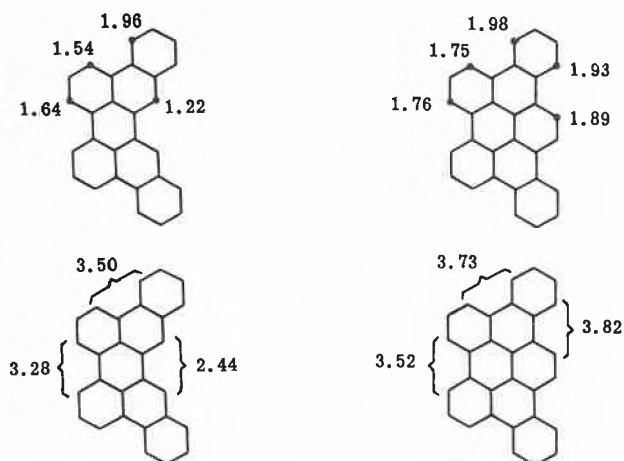


Abb. 4. Lokalisierungsenergien von 2,3,10,11-Dibenzperylen und 1,12,2,3,10,11-Tribenzperylen

Wir befaßten uns sodann mit der weiteren Anwendbarkeit dieser Diensynthese, und es gelang uns, Perylen mit Maleinsäuredimethylester oder Acetylendicarbonsäuredimethylester in Gegenwart von Chloranil zu dem bisher noch nicht bekannten 1,12-Benzperylendicarbonsäuredimethylester umzusetzen.

Durch Kochen von Perylen mit überschüssigem *p*-Benzochinon in Nitrobenzol als Lösungsmittel erhielten wir das 1',4':1,12-Naphtoperylen-5',8'-chinon in geringer Ausbeute. Beim 1,12-Benzperylen trat keine der beiden Reaktionen auf, obschon die Umsetzung mit Maleinsäuredimethylester bei Temperaturen bis zu 270°C versucht wurde.

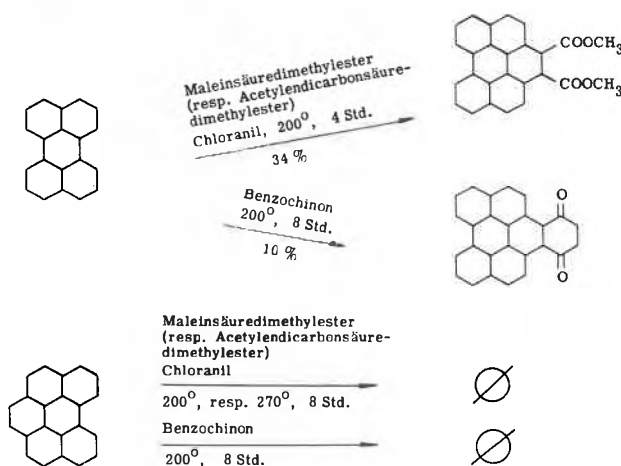


Abb. 5. Reaktion von Perylen und 1,12-Benzperylen mit Maleinsäuredimethylester und *p*-Benzochinon

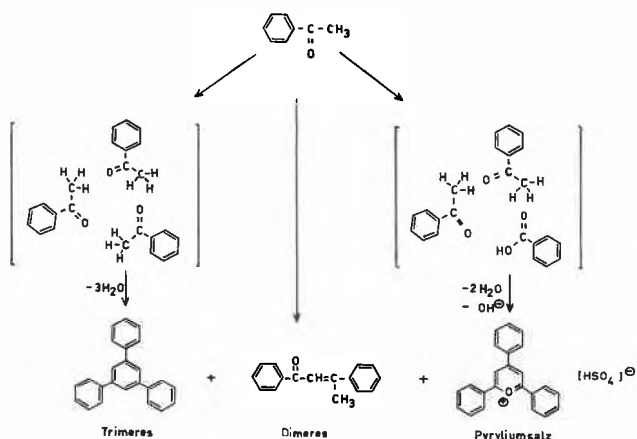
Das außerordentlich reaktionsfähige Nitroäthylen, welches auch schon zu Diensynthesen herangezogen wurde¹², zerfällt interessanterweise bei den benötigten Temperaturen von über 100°C und wirkt dabei als mildes Nitrierungsmittel. Aus Perylen entstand so das bisher noch nicht bekannte Mononitroperylen, aus 1,12-Benzperylen ein Mononitrobenzperylen anstelle einer Anlagerungsverbindung. Das Mononitrobenzperylen dürfte als Isomerengemisch vorliegen.

¹² K. ALDER, H. F. RICHARD, und E. WINDEMUTH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 71 (1938) 2451. A. ETIENNE, A. SPIRE und E. TOROMANOFF, *Bull. Soc. Chim. France* 1952, 750.

H. HOPFF und H. R. SCHWEIZER
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH

Zur Kenntnis des Triphenylbenzols und seiner Derivate (II)*

Bei der sauren Kondensation von Acetophenon mit trockenem Chlorwasserstoff in Lösungsmitteln oder mit Kaliumpyrosulfat und Schwefelsäure entsteht 1,3,5-Triphenylbenzol neben Dypnon und wenig 2,4,6-Triphenylpyryliumsalz.



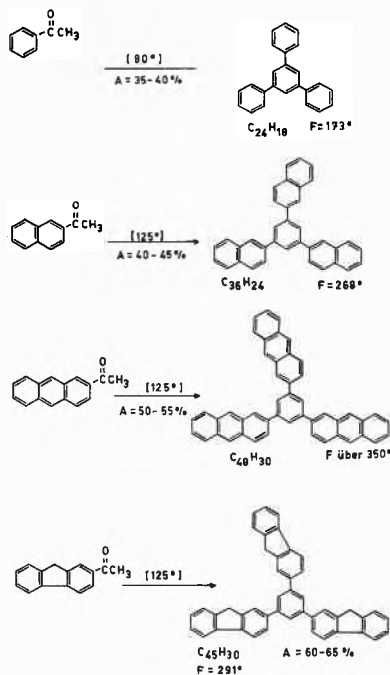
Als Ergänzung zu den bisher bekannten Kondensationen von Acetophenon und monosubstituierten Acetophenonen wurden einige höhere aromatische Kohlenwasserstoffe acetyliert und die erhaltenen Methylketone mit Kaliumpyrosulfat und Schwefelsäure kondensiert. Dabei wurden, neben den entsprechenden dimeren Nebenprodukten, die folgenden neuen Kohlenwasserstoffe erhalten (Formeln siehe nächste Seite):

- Aus 2-Acetylnaphtalin das 1,3,5-Tri-(2'-naphtyl)-benzol.
- Aus 2-Acetylanthracen das 1,3,5-Tri-(2'-anthracyl)-benzol.
- Aus 2-Acetylfluoren das 1,3,5-Tri-(2'-fluorenyl)-benzol.

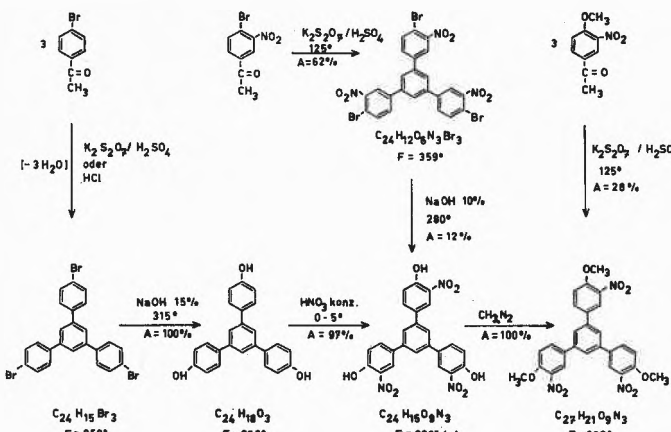
Da alle bisher bekannten Reaktionen des Triphenylbenzols zuerst am Zentralkern stattfinden, muß bei der Herstellung von substituierten Triphenylbenzolen mit funktionellen Gruppen an den Außenkernen von ent-

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

Kondensation mit Kaliumpyrosulfat und Schwefelsäure:



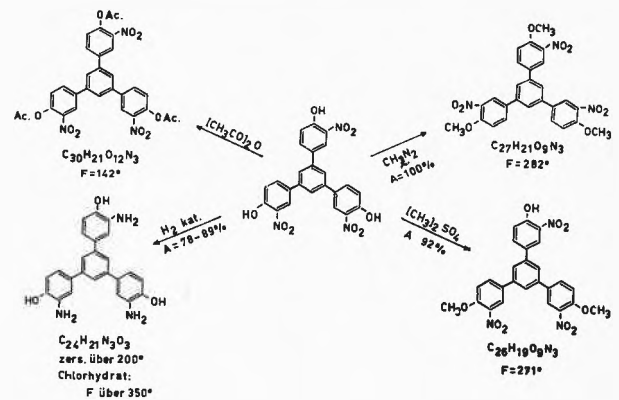
sprechend substituierten Acetophenonderivaten ausgegangen werden. Aus dem leicht zugänglichen 1,3,5-Tri-(*p*-bromphenyl)-benzol sowie der entsprechenden Chlorverbindung konnten eine Reihe von Triphenylbenzolderivaten mit guter Ausbeute erhalten werden.



Das mit Natronlauge aus den Trihalogenverbindungen zugängliche 1,3,5-Tri-(*p*-hydroxyphenyl)-benzol wird von Salpetersäure in der Kälte an den Außenkernen nitriert, im Gegensatz zum unsubstituierten Triphenylbenzol. Die erhaltene Nitroverbindung ist identisch mit 1,3,5-Tri-(4'-hydroxy-3'-nitrophenyl)-benzol, das auf einem anderen Wege erhalten wurde, durch Kondensation von 4-Brom-3-nitroacetophenon zum 1,3,5-Tri-(4'-brom-3'-nitrophenyl)-benzol und anschließende Verseifung mit Natronlauge.

Bei der Methylierung des dreifachen Nitrophenols mit Diazomethan entstand das 1,3,5-Tri-(4'-methoxy-3'-nitrophenyl)-benzol. Dieses erwies sich als identisch

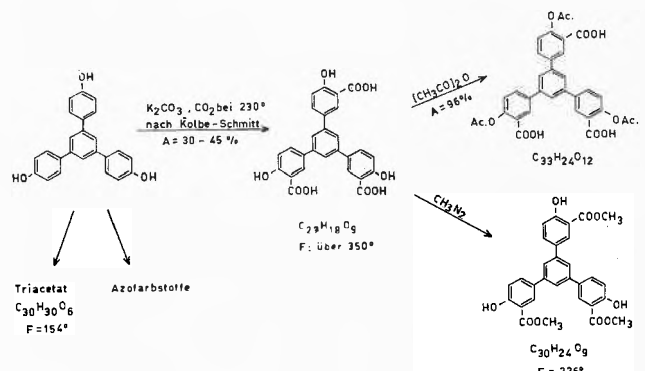
mit dem Produkt, das durch Kondensation von 4-Methoxy-3-nitroacetophenon hergestellt werden konnte.



Bei der Verätherung des dreifachen Nitrophenols mit Dimethylsulfat in Natronlauge entsteht, im Gegensatz zur Methylierung mit Diazomethan, quantitativ ein teilweise veräthertes Produkt mit einer freien Phenolgruppe.

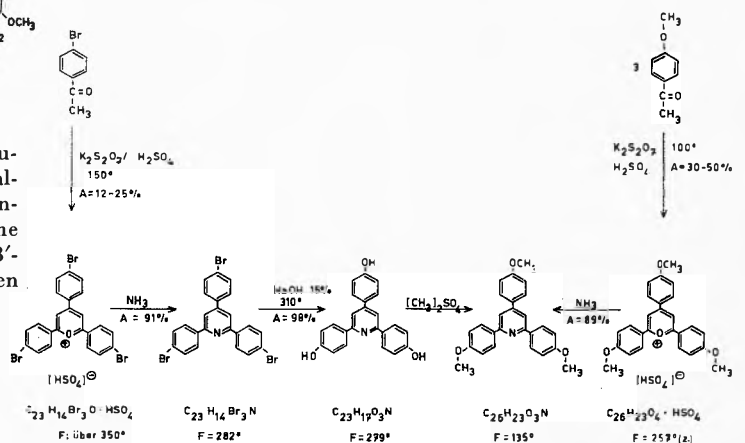
Mit Essigsäureanhydrid wird das Triacetat erhalten.

Die katalytische Reduktion des dreifachen *o*-Nitrophenols führt zu 1,3,5-Tri-(4'-hydroxy-3'-aminophenyl)-benzol.



Mit dem 1,3,5-Tri-(*p*-hydroxyphenyl)-benzol als Kupplungskomponente wurden verschiedene Azofarbstoffe hergestellt. Daneben wurde es in einer Reaktion nach KOLBE in das 1,3,5-Tri-(4'-hydroxy-3'-carboxyphenyl)-benzol übergeführt. Diese dreifache *o*-Hydroxycarbonsäure hat in 75% Äthanol einen mittleren *pK* von 4,5, Salicylsäure unter den gleichen Bedingungen *pK* 4,3.

Der Trimethylester dieser Trisalicylsäure wurde mit Diazomethan, das Triacetat mit Essigsäureanhydrid dargestellt.



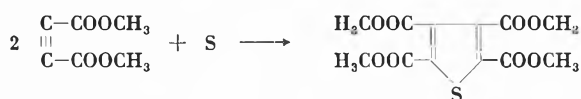
Zu Vergleichszwecken wurden einige neue Verbindungen der Triphenylpyridinreihe hergestellt. Die als Ausgangsprodukte dienenden, sehr reaktionsfähigen Triphenylpyryliumhydrogensulfate entstehen bei der sauren Kondensation von substituierten Acetophenonen bei höheren Temperaturen. Die Umsetzung von Pyryliumsalzen mit Ammoniak zu Pyridinderivaten wurde von A. BAeyer beschrieben. Auf diese Art wurden hier 1,3,5-Tri-(*p*-methoxyphenyl)-pyridin sowie 1,3,5-Tri-(*p*-bromphenyl)-pyridin hergestellt. Die Tribromverbindung kann mit Natronlauge in das 1,3,5-Tri-(*p*-hydroxyphenyl)-pyridin übergeführt werden. Dieses ergibt bei der Verätherung mit Diazomethan das auch direkt aus dem entsprechenden Pyrylium Salz hergestellte 1,3,5-Tri-(*p*-methoxyphenyl)-pyridin.

H. HOPFF und A. HEER

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH

Untersuchungen in der Thiophenreihe*

Schon 1895 hat A. MICHAEL die Addition von Schwefel an Acetylendicarbonsäuredimethylester, Fumarsäurediäthylester und Crotonsäuredimethylester untersucht. Aus dem Acetylendicarbonsäureester erhielt er Thiophentetracarbonsäureester nach der folgenden Gleichung:



Mit Fumarsäure- und Crotonsäureester erhielt A. MICHAEL keine einheitlichen Produkte, sondern Öle, die sich nicht unzersetzt destillieren ließen und die er als Äthylensulfiddicarbonsäureester ansprach. Diese Formulierung erscheint wenig wahrscheinlich, und deshalb hat WÄGNER-JAUREGG nochmals die Reaktion von Crotonsäuremethyl ester mit Schwefel untersucht. Er erhielt als Hauptprodukt eine Verbindung, deren Analyse ungefähr auf Dimethyltetrahydrothiophendicarbonsäureester stimmt. In einer Ausbeute von 1% wurde von ihm auch der Dimethylthiophendicarbonsäureester in reiner Form isoliert.

Wir haben die Umsetzung von Acrylsäureestern, Fumar- und Crotonsäureestern mit Schwefel näher studiert. Während die Diäthylester in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von A. MICHAEL nur ölige Produkte lieferten, erhielten wir mit den entsprechenden Dimethylestern bei Temperaturen von 150 bis 200°C neben Ölen auch kristallisierte Produkte, die sich einwandfrei als Thiophenderivate identifizieren ließen.

Aus Acrylsäuremethyl ester und Schwefel wurde ein Produkt erhalten, dessen Analyse auf Thiophendicarbonsäuredimethylester stimmt. Durch Chromatographieren ließ sich nachweisen, daß es sich hierbei um ein Gemisch von Thiophen-2,4- und Thiophen-2,5-dicarbonsäureester handelt. Die beiden Produkte erwiesen sich mit den synthetisch hergestellten Estern als identisch.

Die Thiophen-2,5-dicarbonsäure wurde aus Acetyl-aceton und Phosphorpentasulfid dargestellt. Die entsprechende 2,4-Verbindung wurde aus α -Methylävalinsäure mit Phosphorsulfid und nachfolgender Oxydation mit Permanganat erhalten (siehe nachfolgendes Formelbild).

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

nyl)-pyridin hergestellt. Die Tribromverbindung kann mit Natronlauge in das 1,3,5-Tri-(*p*-hydroxyphenyl)-pyridin übergeführt werden. Dieses ergibt bei der Verätherung mit Diazomethan das auch direkt aus dem entsprechenden Pyrylium Salz hergestellte 1,3,5-Tri-(*p*-methoxyphenyl)-pyridin.

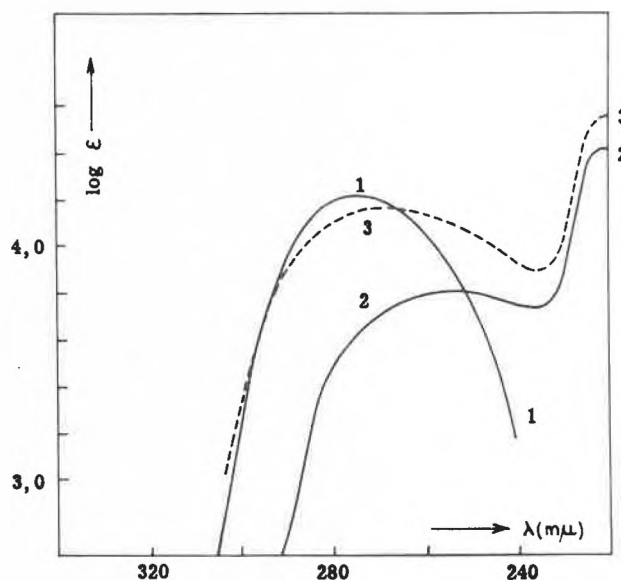
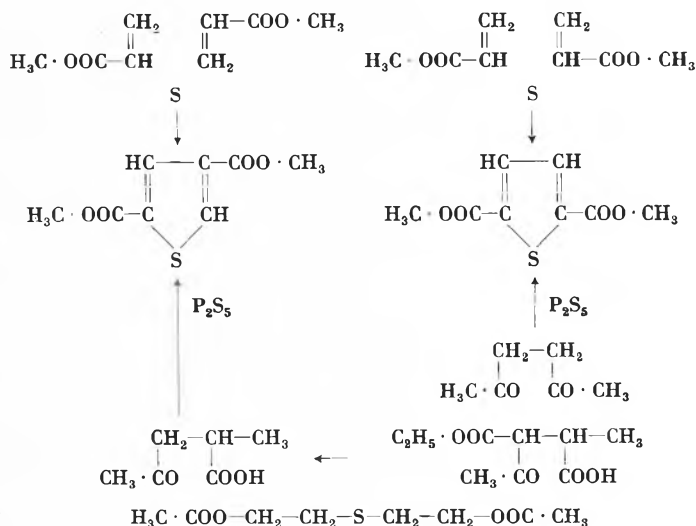


Abb. 1

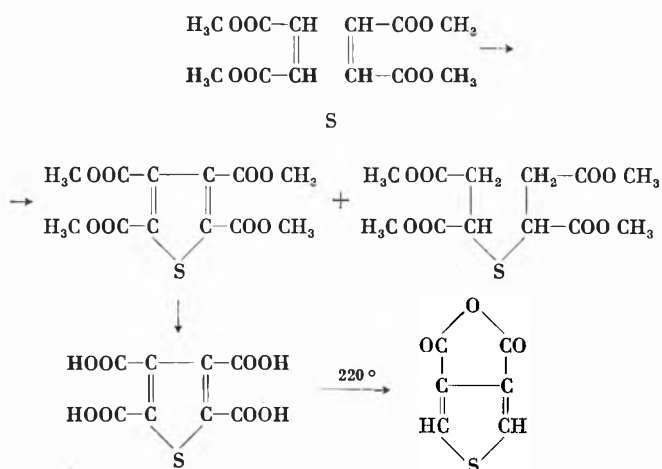
- Kurve 1: Thiophen-2,5-dicarbonsäure-dimethylester vom Smp. 147 bis 148°
Alkohol λ_{max} (m μ) = 238-268, $\log \epsilon = 4,228$
- Kurve 2: Thiophen-2,4-dicarbonsäure-dimethylester vom Smp. 120 bis 121°
Alkohol λ_{max} (m μ) = 256-257, $\log \epsilon = 3,812$
Alkohol λ_{max} (m μ) = 220, $\log \epsilon = 4,412$
- Kurve 3: Reaktionsprodukt vom Smp. 128 bis 129°
Alkohol λ_{max} (m μ) = 272-268, $\log \epsilon = 4,18$
Alkohol λ_{max} (m μ) = 220, $\log \epsilon = 4,55$

Die daraus mit Diazomethan erhaltenen Ester erwiesen sich mit den aus Acrylester und Schwefel erhaltenen identisch. Aus dem UV-Spektrum geht hervor, daß in der erhaltenen Estermischung aus Acrylsäureester der Thiophen-2,4-dicarbonsäureester überwiegt, da der Thiophen-2,5-dicarbonsäureester starke Endabsorption aufweist (Abb. 1).

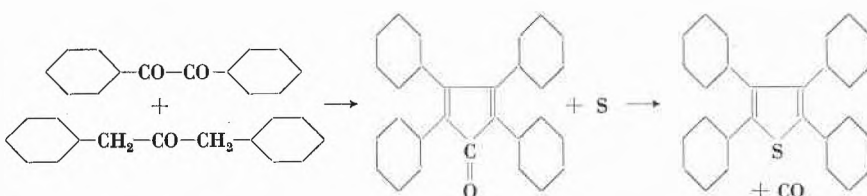
Daneben wurde in geringer Menge der Thiodipropionsäureester erhalten, der über das entsprechende Sulfon identifiziert werden konnte.

Sowohl Maleinsäure- wie Fumarsäuredimethylester reagieren mit Schwefel unter Bildung von Thio-phen-tetracarbonsäureestern in einer Ausbeute von 20%.

Die freie Säure spaltet beim Sublimieren 2 Carboxylgruppen ab und gibt das bekannte Anhydrid der Thiophen-2,4-dicarbonsäure. Aus den öligen Anteilen der Reaktion konnte durch Oxydation mit Permanganat das Sulfon des β,β -Dibernsteinsäuretetramethylesters erhalten werden. Die Reaktion verläuft also nach folgendem Schema:

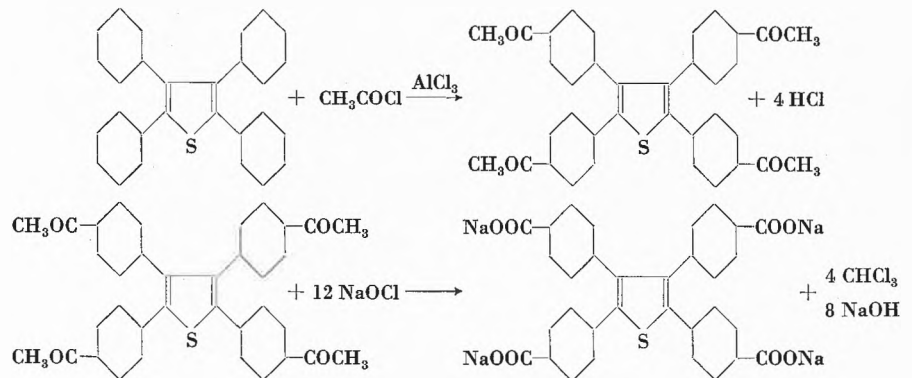


Die leichte Bildung des Tetraphenylthiophens aus Stilben, die schon E. BAUMANN 1895 feststellte, veranlaßte uns, auch diese Reaktion zur Herstellung von Thiophencarbonsäuren zu studieren.



Zimtsäure liefert dabei unter Decarboxylierung ein Gemisch von Diphenylthiophenen, während Zimtsäureäthylester ein Disulfid ergab. Als beste Darstellungsmethode erwies sich die Umsetzung von Benzil mit Dibenzylketon, die nach W. DILTNEY zum Tetraphenylcyclopentadienon führt, das beim Erhitzen mit Schwefel unter Kohlenoxydabspaltung Tetraphenylthiophen in ausgezeichneter Ausbeute ergibt.

Versuche zur Einführung von Carboxylgruppen mit Carbaminsäurechlorid ergaben wohl die gewünschten Säureamide. Als beste Methode erwies sich aber die Haloformreaktion durch Umsetzung mit Acetylchlorid und nachfolgendem Abbau mittels Chlorlauge, die eine Ausbeute von 95% ergab:



Als weitere Derivate des Tetraphenylthiophens (Thionessal) wurden die in der folgenden Tabelle dargestellten Verbindungen hergestellt:

Tab. 1

Zusammenstellung der neuhergestellten Thionessalderivate

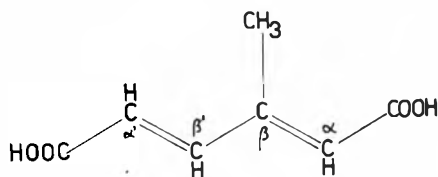
| Thionessal | Smp. | Derivate | Smp. |
|-------------------------------|------------------|---|----------------------|
| <i>p</i> -tetraacetyl- | 243–245° | Oxim 2,4-Dinitro-Phenylhydrazon | |
| <i>p</i> -tetrachloracetyl- | 204–206° | | |
| tetra- <i>p</i> -carbon-säure | sintert bei 250° | tetramethyl-ester tetraäthyl-ester Säurechlorid | 193–194° 153–155° |
| dicarbonsäure | über 330° | dimethylester | 204–206° |

H. HOPFF und J. VON DER CRONE
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH

Die Kristall- und Molekülstruktur des Lactons der β -Methyl (cis $\alpha\beta$)-Muconsäure*

1. Einleitung

Im Jahre 1948 publizierten P. KARRER *et al.* eine Arbeit, in welcher die Oxydation von 4-Methyl-*o*-benzochinon zu *cis-cis*- β -Methylmuconsäureanhydrid beschrieben wurde. Auch die Hydrolyse zur freien Säure wurde ausgeführt. Von J. A. ELVIDGE, R. P. LINSTAD und P. SIMS (1951) wurde die Ansicht geäußert, daß es sich bei der von KARRER *et al.* dargestellten Säure nicht um das *cis-cis*-Isomere, sondern um die *cis-trans*-Form handeln müsse. Unser Ziel war, diese Frage direkt röntgenstrukturell zu lösen.



2. Bestimmung von Gitterkonstanten und Raumgruppe

Zuerst stellte sich das Problem, genügend große Kristalle zu erhalten. Dabei wurde versucht, aus verschiedenen Lösungsmitteln durch langsames Erkaltenlassen und Verdunsten des Lösungsmittels Einkristalle der nötigen Größe (einige zehntel Millimeter) herzustellen. Eine Acetonlösung lieferte schließlich beim sehr langsamen Eintrocknen zufällig das Gesuchte. Der Schmelzpunkt ergab sich zu 174°C; die Mikroanalyse lieferte: 54,28% C (berechnet 53,84%), 5,79% H (berechnet 5,16%), Bruttoformel $C_7H_8O_4$.

Alle Röntgenaufnahmen wurden mit Cu-K-Strahlung gemacht. Dreh- und Weissenberg-Aufnahmen ergaben die Gitterkonstanten:

$$a = 7,24 \text{ \AA}, b = 13,02 \text{ \AA}, c = 7,84 \text{ \AA} \text{ (alle } \pm 0,02 \text{ \AA)}, \\ \beta = 94^\circ 36' \pm 18'.$$

Die Dichte wurde nach der Schwebemethode eingeeignt zwischen 1,305 (*o*-Dichlorbenzol) und 1,499 (Brombenzol), ungefähr gleich 1,40. Damit ergaben sich $Z = 4$ Moleküle pro Elementarzelle; umgekehrt wird mit $Z = 4$ die Dichte gleich 1,408 $g\text{ cm}^{-3}$.

Die beobachteten Auslöschungen «(0*k*0) nur mit $k = 2n$ und (*h*0*l*) nur mit $h + l = 2n$ vorhanden», führten eindeutig auf die Symmetriegruppe $C_{2h}^5 - P2_1/n$. Dies wurde noch durch das WILSON-Verhältnis 0,654 (theoretisch: zentrisch 0,637, azentrisch 0,785) und den [$N(z) - z$]-Test bestätigt.

* Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern. Mitteilung Nr. 107, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre des Mineralogischen Institutes der Universität Bern.

3. Bestimmung von Kristall- und Molekülstruktur

Zur Intensitätsmessung wurden Multipel-equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen mit Drehachsen // *a* und // *c* gemacht. Der Schwenkbereich wurde so groß gewählt, daß auf einer Schichtlinie sämtliche nicht identische Reflexe registriert wurden. Parallel *a* wurden 0. bis 5. Schichtlinie und parallel *c* 0. bis 7. Schichtlinie aufgenommen. Später wurde dann festgestellt, daß damit von den 1762 theoretisch beobachtbaren Reflexen 1207 auf Aufnahmen um beide Achsen, 389 nur auf solchen um *c*, 162 nur auf solchen um *a* und vier nirgends zu finden sein sollten. Trotzdem möglichst große Kristalle verwendet wurden, betrug die Belichtungszeit wegen des kleinen Streuvermögens für die Multipel-Aufnahmen 120 bis 160 Stunden und mußte für die höheren Schichtlinien wegen des längeren Weges des Röntgenstrahls im Kristall noch verlängert werden.

Für die Multipel-Aufnahmen (vier Filme und fünfter nur im stärksten Bereich) wurde Kodak-No-Screen-Medical-X-Ray-Film mit einem Schwächungskoeffizienten von 4,4 verwendet. Die Aufnahmen zur Bestimmung der Gitterkonstanten dagegen wurden auf Kodak-Blue-Brand-Film gemacht.

Die Intensitäten aller Reflexe wurden durch visuellen Vergleich mit einer Intensitätsskala bestimmt. Letztere war durch Aufnahmen des gleichen Reflexes mit steigender Belichtungszeit hergestellt worden. Reflexe, die nicht beobachtbar waren, erhielten die Intensität: kleiner als die schwächste noch beobachtbare. Die Werte (*x*-Werte genannt) wurden auf Lochkarten übertragen.

Auf dem elektronischen Rechenlocher IBM 604-4 wurde nach der Formel:

$$\sin^2 \Theta = 0,011474217 h^2 + 0,003505695 k^2 + 0,009806079 l^2 \\ + 0,001706154 hl$$

für jeden möglichen Reflex eine Karte mit den Indizes und $\sin^2 \Theta$ gelocht. Auf diese Reflexkarten wurden mittels Mark-Sensing die geschätzten *x*-Werte übertragen. Außerdem wurden die nötigen Korrekturfaktoren für Lorentz- und Polarisationsfaktoren auf die Karten übertragen bzw. berechnet. In einem weiteren Arbeitsgang wurden die *x*-Werte wegen des schiefen Filmdurchgangs korrigiert, auf Zehner-Logarithmen umgerechnet, Lorentz- und Polarisationsfaktor angebracht und noch die a_1/a_2 -Aufspaltung berücksichtigt. Die Formel sieht so aus:

$$^{10} \log F_{rel}^2 = \{(\text{Film Nr.})(1/\cos \nu) + x\text{-Wert}\} 0,64345 + a_1/a_2\text{-} \\ \text{Korrektur} + \frac{1}{2} \log Q + \frac{1}{2} \log (\sin^2 \Theta - \sin^2 \nu) \\ a_1/a_2\text{-Korrektur} = 0 \text{ für } \sin^2 \Theta \text{ kleiner untere Aufspal-} \\ \text{tungsgrenze} \\ = 0,176 \text{ für } \sin^2 \Theta \text{ größer obere Aufspal-} \\ \text{tungsgrenze} \\ = \frac{0,176 (\sin^2 \Theta - \sin^2 \Theta_{\text{untere}})}{(\sin^2 \Theta_{\text{obere}} - \sin^2 \Theta_{\text{untere}})}$$

Um die verschiedenen Filme auf gleiche Basis zu bringen, wurden bei allen auf mehr als einem Film geschätzten Reflexen, die außerdem nicht «kleiner als» waren, die Differenzen gebildet. Für die verschiedenen Schichtlinienkombinationen wurden die mittleren Differenzen ermittelt. Aus diesen erhielt man die Korrekturen für die verschiedenen Schichtlinien. Damit wurden die verschiedenen Daten auf annähernd gleiche Basis gebracht. Das ganze wurde noch zweimal wiederholt und dabei Reflexe, die große Differenzen zeigten, nicht mehr berücksich-

tigt. Als nächste Stufe wurde bei allen Reflexen, die auf verschiedenen Filmen geschätzt worden waren, die Mittelwerte gebildet. Dabei wurde auch bei den «kleiner als»-Reflexen 0,301 abgezogen, d.h. die halbe Intensität eingesetzt, und bei den fraglichen sehr schwachen 0,150 abgezogen. Nach dem Entlogarithmieren wurde mittels einer WILSON-Statistik die absolute Basis und der Temperaturfaktor bestimmt. Letzterer ergab sich zu $B = 4,77 \text{ \AA}^2$.

Da ein Symmetriezentrum vorliegt und die unitären Strukturamplituden Werte bis 0,67 erreichen, lag es nahe, die Methode der Vorzeichenbestimmung mittels Ungleichungen, welche strukturchemisch nur die Kenntnis der (ungefähren) Bruttoformel (neben Z) voraussetzt, anzuwenden. Zwar arbeitete die Ungleichung

$$(U_H \pm U_K)^2 \leq (1 \pm U_{H+K}) (1 \pm U_{H-K})$$

nur in relativ wenigen Fällen, da die Anzahl der großen U recht klein war. Doch gelang es dann mit Hilfe der statistischen Gleichung

$$S_{H+K} = \overline{S(S_H)(S_K)}$$

nach SAYRE-ZACHARIASEN-COCHRAN die Vorzeichen von 207 Reflexen zu bestimmen (105 positive, 102 negative).

Damit wurde jetzt eine dreidimensionale Fourier-Synthese ausgeführt (Schnitte $\perp a$ von 0 bis $15/60$). In ihr wurden zuerst die stärksten Maxima angeschrieben und, bei Schnitt 0 beginnend, sieben gefunden. In einem zweiten Durchgang wurden alle restlichen eindeutigen Maxima numeriert und so total elf erhalten. Dies entspricht der Anzahl der erwarteten Atome (4 Sauerstoffe und 7 Kohlenstoffe) in der asymmetrischen Einheit. Die nach BOOTH ermittelten Koordinaten der Maxima wurden dann graphisch zwischen die berechneten Rasterpunkte $\frac{a}{30}, \frac{b}{60}, \frac{c}{60}$ interpoliert.

Zuerst wurden unter Annahme von $\beta = 90^\circ$ die Abstände zwischen allen Atomen in der ganzen Zelle bestimmt. Es ergaben sich 11 Abstände zwischen 1,1 und 1,7 \AA , keine zwischen 1,7 und 2,1 \AA und 16 zwischen 2,1 und 2,7 \AA . Es sind also 11 Abstände benachbarter und 16 Abstände übernächster Atome vorhanden. Beim Zeichnen der Zusammenhänge ergibt sich, daß *nicht ein offenkettiges Molekül mit drei Verzweigungen* (2 Carboxyl, 1 Methyl) *vorliegen kann*, sondern, daß zwischen der α -Carboxylgruppe und der $\alpha'\beta'$ -Doppelbindung ein *Ring-schluß* durch Anlagerung des -OH an die Doppelbindung stattgefunden haben muß. Es finden sich so vier Verzweigungen im Molekül.

Zur Berücksichtigung von β wurde auf *ortho*-Koordinaten umgerechnet und mit diesen die 27 interessanten Abstände und daraus dann noch die Bindungswinkel neu ermittelt (Tabelle 1, Kolonne I). Einige Winkel und Abstände ergaben sich als recht groß oder klein verglichen mit den sonst üblichen Werten; doch erwiesen sich die Abweichungen immerhin nicht größer als 10 bis 15%. Dies ist recht gut, wenn man bedenkt, wie wenige der experimentellen Daten eigentlich zu diesem Resultat führten.

Tab. 1. Abstände und Winkel in der Struktur des Lactons der β -Methyl (*cis* β)-Muconsäure

| | I | II | \angle | I | II |
|------------------|------|-------------------|---------------------|-------------|---------------|
| $O_6 \cdots O_1$ | 2,75 | 2,71 | $O_1 C_{10} C_7$ | 128° | 127° |
| $O_1 - C_{10}$ | 1,14 | 1,20 | $O_1 C_{10} O_2$ | 127° | 124° |
| $C_{10} - O_2$ | 1,34 | 1,34 | $C_7 C_{10} O_2$ | 104° | 109° |
| $O_1 \cdots O_2$ | 2,22 | 2,24 | $C_{10} C_7 C_{11}$ | 111° | $106,5^\circ$ |
| $C_{10} - C_7$ | 1,50 | 1,50 ₅ | $C_7 C_{11} C_8$ | 135° | 129° |
| $C_7 - C_{11}$ | 1,26 | 1,35 | $C_8 C_{11} C_4$ | 111° | 119° |
| $C_{11} - C_8$ | 1,58 | 1,52 | $C_7 C_{11} C_4$ | 114° | $111,5^\circ$ |
| $C_{11} - C_4$ | 1,50 | 1,51 | $C_{11} C_4 C_9$ | 115° | 109° |
| $C_4 - O_2$ | 1,55 | 1,48 | $C_9 C_4 O_2$ | 104° | 106° |
| $C_4 - C_9$ | 1,48 | 1,56 | $C_{11} C_4 O_2$ | 97° | $101,5^\circ$ |
| $C_9 - C_3$ | 1,54 | 1,55 | $C_4 O_2 C_{10}$ | 113° | $111,5^\circ$ |
| $C_8 - O_5$ | 1,17 | 1,16 ₅ | $C_4 C_9 C_3$ | 112° | $108,5^\circ$ |
| $C_8 - O_6$ | 1,33 | 1,35 | $C_9 C_3 O_5$ | 126° | $126,5^\circ$ |
| $O_5 \cdots O_6$ | 2,22 | 2,24 | $C_9 C_3 O_6$ | 109° | $107,5^\circ$ |
| | | | $O_6 C_3 O_5$ | 125° | $126,5^\circ$ |

I: Koordinaten aus dreidimensionaler Fourier-Synthese.
II: Koordinaten nach fünfter Verfeinerung.

Mit den oben erhaltenen Koordinaten wurden mittels Lochkarten für alle Reflexe die $F(h, k, l)$ berechnet. Die Formel lautet:

$$F = 4 \left[\sum_{j=1}^{11} f_j \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky \right]$$

für $h + k + l = 2n$

$$\text{und } F = -4 \left[\sum_{j=1}^{11} f_j \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi ky \right]$$

für $h + k + l = 2n + 1$

Zuerst wurden mit IBM-Typen 602A, 077 und 519 die cos- und sin-Werte ausgerechnet. Dann wurde auf dem IBM 604-4 die Multiplikation derselben ausgeführt und gleichzeitig über die vier im gleichen Gang berechneten Produkte summiert. In einem zweiten Durchgang wurde hier mit f multipliziert und die Totalsumme gebildet.

Die $F_{ber.}/F_{beob.}$ -Statistik ergab die Werte zur Korrektur auf absolute Basis zu 1,025 und den Temperaturfaktor zu $B = 4,423 \text{ \AA}^2$.

Die $F_{ber.}$ wurden mit dem Temperaturfaktor multipliziert, die $F_{beob.}$ auf absolute Basis gebracht, die Dif-

Tab. 2. Koordinaten (I aus Fourier-Synthese, II nach fünffacher Verfeinerung)

| Atom | I | | | II | | |
|------|--------|--------|--------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | x | y | z | x | y | z |
| 1 O | 0,0067 | 0,1150 | 0,3848 | 0,0127 | 0,1158 ₅ | 0,3864 ₅ |
| 2 O | 0,0027 | 0,9795 | 0,2143 | 0,0013 | 0,9786 ₅ | 0,2131 |
| 3 C | 0,0865 | 0,7603 | 0,1262 | 0,0833 | 0,7597 | 0,1205 ₅ |
| 4 C | 0,1438 | 0,0983 | 0,8618 | 0,1414 ₅ | 0,0928 | 0,8644 |
| 5 O | 0,1417 | 0,7900 | 0,9983 | 0,1350 | 0,7897 | 0,9927 |
| 6 O | 0,1623 | 0,6853 | 0,2220 | 0,1630 | 0,6845 | 0,2196 |
| 7 C | 0,2297 | 0,4772 | 0,8095 | 0,2240 | 0,4749 | 0,8192 |
| 8 C | 0,9925 | 0,3887 | 0,3508 | 0,9968 | 0,3906 ₅ | 0,3318 |
| 9 C | 0,0815 | 0,1978 | 0,7893 | 0,0883 | 0,2015 | 0,7924 |
| 10 C | 0,0683 | 0,9518 | 0,6830 | 0,0725 | 0,9522 | 0,6864 |
| 11 C | 0,1905 | 0,5527 | 0,7137 | 0,1867 | 0,5557 | 0,7149 |

ferenzen berechnet und dann der R -Wert bestimmt. Es wurde gefunden

$$R_1 = \frac{\sum ||F_{beob.}| - |F_{ber.}||}{\sum |F_{beob.}|} = 28,2\% \quad \begin{array}{l} \text{über alle Reflexe} \\ \text{summiert, nicht-beob.} \\ \text{mit halbem Gewicht} \end{array}$$

Dabei zeigt der R -Wert im Mittel eine Zunahme mit $\sin^2\theta$. Dies kann durch folgende Annahme erklärt werden: Die Koordinaten sind noch ziemlich ungenau, und daher sind bei höheren Indizes, und damit auch bei höheren $\sin^2\theta$, die Summen $hx + ky + lz$ unrichtiger als bei niedrigen Indizes.

Die bis jetzt vorliegenden Daten wurden im *N. Y. Data Processing Center* einer fünffachen *least-square*-Verfeinerung unterworfen, wobei der R -Wert auf 20,3% sank. Die erhaltenen neuen Koordinaten sind zusammen mit den aus der Fourier-Synthese genommenen in Tabelle 2 (I = alte, II = neue Koordinaten) vereinigt; die sich ergebenden neuen Abstände und Winkel sind in Abb. 1 und in Tabelle 1 (Kolonne II) enthalten. Die Summe der Winkel um das C_3 -, C_{11} - bzw. C_{10} -Atom ist

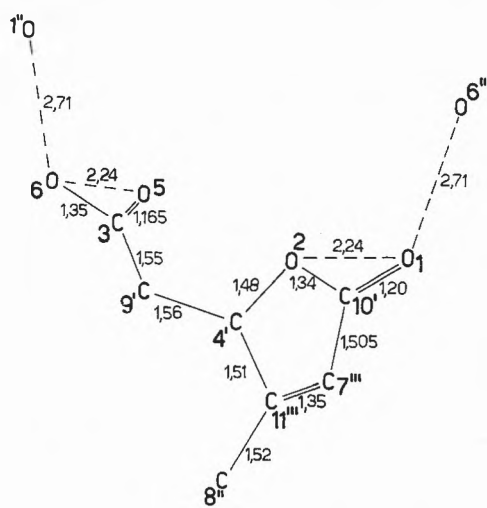


Abb. 1. Innermolekulare Abstände (nach fünfter Verfeinerung) durch Symmetriezentrum, " durch Digyroide, "' durch Gleitspiegel Ebene in Ausgangsatom überführbar

$360,6^\circ$, $360,0^\circ$ bzw. $359,6^\circ$; am C_4 -Atom $316,7^\circ$ und im Fünfering $539,6^\circ$ (theoretisch 540°); d. h. dieser Teil des Moleküls ist praktisch eben (vgl. z. B. Abb. 2). Es wäre möglich, daß bei einer etwas anderen Verfeinerungsmethode sich etwas andere Abstände ergeben würden; diese sind also nicht ganz endgültig. Die Abbildungen 2 bis 4 zeigen das Molekül in den drei Projektionen. Die Moleküle halten durch H-Bindungen kettenförmig zum Kristall zusammen.

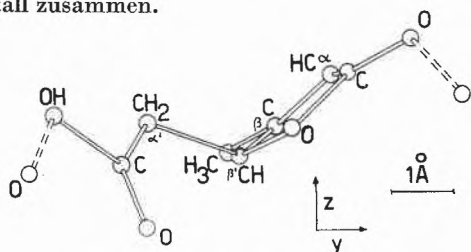


Abb. 2. Projektion des Moleküls // y, z

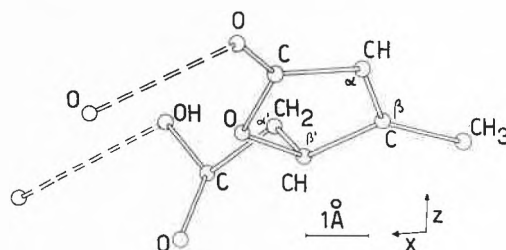


Abb. 3. Projektion des Moleküls // x, z

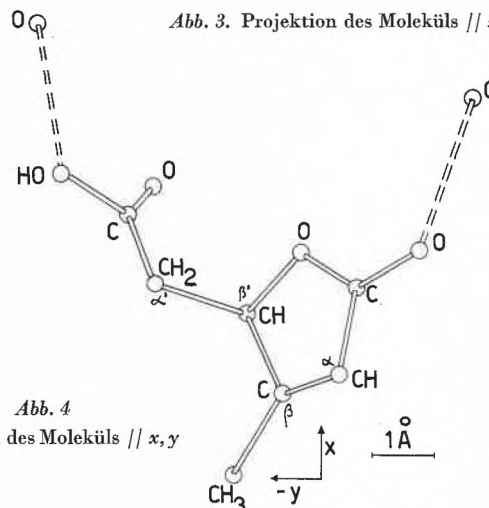


Abb. 4. Projektion des Moleküls // x, y

4. Zusammenfassung

Kleine nadelige Kriställchen wurden in den ersten Versuchen verwendet und praktisch die gleichen Gitterkonstanten wie später gefunden. Der größere Teil der Moleküle scheint daher in festem Zustand als Lacton und nicht als dazu *isomere* freie β -Methylmuconsäure vorzuliegen. – Es ist damit nun auch streng bewiesen, daß bei der freien Säure an derjenigen Doppelbindung ($\alpha\beta$), welche die CH_3 -Gruppe trägt, *cis*-Konfiguration herrscht. Leider bleibt aber die Frage nach der Natur der Konfiguration an der anderen Doppelbindung ($\alpha'\beta'$) immer noch unbeantwortet.

Wir danken Herrn Prof. Dr. P. KARRER für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Dr. KÜHNIS für präparative Mithilfe, Herrn Mag. scient. M. H. MLADECK für Mithilfe und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für Unterstützung bestens.

Die International Business Machines IBM, Extension Suisse in Bern und Zürich, der Schweizerische Metall- und Uhrarbeitsverband in Bern, die Generaldirektion der Schweizerischen Bundesbahnen und die Firma Nielsen S.A. in Luzern haben uns Lochkartenmaschinen zur Verfügung gestellt und uns bei ihrer Anwendung geholfen, wofür ebenfalls bestens gedankt sei.

Literatur

- P. KARRER, R. SCHWYZER und A. NEUWIRTH, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1210–4.
J. A. ELVIDGE, R. P. LINSTAD und PETER SIMS, *J. Chem. Soc. (London)* 1951, 3386–98, 3398–3402.

H. JAGGI und W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre
Mineralogisches Institut, Universität Bern

Die Kristallstruktur von 2,3-Diphenylbutan (Mesoform)*

Dreh- und Weißenberg-Aufnahmen an den dünnen plättchenförmigen Stengeln ($//c$ mit $b \perp$ Plättchen-ebene) ergaben die Gitterkonstanten $a = 7,00$, $b = 17,50$, $c = 5,78 \text{ \AA}$ (alle $\pm 0,02 \text{ \AA}$), $\beta = 117,5^\circ$, $V = 629,0 \text{ \AA}^3$ und die Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/a$ mit $Z = 2$ Molekülen der Symmetrie $C_i-\bar{1}$ in der Elementarzelle (d_x wird gleich $1,11 \text{ gcm}^{-3}$). Die Intensitäten von 1370 Reflexen wurden

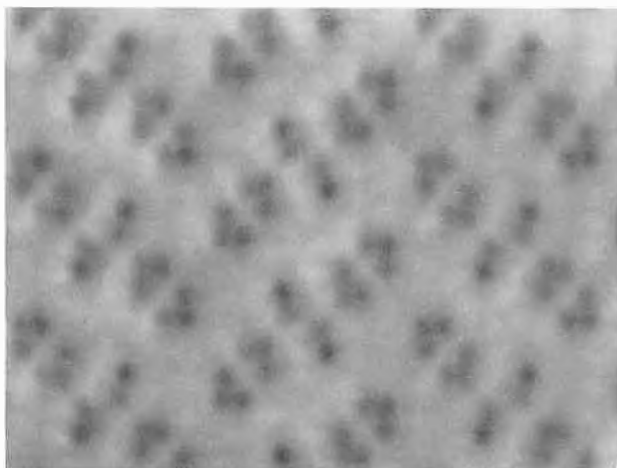


Abb. 1. Projektion der 2,3-Diphenylbutanstruktur $//c$. Horizontale Achse = b , vertikale = a'

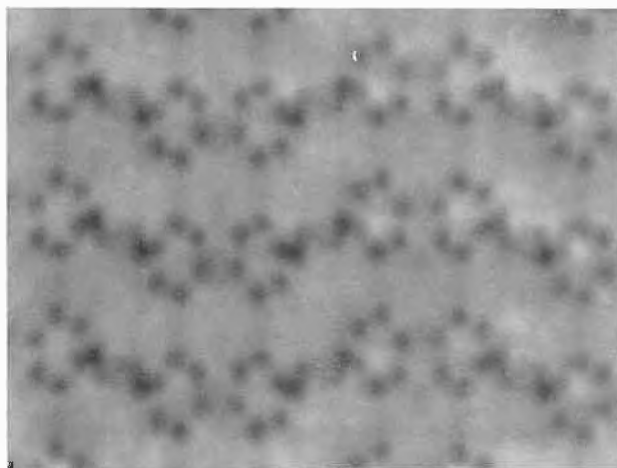
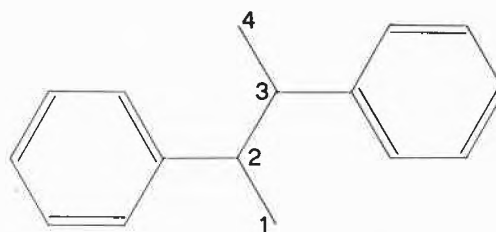


Abb. 2. Projektion der 2,3-Diphenylstruktur $//a$. Horizontale Achse = b , vertikale = c'

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern. Mitteilung Nr. 108, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre des Mineralogischen Institutes der Universität Bern

teils (nicht-integrierte Aufnahmen) visuell mit Hilfe einer Vergleichsskala, teils (integrierte und nichtintegrierte Aufnahmen) mittels eines «Nonius-Mikrodensitometers» gemessen. Es gelang nicht, die Struktur nur mit Hilfe von Patterson-Projektionen zu bestimmen. Deshalb wurde die direkte Methode der Vorzeichenbestimmung mittels Ungleichungen und nach ZACHARIASEN-COCHRAN-SAYRE angewandt. Dazu wurde der elektronische Rechenlocher IBM 604-4 verwendet, der in kurzer Zeit etwa 150 Vorzeichen lieferte. Es wurden nun mit dem Photosommateur nach VON ELLER zwei Fourier-Projektionen, nämlich $(hk0)$ mit 42 Reflexen und $(0kl)$ mit 39 Reflexen, berechnet, welche die Struktur eindeutig ergaben ($R \approx 0,28$); vgl. Abb. 1 und 2, welche allerdings mit 120 Reflexen, deren Vorzeichen auf Grund der gefundenen und verfeinerten Struktur berechnet wurden, ausgeführt worden sind. Am Institut Européen de Calcul Scientifique in Paris wurden hierauf zwei *least-square*-Verfeinerungen mit dem Programm NY-XR2 ausgeführt, deren genaue Diskussion noch aussteht. Der R -Wert sank auf $\approx 0,21$. Der mittlere (C-C)-Abstand im Sechsering beträgt $1,38 \text{ \AA}$.



Anhang

Die Daten für das *1,4-Diphenylbutan* ergaben sich zu $a = 12,60$, $b = 8,75$, $c = 5,79 \text{ \AA}$ (alle $\pm 0,02 \text{ \AA}$), $\beta = 91^\circ 16'$, $V = 638,2 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/a$. Es ist d_{100} (2,3-Diphenylbutan) = $6,21 \text{ \AA}$ und d_{100} (1,4-Diphenylbutan) = $12,60 \text{ \AA}$. Eventuell sind die beiden Strukturen verwandt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. SIGNER für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Dr. H. S. SCHALTEGGER für die Herstellung der Verbindungen, der Fritz-Hoffmann-La-Roche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz und der Stiftung Dr. Joachim de Giacomi der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft für Unterstützung bestens. Der IBM-Corporation, Extension Suisse, dem Schweizerischen Metall- und Uhrenarbeiterverband und der Generaldirektion der Schweizerischen Bundesbahnen sind wir für die Möglichkeit der Verwendung ihrer Lochkartenanlagen zu Dank verpflichtet.

G. F. BONSMAS und W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre
Mineralogisches Institut, Universität Bern

Über die Struktur der Hydroxidchloride $MeOHCl$ *

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, daß sich die Struktur der Hydroxidchloride $MeOHCl$ einer größeren Zahl zweiwertiger Metalle auf die Magnesiumhydroxidstruktur (C6-Typ) zurückführen läßt, indem die Hälfte der OH durch Cl-Ionen ersetzt ist¹. Aus den Röntgendiagrammen der zum Teil nur in unvollkommen kristallisierter Form vorliegenden Präparate wurde geschlossen, daß bei Metallen mit einem Ionenradius bis und mit 0,8 Å die Cl-Ionen zu beiden Seiten der Metallionschichten angeordnet sind, bei Cd und Ca mit einem Ionenradius von 0,97 und 0,99 Å einseitig (HOARD und GRENKO²).

Durch sehr lang andauerndes Erhitzen der zuerst anfallenden fehlgeordneten Verbindungen gelang es, diese in vollkristalline überzuführen und durch Variation der Bildungsbedingungen bei einigen Metallen 2 Modifikationen zu erhalten. Beim stabilen $\beta ZnOHCl$ und $\beta MnOHCl$ konnten Kristalle hergestellt werden, die für Einkristallaufnahmen groß genug waren.

Durch Indizieren der Guinier-Aufnahmen nach der Methode von DE WOLFF³ ergab sich, daß sich die gefundenen Verbindungen 6 verschiedenen Kristallarten zuordnen lassen. Hexagonal kristallisiert sind $MgOHCl$, $NiOHCl$ und $\beta MnOHCl$ und in einem andern Gittertyp kristallisierend $CdOHCl$ und $CaOHCl$. Vom $CdOHCl$ ist die Struktur vor längerer Zeit durch HOARD und GRENKO bestimmt worden. $CoOHCl$ und $\alpha MnOHCl$ sowie $\beta ZnOHCl$ und $\beta FeOHCl$ sind rhombisch, $CuOHCl$ sowie $\alpha ZnOHCl$ und $\alpha FeOHCl$ monoklin.

Alle diese Hydroxidchloride besitzen Schichtengitter, die sich in der früher angegebenen Weise vom C6-Typ ableiten, mit undeformierten Schichten bei den hexagonalen, schwach deformierten bei den übrigen Gittertypen. Die Elementarzelle enthält 2, 3 oder 6 (n) Schichten.

In der folgenden Tabelle sind die Gitterdimensionen zusammengestellt. Zum besseren Vergleich ist auch bei den hexagonalen Typen ein *ortho*-rhombisches Achsenkreuz gewählt. In der 6. Kolonne ist $c' = \frac{c}{n}$, d. h. der Abstand zweier Schichten eingetragen. a''/a' ist ein Maß für die Deformation der Schicht¹.

Aus den Zahlen der Tabelle, vor allem dem Verhältnis des Schichtabstandes c' zum mittleren Abstand der Metallionen in der Schicht \bar{a} ergibt sich, daß deutlich zwei Gruppen zu unterscheiden sind, die 5 Gittertypen der Metalle mit kleinerem Ionenradius (Cu^{2+} bis Mn^{2+}) sind unter sich sehr ähnlich und deutlich verschieden von demjenigen von $CdOHCl$ und $CaOHCl$.

Von $\beta ZnOHCl$ wurde eine vollständige Strukturbestimmung durch Fourier-Synthese durchgeführt⁴. Die Chloridionen ersetzen, wie vorausgesagt, zu beiden Seiten der Metallionen je die Hälfte der Hydroxidionen. Sie bilden, wie schon F. AEBI⁵ aus Symmetriebetrachtungen abgeleitet hat, parallellaufende Zickzackketten. Dabei liegen die Chloridionen in einer Ebene, die weiter von der Metallionschicht entfernt ist als die Hydroxidionen. Jedes Zinkion ist von 3 OH- und 3 Cl-Ionen in einem ziemlich stark deformierten Oktaeder umgeben. $\beta FeOHCl$ bildet mit $\beta ZnOHCl$ eine vollständige Mischkristallreihe.

Die übrigen Hydroxidchloride dieser Gruppe besitzen sehr ähnliche Strukturen. Sie unterscheiden sich vor allem in der Art der Übereinanderlagerung der Schichten und im Grad der Deformation; diese ist am größten beim $CuOHCl$.

Die Verschiedenheit der Anordnung der Chloridionen bei der ersten Gruppe und bei $CdOHCl$ und $CaOHCl$ ist durch die Größe des Ionenradius bedingt. Für die Strukturunterschiede innerhalb der einzelnen Gruppen, besonders der ersten, ist die Konfiguration der Elektronenhülle wesentlich mit verantwortlich.

Wir möchten der Fritz-Hoffmann-La-Roche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. P. M. DE WOLFF, Delft, für seine Mithilfe bei der Indizierung der Pulverdiagramme und Herrn Professor NOWACKI, in dessen Institut die Strukturbestimmung durch H. E. FORSBERG ausgeführt wurde, für seine Unterstützung bestens danken.

Abb. 1. Strukturdaten über $MeOHCl$

| Me^{2+} | r_I | β | a | $b (= 2a'')$ | c' | a''/a' | c'/\bar{a} | n | V_Z |
|-----------------|-------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------|-------------------|-----|-------|
| Cu^{2+} | — | $115^\circ 6'$ | 5,55 | 6,66 | 5,54 | 0,971 | 1,69 | 2 | 51,2 |
| Mg^{2+} | 0,65 | 90° | 5,75 | 6,64 | 5,73 | 1,000 | 1,73 | 6 | 54,9 |
| Ni^{2+} | 0,69 | 90° | 5,64 | 6,51 | 5,65 | 1,000 | 1,73 _s | 6 | 51,8 |
| Co^{2+} | 0,72 | 90° | 5,75 | 6,60 | 5,69 | 1,003 | 1,73 | 6 | 54,0 |
| $Zn^{2+\alpha}$ | 0,74 | $108^\circ 57'$ | 5,86 | 6,57 | 5,67 _s | 1,022 | 1,70 | 3 | 54,6 |
| β | | 90° | 5,86 | 6,57 _s | 5,66 | 1,022 | 1,69 _s | 2 | 54,3 |
| $Fe^{2+\alpha}$ | 0,75 | $109^\circ 10'$ | 5,93 | 6,66 | 5,67 _s | 1,021 | 1,68 | 3 | 56,0 |
| β | | 90° | 5,93 | 6,66 | 5,66 _s | 1,021 | 1,67 _s | 2 | 55,9 |
| $Mn^{2+\alpha}$ | 0,80 | 90° | 6,07 | 6,91 | 5,73 | 1,007 | 1,66 | 6 | 60,1 |
| β | | 90° | 5,96 _s | 6,92 | 5,73 | 1,000 | 1,65 | 6 | 59,4 |
| Cd^{2+} | 0,97 | 90° | 6,34 | 7,32 | 5,13 | 1,000 | 1,40 | 2 | 59,6 |
| Ca^{2+} | 0,99 | 90° | 6,69 | 7,73 | 4,95 | 1,000 | 1,28 | 2 | 64,0 |

* Vorläufige Mitteilung. Kurzreferat anlässlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. Februar 1959 in Bern.

¹ W. FEITKNECHT, *Fortschr. chem. Forsch.* 2 (1953) 670.

² J. L. HOARD und J. D. GRENKO, *Z. Kristallogr.* 87 (1934) 110.

³ P. M. DE WOLFF, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 591.

⁴ Einzelheiten über die Strukturdaten erscheinen an anderem Orte.

⁵ F. AEBI, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 26.

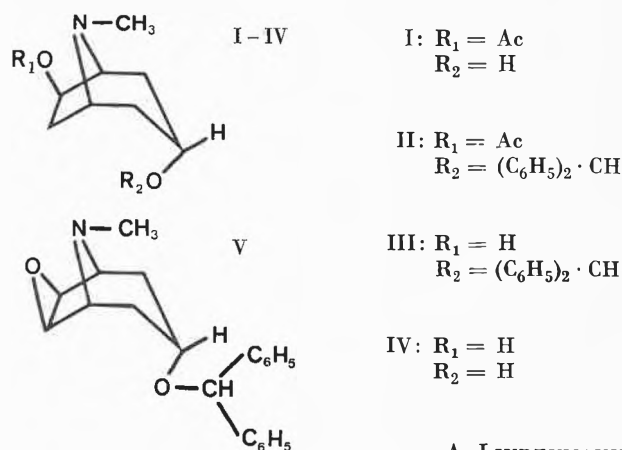
Über Synthesen von Scopin-benzhydryläthern*

Die Chemie der Tropanalkaloide wurde in den letzten Jahren außerordentlich stark bearbeitet, wobei neben der Aufklärung stereochemischer Fragen auch zahlreiche synthetische Arbeiten ausgeführt wurden. Nachdem sich Benzhydryläther verschiedener Tropanderivate als pharmakologisch wertvolle Verbindungen erwiesen haben, wurden nun ebenfalls Benzhydryläther des Scopins, dem Alkamin des Scopolamins, hergestellt. Als Ausgangsmaterialien dienten einerseits 6β -Hydroxy-tropinon, dessen räumliche Konfiguration in früheren Arbeiten festgelegt worden war, und andererseits Scopin, das totalsynthetisch oder durch Hydrolyse von Scopolamin gewonnen werden kann.

Ausgehend von 6β -Hydroxy-tropinon wird über eine mehrstufige Reaktionsfolge – Zwischenprodukte sind u. a. die Verbindungen I, II, III – der Scopin-benzhydryläther (V) aufgebaut. Verätherung von Scopin mit Diphenyldiazomethan führt

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern. Eine ausführliche Mitteilung wird in den *Helvetica Chimica Acta* veröffentlicht.

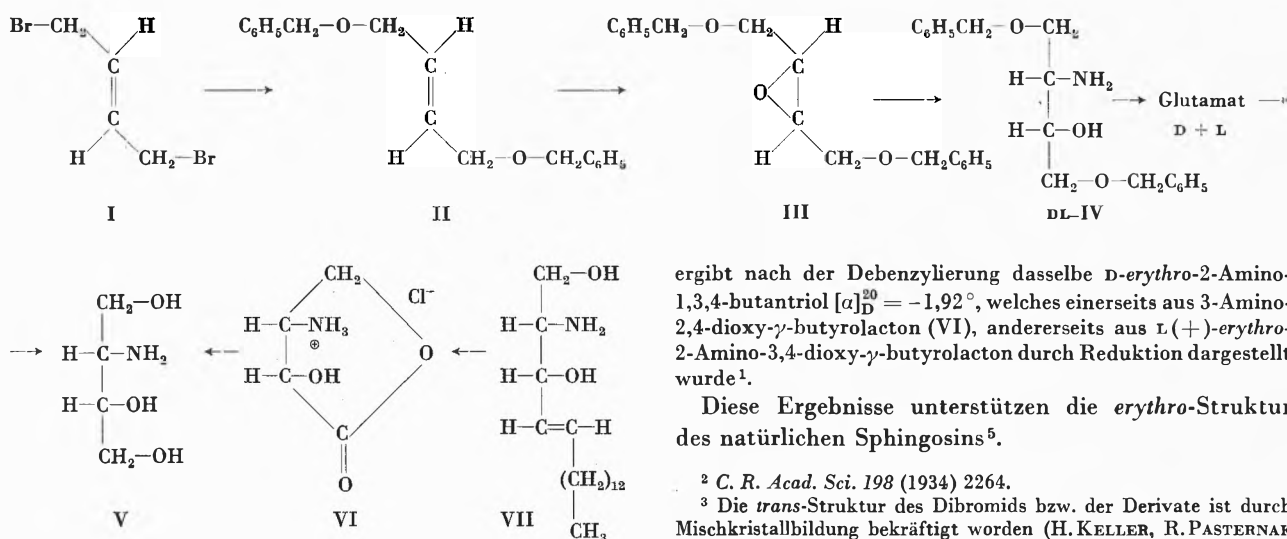
zum gleichen Produkt. Umsetzung von $3\alpha,6\beta$ -Dihydroxy-tropan (IV) liefert ein Gemisch der 3α -Hydroxy-tropanyl- 6β -benzhydryläther und 6β -Hydroxy-tropanyl- 3α -benzhydryläther. Der letztere wird ebenfalls zum Scopin-benzhydryläther (V) weiter verarbeitet.



A. LINDENMANN
Sandoz AG, Basel

Eine stereospezifische Synthese von erythro-2-Amino-1,3,4-trihydroxybutan*

In früheren Mitteilungen¹ wurde der Ozonabbau des Triacetylspingosins (VII) und die Isolierung von 3-Amino-2-hydroxy- γ -butyrolacton-hydrochlorid (VI) beschrieben. Diese Verbindung ergibt durch Reduktion das linksdrehende 2-Amino-1,3,4-butantriol, welches auf folgendem stereospezifischen Weg synthetisiert worden ist:



trans-1,4-Dibrom-2-buten (I) wurde nach PRÉVOST und VALLETTE² dargestellt³ und mit Natriumbenzylat in den Dibenzyläther II übergeführt, welcher mit Phtalmonopersäure das Epoxyd III ergibt. Durch die Ammonolyse des *trans*-Epoxyds resultiert DL-erythro-2-Amino-1,3,4-trihydroxybutan-1,4-dibenzyläther⁴ (IV, Smp. 61–63°). Das Racemat ist mit L-Glutaminsäure spaltbar. Das bei 186° schmelzende Glutamat

ergibt nach der Debenzylierung dasselbe D-erythro-2-Amino-1,3,4-butantriol $[\alpha]_D^{20} = -1,92^\circ$, welches einerseits aus 3-Amino-2,4-dioxy- γ -butyrolacton (VI), andererseits aus L(+)-erythro-2-Amino-3,4-dioxy- γ -butyrolacton durch Reduktion dargestellt wurde¹.

Diese Ergebnisse unterstützen die *erythro*-Struktur des natürlichen Spingosins⁵.

² C. R. Acad. Sci. 198 (1934) 2264.

³ Die *trans*-Struktur des Dibromids bzw. der Derivate ist durch Mischkristallbildung bekräftigt worden (H. KELLER, R. PASTERNAK und H. v. HALBAN, *Helv. Chim. Acta* 29 (1946) 512).

⁴ E. L. ELIEL, *Steric Effects in Organic Chemistry*, New York 1956, S. 112.

⁵ C. A. GROB und F. GADIANT, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1145.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

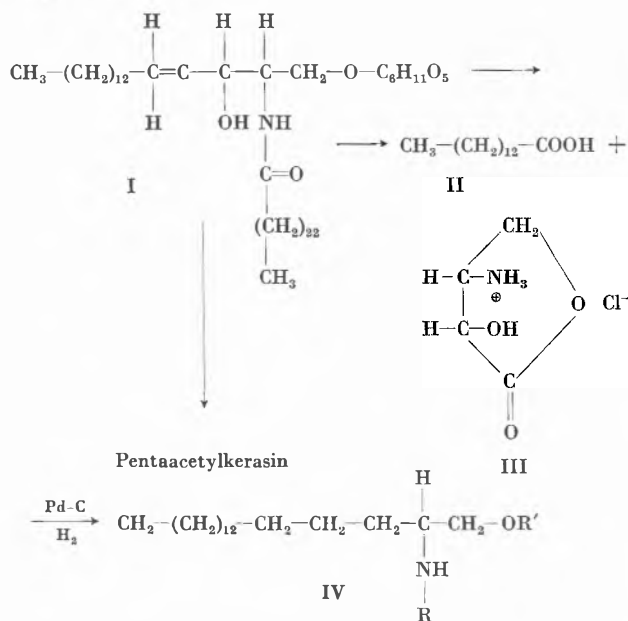
¹ *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1471.

J. KISS und F. SIROKMÁN

Organisch-Chemisches Institut der Universität Szeged

Beiträge zur Struktur des Kerasins und der Synthese des Dihydrokerasins*

Es wurde bei dem Ozonabbau des natürlichen Kerasins (I) Myristinsäure (II) und *D-erythro*-3-Amino-2-hydroxy- γ -butyrolacton-hydrochlorid (III) Smp. 218°; $[\alpha]_D^{20} = +47,1^{01}$ isoliert.



Das Galaktosemolekül ist im Kerasin an die primäre alkoholische Hydroxylgruppe des Sphingosingerüsts gebunden. Pentaacetylkerasin wurde nach CARTER² mit Pd-Kohle hy-

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

¹ *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1471.

² H. E. CARTER und F. L. GREENWOOD, *J. Biol. Chem.* 199 (1952) 283.

driert. Es entstanden bei der Hydrierung neben Dihydrokerasin Essigsäure und Sphingin (3-Desoxy-dihydro-sphingosin)-Derivate. Die letztere Verbindung wurde in Form ihres Diacetylderivates isoliert und identifiziert; Smp. 108°² (IV, R, R' = CO-CH₃).

Kerasin und Nerven geben durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel Dihydrokerasin (Smp. 186°); $[\alpha]_D^{20} = +5,31^\circ$. Am C-Atom 3 des Sphingosingerüsts³ findet keine hydrogenolytische Spaltung der C-O-Bindung statt. Die Schwefelsäurehydrolyse des Dihydrokerasins bzw. Tetrahydro-nervons ergibt Dihydro-sphingosin, Lignocerinsäure und *D*-Galaktose. Der Zuckerrest des Kerasins bzw. Phrenosins ist mit Emulsin nicht abspaltbar⁴; beide Cerebroside geben bei der Hydrolyse nach THUDICHUM⁵ oder mit Trifluoressigsäure eine Galaktoselösung, deren Mutarrotationsrichtung für die α -Bindungsart spricht.

Es gelang, die Struktur des Dihydrokerasins durch Synthese zu beweisen. Dihydro-sphingosin und Tetra-cosanoylchlorid gibt in Toluollösung *N*-Tetracosanoyl-dihydro-sphingosin (Smp. 88°), welches mit Acetobrom-galaktose in ein Gemisch von α - und β -Galaktosid über-geführt wird. Dieses Gemisch wird acetyliert und mit Titan-tetrachlorid isomerisiert. Das Produkt gibt nach der Hydrolyse das Dihydrokerasin vom Smp. 186°; $[\alpha]_D^{20} = +4,63^\circ$, welches mit dem Hydrierungsprodukt des natürlichen Kerasins identisch ist.

³ E. KLENK und R. HÄRLE, *Z. physiol. Chem.* 189 (1930) 243.

⁴ O. ROSENHEIM, *Biochem. J.* 10 (1916) 142.

⁵ J. L. W. THUDICHUM, *J. prakt. Chem.* 25 (1882) 19.

J. KISS

Organisch-Chemisches Institut der Universität Szeged

Jetzige Adresse:

Forschungslaboratorium der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Die Struktur eines pflanzlichen Chinons mit isoprenoider Seitenkette

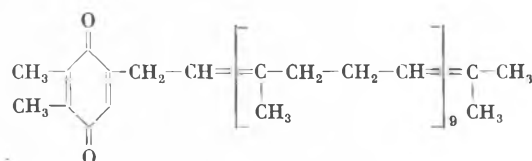
Aus getrockneten Roßkastanienblättern konnte durch geeignete Extraktion und Chromatographie ein neues pflanzliches Chinon isoliert werden. Durchschnittlich erhielt man aus 1 kg Blättern 1 g des Chinons. Die Mikroanalyse und Molekulargewichtsbestimmung führten zu einer Bruttoformel C₅₃H₈₈O₂. Im UV-Absorptionsspektrum zeigte sich eine starke Ähnlichkeit mit trialkyl-substituierten Benzochinonen, und das IR-Absorptionsspektrum wies auf eine mehrere Einheiten enthaltende Vitamin-K₂-ähnliche isoprenoide Seitenkette hin.

Durch reduktive Acetylierung erhielt man eine Di-O-acetyl-dihydro-Verbindung, die bei der katalytischen Hydrierung 10 Mol Wasserstoff aufnahm, was in obigem Zusammenhang auf 10 Isopreneinheiten deutete. Der Ozonabbau ergab Aceton und Lävulinaledehyd, die beide als 2,4-Dinitro-phenylhydrazinderivate gefaßt wurden, sowie 2,5-Diacetoxy-3,4-dimethyl-phenyllessigsäure, die mit einem synthetisch dargestellten Produkt identisch war.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

Durch Kondensation von 2,3-Dimethyl-benzohydrochinon mit Isophytol erhielt man nach anschließender Oxydation 2,3-Dimethyl-5-phytyl-benzochinon, das durch reduktive Acetylierung und Ozonabbau zu obiger substituiertes Phenyllessigsäure führte. Zum weiteren Vergleich wurde das pflanzliche Chinon katalytisch zum Perhydro-hydrochinon reduziert unter Aufnahme von 10,9 Mol Wasserstoff. Diese Verbindung erwies sich nach Rückoxydation zum entsprechenden Chinon mit dem in ähnlicher Weise aus 2,3-Dimethyl-5-phytyl-benzochinon hergestellten 2,3-Dimethyl-5-(dihydro-phytyl)-benzochinon im UV- und IR-Absorptionsspektrum als sehr ähnlich.

Auf Grund dieser Resultate wurde für das pflanzliche Chinon folgende Struktur vorgeschlagen:

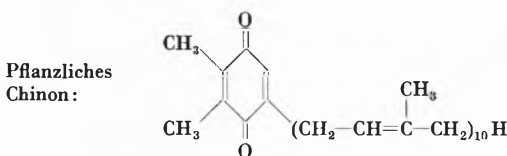
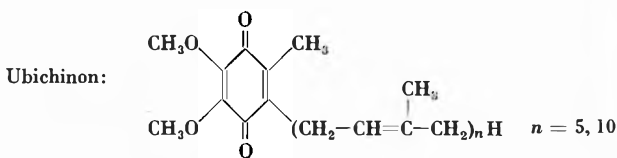
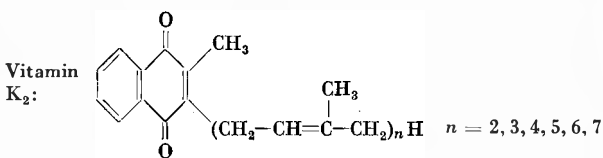
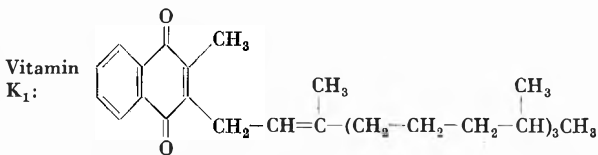


M. KOFLER, A. LANGEMANN und R. RÜEGG
Chemische Forschungsabteilung der
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Die Bedeutung spektroskopischer Methoden bei der Konstitutionsaufklärung natürlicher Chinone mit isoprenoider Seitenkette*

Zur Strukturaufklärung der K-Vitamine sowie des Ubichinons und eines pflanzlichen Chinons wurden spektroskopische Methoden herangezogen.

Es handelt sich bei den betreffenden Verbindungen um Benzo- und Naphtochinonsysteme folgender Struktur:

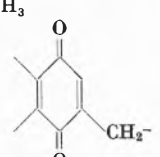


* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

Das Protonenresonanzspektrum ermöglicht die Bestimmung der Natur der Substituenten, während die optische Spektroskopie (Ultraviolett und Infrarot) die Anordnung der Substituenten am Chinonkern auf Grund von Referenzspektren synthetischer Verbindungen zu bestimmen gestattet.

Die bei einer Frequenz von 60 MHz aufgenommenen Protonenresonanzspektren erlauben die Abzählung eines einzelnen Protons.

Die folgende Tabelle gibt in absoluten Einheiten, bezogen auf Benzol, die chemische Verschiebung der verschiedenen nicht äquivalenten Protonen wieder.

| | K ₁ | K _{2(n=7)} | K _{2(n=4)} | Ubi- chinon | Pflanz- liches Chinon |
|--|----------------|---------------------|---------------------|----------------|-----------------------------|
| Aromatische H . . . | -0,048 | -0,048 | -0,048 | | 0,048 |
| CH ₃ an Ring . . . | 0,52 | 0,51 | 0,52 | | |
| =CH in der Isopren- kette . . . | 0,22 | 0,22 | 0,23 | 0,19 | 0,18 |
| =C- in der Isopren- kette . . . | 0,55 | 0,57 | 0,57 | 0,52 | 0,53 |
|  | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,38 | 0,38 |

Die Vitamin-K₂-Homologen ($n = 2, 4, 6, 7$) können mit Hilfe der Röntgenbeugung gut identifiziert werden.

M. KOFLER, L. CHOPARD-DIT-JEAN und C. v. PLANTA
Chemische Forschungsabteilung der
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Mikrobiologische Umwandlung von herzaktiven Glykosiden und Aglykonen*

Das Verhalten von verschiedenen digitaloiden Lactonen (Cardenoliden) und Krötengiften (Bufadienoliden) gegenüber Kulturen von *Fusarium lini* (BOLLEY) unter aeroben Bedingungen wurde untersucht.

Digitoxigenin (I) ging durch 12 β -Hydroxylierung in *Digoxigenin* (II) über. 3-O-Acetyl-digoxigenin (III) ergab ebenfalls II. 3-Dehydro-digoxigenin (= *Digitoxigenin*) (IV) lieferte 3-Epi-digoxigenin (V) (Reduktion der 3-Ketogruppe zur äquatorialen Hydroxygruppe), 3-Dehydro-digoxigenin (VI) und 3-Epi-digoxigenin (VII). VI und VII sind neue Stoffe. Zum Konstitutions-

beweis wurde 3-Dehydro-digoxigenin (VI) aus *Digoxigenin* (II) durch partielle katalytische Dehydrierung mit O₂ und Pt hergestellt. NaBH₄-Reduktion von VI ergab 3-Epi-digoxigenin (VII)^{1, 2}.

Bei Dihydro-digoxigenin, *Uzargigenin*, 3-Dehydro-uzargigenin (= *Uzargigenon*), *Periplogenin* und 3-Dehydro-5-anhydro-periplogenin wurden papierchromatographisch neue Umwandlungsprodukte nachgewiesen, während 3-Epi-digoxigenin (V), 14-Anhydro-digoxigenin und 16-Anhydro-gitoxigenin, *Strophanthidol*, *Coroglucogenin*, *Sarmentogenin*, 3-Dehydro-sarmentogenin (erstmalig hergestellt) und 3-Dehydro-5-anhydro-strophanthidol (erstmalig hergestellt) unverändert blieben².

* Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

¹ ALICE GUBLER und Ch. TAMM, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 297.

² Ch. TAMM und ALICE GUBLER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 239.

Gitoxigenin ging in *Diginatigenin* (VIII) über, womit für VIII sowohl das 5 β -Carden-(20:22)-olid-Gerüst als auch HO-Gruppen in 3 β -, 14 β - und 16 β -Stellung bewiesen sind sowie das Vorliegen einer 12 β -ständigen HO-Gruppe weitgehend gesichert wird. Diginatigenin wird deshalb die Konstitution des 3 β ,12 β ,16 β ,14 β -Tetrahydroxy-5 β -Carden-(20:22)-olids erteilt³.

Bufalin, ein Krötengift, wurde in das noch unbekanntes 12 β -Hydroxybufalin (IX) umgewandelt, dessen Konstitution durch Abbau zum bekannten 3 β ,12 β -Diacetoxy-14-hydroxy-5 β , 14 β -ätiensäure-methylester bewiesen wurde.

3-Dehydro-bufalin (= Bufalon) ergab 3-Dehydro-12 β -hydroxy-bufalin. X wurde durch katalytische Dehydrierung mit O₂ und Pt aus IX erhalten, womit seine Konstitution ebenfalls bewiesen ist. NaBH₄-Reduktion von X lieferte das noch unbekanntes 3-Epi-bufalin, das mikrobiologisch nicht gebildet wurde.

Bei einer Anzahl von untersuchten *Glykosiden* und deren O-Acetylderivaten wurde durch *Fusarium lini* keine Hydroxylierung beobachtet. Hingegen wurden in

³ CH. TAMM und ALICE GUBLER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1762.

den letzteren die Acetoxygruppen verseift sowie endständige β -glykosidisch gebundene D-Glucosereste abgespalten².

Zum Vergleich wurden Androsten-(4)-dion-(3,17) (XI), Testosteron (XII), Progesteron (XIII) und Cortexon (XIV) als Vertreter der 14 α -Steroide mit dem gleichen Organismus umgesetzt⁴. Dabei trat im Gegensatz zur 12 β -Hydroxylierung bei den obigen 14 β -Steroiden 15 α -Hydroxylierung ein. Aus XI wurde 15 α -Hydroxy-androsten-(4)-dion-(3,20) (XV), aus XII XV und das noch unbekanntes 15 α -Hydroxy-testosteron, aus XIII 15 α -Hydroxy-progesteron sowie durch Dihydroxylierung das noch unbekanntes 6 β ,15 α -Dihydroxy-progesteron und aus XIV 15 α -Hydroxy-cortexon gewonnen.

Fusarium lini enthält somit mindestens 4 Enzymsysteme, nämlich eine Hydroxylase (Angriff in 12 β - oder 15 α -Stellung je nach Verknüpfung der Ringe C und D), eine Esterase, eine Hydrogenase und eine β -Glucosidase.

⁴ ALICE GUBLER und CH. TAMM, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 301.

CH. TAMM und ALICE GUBLER

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel

Chronique Chronik Cronaca

Paul Karrer 70jährig

Am 21. April 1959 feiert Prof. Dr. P. KARRER, ordentlicher Professor für Chemie und Direktor des Chemischen Institutes der Universität Zürich, seinen 70. Geburtstag.

Professor KARRER begann 1908 sein Chemiestudium an der Zürcher Universität. Bereits nach drei Jahren erwarb er unter der Leitung des Nobel-Preisträgers ALFRED WERNER den Doktorgrad. Nach einjähriger Assistententätigkeit wurde der junge, für Probleme der Biochemie und Medizin aufgeschlossene Forscher Mitarbeiter von PAUL EHRLICH in Frankfurt am Main. Als sich 1918 WERNER aus Gesundheitsgründen entlasten mußte, wurde KARRER als Extraordinarius nach Zürich zurückberufen, und schon ein Jahr später, als Dreißigjähriger, folgte er seinem inzwischen verstorbenen Lehrer WERNER als Ordinarius und Direktor des Chemischen Institutes der Universität Zürich nach, auf ein Amt, dem er trotz verlockender auswärtiger Angebote bis heute treu geblieben ist.

Seine ersten wichtigen Zürcher Arbeiten waren den Zuckern und Polysacchariden, besonders ihrer enzymatischen Spaltung, gewidmet. Nach einem besonderen Verfahren gelang die Amidierung der Cellulose und damit verbundene neue Einsicht in die Natur der Färbeprozesse. Es folgten zahlreiche Untersuchungen über Eiweiß-Aminosäuren. Mit der Erkenntnis, daß diese – ebenso wie manche Alkaloide (Nikotin, Stachydrin) – derselben sterischen Reihe angehören, hat KARRER die Grundlage für die sterische Korrelation von Naturprodukten geschaffen. 1926 beginnen die weitausholenden Untersuchungen über Pflanzenstoffe, zuerst der Anthocyane und etwas später der damals noch wenig bekannten Carotinoide. Eine große Zahl von Carotinoiden sind zum erstenmal von KARRER isoliert und zusammen mit anderen in ihrer Struktur durch Abbaureaktionen, Synthesen von Hydrierungsprodukten und gegenseitigen Korrelationen aufgeklärt worden. Carotinoxide sind aufgefunden und partial-synthetisch hergestellt worden. Für α -, β -, γ - und andere Carotinoide wurden Totalsynthesen ausgearbeitet. Die Erkenntnis, daß Carotin Vitamin-A-Wirksamkeit besitzt, führte KARRER der Chemie der Vitamine zu. Nur einige Meilen-

steine seien hier genannt: Isolierung und Strukturaufklärung des Vitamins A; Totalsynthesen für Riboflavin und die Antistillitativitamine E; Isolierung des Vitamins K₁. Die Schweiz verdankt es diesen Arbeiten, wenn sie heute in der wissenschaftlichen und industriellen Erschließung der Vitamine eine führende Rolle einnimmt. Im Zusammenhang mit den Vitaminarbeiten stehen Untersuchungen über Cozymase und Codehydrase, die die Rolle von Nikotinsäureamid bei den Wasserstoff-Transferreaktionen aufzeigten, und Synthesen von Carboxylase und Codecarboxylase.

In neuerer Zeit hat sich KARRER mit den Alkaloiden aus *Calebassencurara* und südamerikanischen *Strychnos*-Arten beschäftigt und eines der wirksamsten Alkaloide, Toxiferin, aus *Strychnin* durch eine Partialsynthese leicht zugänglich gemacht.

Den zahlreichen, in etwa 990 Publikationen niedergelegten Arbeiten des Jubilars, die verschiedenste Gebiete der organischen Chemie entscheidend befruchtet haben, wurde die Anerkennung nicht versagt: KARRER ist Ehrendoktor zahlreicher in- und ausländischer Universitäten und Ehrenmitglied von Akademien und gelehrten Gesellschaften. Er ist Inhaber der Cannizzaro- und Marcel-Benoist-Preise; im Jahre 1937 wurde ihm mit der Verleihung des Nobelpreises die höchste Ehrung zuteil.

Untrennbar mit dem Namen KARRER ist sein *Lehrbuch der organischen Chemie* verbunden, das bisher in zwölf Auflagen erschienen und in zahlreiche Fremdsprachen übersetzt worden ist. Bekannt ist auch eine ins Englische übertragene Monographie über Carotinoide.

Nicht zu vergessen sind die großen Verdienste, die sich KARRER durch seine Mitarbeit in wissenschaftlichen Gesellschaften, in Stiftungen und Kommissionen erworben hat. Er ist zurzeit Präsident der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie und der Fritz-Hoffmann-La-Roche-Stiftung. Der glänzend verlaufene XIV. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie in Zürich 1955 stand unter seiner Leitung. Der Universität Zürich diente er von 1950 bis 1952 als hochgeschätzter Rektor.

Professor KARRER standen während seiner mehr als 40jährigen Tätigkeit als akademischer Lehrer und Forscher eine große Zahl von tüchtigen Schülern zur Seite, denen er eine vorzügliche Ausbildung mitgegeben hat. Viele von ihnen haben durch ihre spätere Tätigkeit Wesentliches zur Blüte der schweizerischen chemischen Industrie beigetragen.

H. Schmid

Eidgenössische Technische Hochschule. An der Eidgenössischen Technischen Hochschule wurden ernannt: der außerordentliche Professor Dr. R. JOST als Nachfolger von Professor W. PAULI zum *ordentlichen Professor für theoretische Physik*, Titularprofessor Dr. K. MÜHLEHALER zum *außerordentlichen Professor für Elektronenmikroskopie*.

Universität Bern. Die Erziehungsdirektion des Kantons Bern beförderte PD Dr. WALTER MINDER, Oberassistent am Röntgeninstitut und Leiter des Radiuminstituts, zum nebenamtlichen außerordentlichen Professor für medizinische Strahlenphysik. Zu Privatdozenten wurden ernannt: Dr. ALFRED WILLI für «Kinetik und Mechanismen organisch-chemischer Umsetzungen» und Dr. HANS LÜTTGAU für «Vergleichende Physiologie, unter besonderer Berücksichtigung der menschlichen Physiologie».

Universität Zürich. An der Universität Zürich hat sich Dr. K. BERNAUER für das Gebiet der organischen Chemie habilitiert.

Alfred-Werner-Medaille und -Preis. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hat den Alfred-Werner-Preis Dr. HEINRICH ZOLLINGER, Privatdozent an der Universität Basel und wissenschaftlicher Mitarbeiter der CIBA AG, verliehen in Anerkennung seiner grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der Farbstoff- und Applikationsforschung sowie seines kürzlich erschienenen Buches über Azofarbstoffe. Vor allem auf dem Ge-

biete der Abklärung von reaktionskinetischen Fragen durch Verwendung der Isotopentechnik hat ZOLLINGER wichtigste Beiträge geleistet.

Eidgenössische Pharmakopöe-Kommission. Der Bundesrat entsprach dem Rücktrittsgesuch von Dr. A. WETTSTEIN, Direktor der CIBA AG in Basel, als Mitglied der Eidgenössischen Pharmakopöe-Kommission unter Verdankung der geleisteten Dienste. Für den Rest der laufenden Amtsdauer wurde Dr. JEAN DRUEY, Direktor der CIBA AG, Basel, gewählt.

Schweizerische Akademie der medizinischen Wissenschaften. An ihrer Jahresversammlung in Basel ernannte die Schweizerische Akademie der medizinischen Wissenschaften Professor Dr. E. ROTHLIN, Basel, Professor Dr. NANNA SVARTZ, Stockholm, und Professor Dr. H. ALESSANDRI, Santiago, zu Ehrenmitgliedern.

Albert-Einstein-Medaille. Dem Mitglied der amerikanischen Atomenergiekommission Dr. WILLARD F. LIBBY wird in Verdankung seiner hervorragenden Verdienste die Albert-Einstein-Medaille, mit der ein Geldpreis im Betrag von 500 Dollar verbunden ist, verliehen. Dr. LIBBY wird im Juni aus der Atomenergiekommission austreten, um sich erneut seiner Lehr- und Forschungstätigkeit widmen zu können.

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung. Gleichzeitig mit der Eröffnung des Instituts für Kernchemie der Westberliner Universität (Direktor Prof. Dr. K. E. ZIMEN) wurde der erste Westberliner Atomreaktor in Betrieb genommen. Die neue Anlage erhielt den Namen «Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung».

Forschungsinstitut der American Cyanamid Company. Die American Cyanamid Company kündigt die Errichtung eines Europäischen Forschungszentrums in Genf-Cologny an. Das neue wissenschaftliche Institut soll ausschließlich der Grundlagenforschung auf lange Sicht dienen.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Schweizerische Gesellschaft für das Studium der Motorbrennstoffe (SGSM) und Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT). 30. April 1959 (im Auditorium ML III, Maschinenlabor ETH, Sonneggstraße 3, Zürich). 10.15 Uhr: Ing. O. LÜSCHER (B. P. Benzin & Petroleum AG, Zürich), Treib- und Schmierstoffe für die britische Trans-Antarktis-Expedition 1957/58. 11.20 Uhr: Farbfilm: Vorstoß in die Antarktis. 15.00 Uhr: Dr. habil. E. KRUPPKE (Oberingenieur bei Daimler-Benz AG, Stuttgart-Untertürkheim), Erfahrungen über Schmierstoffe für Motorfahrzeuge.

Basler Chemische Gesellschaft. 23. April: Dr. E. MERIAN (Wissenschaftliche Azo-Abteilung der Sandoz AG, Basel), Die Chemie der Aminonaphthochinone.

XX. Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) und XVII. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie. Die XX. Konferenz der IUPAC findet vom 26. bis 29. August und der XVII. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie vom 30. August bis 6. September 1959 in München statt. Am Kongreß sind folgende Veranstaltungen vorgesehen: A. Anorganische Chemie, mit 6 Plenarvorträgen (J. BÉNARD, A. B. BURG, B. B. CUNNINGHAM, H. J. EMELÉUS, V. GUTMANN, O. A. REUTOW) und 10 Sektionen (Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen, Hydridchemie, Chemie der Actiniden und Lanthaniden, Fluorchemie, Darstellung reiner Metalle, Wasser-ähnliche Lösungsmittel, Homogene und heterogene Gasgleichgewichte, Halbleiter und Verbindungen der Halbmetalle, Ter-

näre Oxide und Sulfide, Verschiedene Mitteilungen). B. 2 Symposien über Biochemie. Eröffnungsvortrag von A. BUTENANT: Neue Naturfarbstoffe und ihre Biogenese und physiologische Bedeutung. 1. Naturfarbstoffe und ihre Biogenese mit 7 Sektionen (Melanin, Pteridine, Carotinoide, Anthocyane, Pyrrolfarbstoffe, Kondensierte Chinonfarbstoffe, Phenoxazin-, Phenazin- und Phenthiazinfarbstoffe). 2. Struktur, Biogenese und Synthese biologisch wichtiger Oligopeptide mit 5 Sektionen (Aktivierung von Enzymen, Synthesen von hormonaktiven Peptiden, zyklische Peptide mit antibiotischer Wirkung, Peptidbezirke identischer Struktur in Enzymen, Weitere Beiträge). C. Symposien über angewandte Chemie. Eröffnungsvortrag von R. H. WENTORF: High Pressure and Synthetic Diamonds. 1. Reaktionen bei höchstem Druck mit 3 Sektionen (Thermodynamische Daten, Physikalische Kenngrößen und Transporterscheinungen, Reaktionen). 2. Beseitigung und Verwertung biogener und industrieller Abfallstoffe mit 3 Sektionen (Behandlung häuslicher und städtischer Abwässer, Behandlung industrieller Abfallstoffe, Behandlung radioaktiver Rückstände). 3. Lebensmittelzusatzstoffe und Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Lebensmitteln mit 2 Sektionen (Lebensmittelzusatzstoffe, Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Lebensmitteln). Die Adresse lautet: Generalsekretariat des XVII. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie, Meiserstraße 1, München 2.

Achema-Tagung 1961. Die Dechema, Frankfurt am Main 7, Postfach, teilt mit, daß der Anmeldetermin für die Platzbelegung für ausstellende Teilnehmer der Achema-Tagung 1961 am 1. Mai 1959 endgültig abläuft.

Internationales Symposium über Alterung von Kunststoffen und 8. Deutsche Kunststoff-Tagung. Die Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) veranstaltet während der Ausstellung «Kunststoffe 59» in Düsseldorf am 19. Oktober 1959 ein Internationales Symposium über Alterung von Kunststoffen und am 20. und 21. Oktober 1959 eine 8. Deutsche Kunststoff-Tagung. Anfragen sind zu richten an die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie, Frankfurt am Main, Karlstraße 21.

Internationales Symposium über Makromoleküle. In Wiesbaden findet vom 12. bis 16. Oktober 1959 ein Internationales Symposium über Makromoleküle statt. Die Themen des Symposiums lauten: I. Physik makromolekularer Stoffe. II. Makromolekulare Stoffe in Lösung. III. Elementarvorgänge und Kinetik der Polyreaktionen. IV. Chemie organischer und anorganischer makromolekularer Stoffe. V. Makromolekulare Naturstoffe und Modelle. Die Adresse lautet: Internationales

Symposium über Makromoleküle, Dr. W. MAUSS, Vorsitzender des Organisationskomitees, Kalle & Co., Rheingaustraße 25, Wiesbaden-Biebrich.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

De Traz Clément Dr., 42, rue de l'Athénée, Genève
Gerber Herbert Dr., Friedbergstraße 1, Wädenswil

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

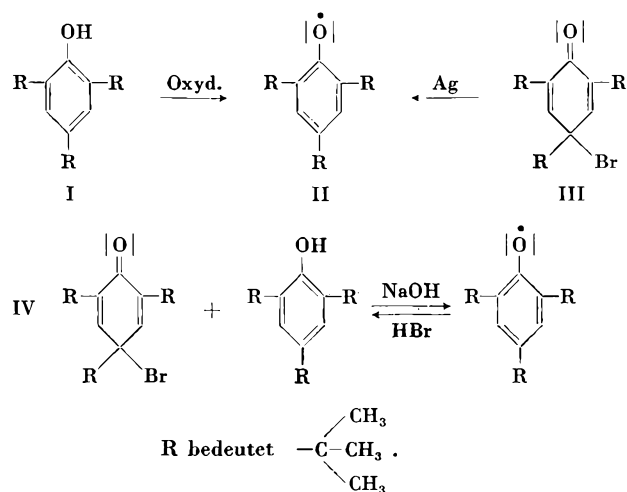
Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 8. Januar 1959

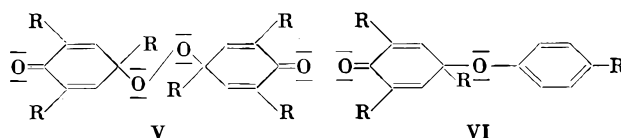
EUGEN MÜLLER (Chemisches Institut der Universität Tübingen), *Über Sauerstoffradikale (Aroxyle)*

Will man zu Sauerstoffradikalen gelangen, so ist die Wahl des zu oxydierenden Phenols sehr wichtig. Seine *ortho*- und *para*-Stellungen müssen nämlich alle mit raumerfüllenden Gruppen blockiert sein, die – wenigstens am Anfang der Arbeit zur Vermeidung von Komplikationen – ohne wesentliche mesomere oder induktive Effekte sein sollten. Hierzu bietet sich vor allem die tertiär-Butylgruppe an.

Durch Oxydation mittels roten Blutlaugensalzes ($K_3Fe(CN)_6$) kann man ein Phenol (z. B. I) in ein Aroxyl (II) überführen. Dieses ist in Lösung blau, paramagnetisch und kristallisierbar. Dieselbe Verbindung bildet sich aber auch bei der Reduktion der chinoliden Bromverbindung (III) mit Silberpulver oder durch Reaktion (IV) von gleichen Mengen I und III

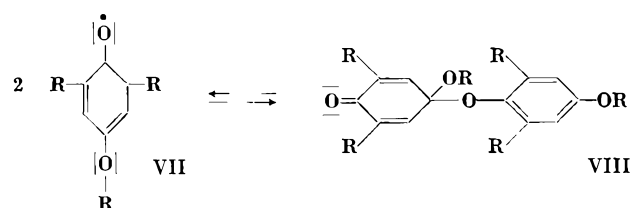


Aroxyle lassen sich durch Oxydation in Peroxyde (V) überführen, deren Struktur durch IR-Spektrographie gesichert ist. Diese Peroxyde erwiesen sich als brauchbar zu Polymerisationsstartern, wohingegen die Aroxyle Polymerisationsinhibitoren sind.

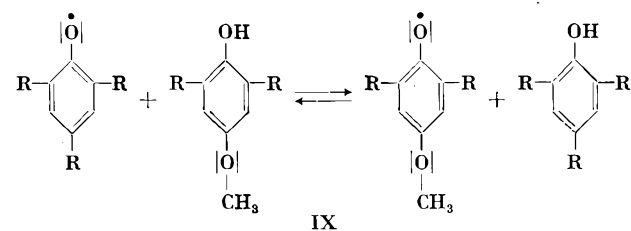


Aroxyle reagieren mit sterisch ungehinderten Phenolen unter Bildung von Chinoläthern (VI), die sich auch bei der Reaktion von Phenolat mit der chinoliden Bromverbindung (III) bilden. Bei dieser Reaktion werden 2 Mole Aroxyl von 1 Mol Phenol unter Entfärbung so rasch verbraucht, daß die Reaktion wie eine Titration verläuft. Diese farblosen Verbindungen zeigen die verschiedensten Stabilitätsgrade. Manche zerfallen beim Erwärmen oder auch zum Teil bei Druckeinwirkung, wobei die Farbe des stabilen Ausgangsroxyls wieder auftritt.

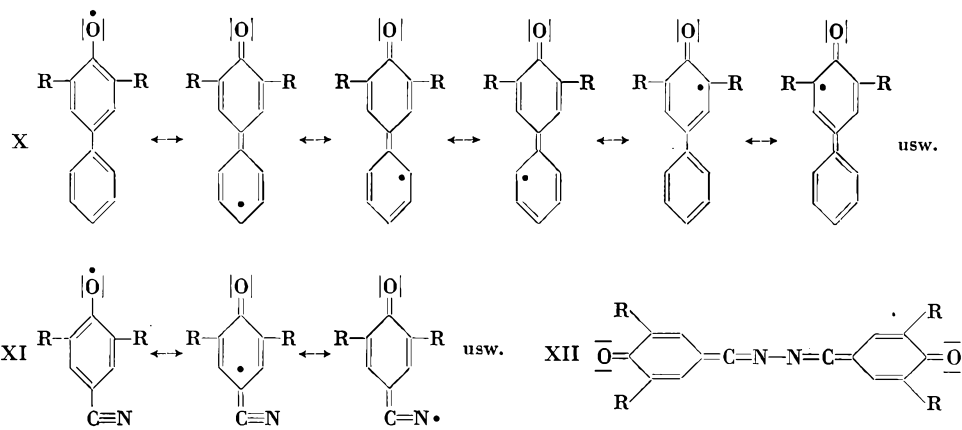
Das purpurviolette Aroxyl (VII) ist vor allem bemerkenswert, weil es in festem lösungsmittelfreiem Zustande (VIII) farblos und diamagnetisch und in benzolischer Lösung purpurviolett, paramagnetisch und praktisch vollkommen im monomeren Radikalzustand ist.



Ein rotes Aroxyl läßt sich durch Umsetzung des blauen Aroxyls (II) mit dem Phenol (IX) darstellen. Auch ein schwarzvioletes (X) und ein grünes Aroxyl (XI) werden besprochen.

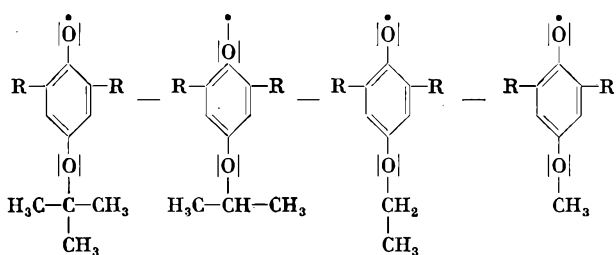


Wie bei allen diesen Radikalen müssen auch hier verschiedene Grenzformen der Mesomerie festgehalten werden. Es zeigt sich dies vor allem bei der EPR-Spektrographie.



Beim grünen Aroxyl tritt in festem Zustand wie bei VII Dimerisierung ein, indes in Lösung unter anderem XII auch als ein N-Radikal verwirklicht ist. Hier liegt ein mesomeres O-C-N-Radikal vor. An der Realisierung eines S-Radikals wird zurzeit noch gearbeitet.

Neben der allgemeinbekanntesten IR-Spektrographie wird in Tübingen jetzt auch das sogenannte EPR-Spektrum berücksichtigt. Herrührend von seinem Eigenspin besitzt jedes Elektron ein magnetisches Moment. Bei Einzelelektronen, wie sie bei Radikalen auftreten, ist das magnetische Moment nach außen nicht kompensiert und kann in Beziehung zu anderen Magnetfeldern treten. In ein sehr starkes äußeres Magnetfeld gebracht, kann nun ein solches Elektron vom Zustand $-\frac{1}{2}$ auf das Niveau $+\frac{1}{2}$ springen (oder umgekehrt), und wenn jetzt die eingestrahlte Energie $h\nu$ der hierzu benötigten Energie genau entspricht, so tritt Absorption auf. Durch Wechselwirkung mit den magnetischen Momenten benachbarter Atomkerne wie z. B. der H-Atom-Kerne werden die Absorptionsbanden mehr oder weniger stark aufgespalten. Dank dieser Eigenschaften können nun z. B. die verschiedenen Homologen (XIII) des purpurviolettten Aroxyls als voneinander verschieden charakterisiert werden, indem von links nach rechts die Aufspaltung zunimmt, wobei besondere Formeln der Mesomerie, hyperkonjugierte Grenzformeln, sich experimentell nachweisen lassen. Die Frage, wie weit die Aroxyle als echte Sauerstoffradikale vorliegen, wird durch Synthese geeignet markierter Verbindungen zurzeit bearbeitet.



XIII

E. Müller und C. Senn

Die Abteilung für Chemie der ETH im Studienjahr 1957/58

Aus dem Jahresbericht der ETH

Außer den Änderungen im Lehrkörper, über die an dieser Stelle fortlaufend berichtet worden ist, enthält der Jahresbericht 1957/58 der ETH zahlreiche auch die Abteilung für Chemie berührende Zahlen und Angaben. An der erheblichen Zunahme der Neueintritte in die ETH partizipiert die chemische Abteilung mit 117 (im Vorjahr 96) Studierenden. Die Abtei-

lung zählte, ohne Berücksichtigung der als Fachhörer eingeschriebenen Doktoranden, total 386 (350) Studierende, davon 117 (87) Ausländer, deren Anteil bei den Chemikern bedeutend höher ist als an den übrigen Abteilungen der ETH. Sie stammen vorwiegend aus Ungarn, Frankreich, Luxemburg, Norwegen und Deutschland.

Das Diplom als Ingenieur-Chemiker konnte auf Grund der abgelegten Prüfungen an 57 (44) Bewerber erteilt werden, womit der Tiefpunkt in der Zahl der Absolventen überwunden sein dürfte. Dagegen blieb die Zahl der Promotionen zum Doktor der technischen Wissenschaften an der chemischen Abteilung mit 50 (48) nahezu unverändert. Weitere Dissertationen auf dem Gebiete der Chemie sind an der Abteilung für Naturwissenschaften und im agrilkulturchemischen Laboratorium ausgeführt worden.

Preise mit der silbernen Medaille der ETH erhielten die dipl. Ingenieur-Chemiker BRUNO BÖHLEN für seine vorzügliche Promotionsarbeit *Beitrag zu den allgemeinen und verfahrenstechnischen Grundlagen der Adsorption*, RALPH SAEMANN für die Lösung der Preisaufgabe der Abteilung für Chemie *Es ist der Einfluß verschiedener Strömungs- und Konstruktionsvariablen auf den Filtrationsvorgang zu untersuchen* und KURT SCHAFFNER für seine vorzügliche Promotionsarbeit *Über squalenoide Terpene, Onocerin und Hydroxy-Hopanon*.

Nebst den verschiedenen Stipendienfonds für die Studierenden und Doktoranden der ganzen Hochschule besteht für die Doktoranden auf dem Gebiet der Chemie der *Georg-Lunge-Fonds*, aus dem an die Kosten von Promotionsarbeiten Stipendien mit gleichzeitigem Erlaß der Gebühren und Honorare gewährt werden. Davon machten im Berichtsjahr 64 (66) Doktoranden Gebrauch, und zwar mit einem Gesamtbetrag von Fr. 16200 (Fr. 17300). Zur Äufnung des Georg-Lunge-Fonds haben fünf Firmen der *Basler chemischen Industrie* als Schenkung den Betrag von Fr. 61000 überwiesen. Eine weitere Schenkung der *Monsanto Research S.A.* in Zürich im Betrag von Fr. 10000 diente der Ausrichtung von Ausbildungsstipendien an Ingenieur-Chemiker schweizerischer Nationalität.

Der *Normalstudienplan* der chemischen Abteilung blieb ohne Änderungen. In das *Diplomprüfungsregulativ* wurden mit höherer Mathematik, Biochemie und Elektrotechnik drei weitere Wahlfächer aufgenommen. Im Chemiegebäude wurden wiederum einige ältere Laboratorien renoviert. Ferner konnte noch im Berichtsjahr mit der Aufstockung des Altbaues begonnen werden, wofür die Bundesversammlung am 3. Juni 1958 einen Kredit von 4,9 Millionen Franken bewilligt hatte.

Der *Studenten- und Dozentenaustausch* mit dem Ausland bewegte sich im üblichen Rahmen. Aus England kam der Professor für physikalische Chemie, R. M. BARRER, als Austauschdozent an die ETH. Im Internationalen Studentenaustausch für *Ferienpraxis 1958* wurden 28 (30) Stellen für schweizerische Chemiestudierende im Ausland vermittelt, während 23 (16) Ausländer in der Schweiz Aufnahme fanden. A. Bieler

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionii

MEDICUS-POETHKE, *Kurze Anleitung zur Maßanalyse*. 15., verbesserte Auflage. Herausgegeben von W. POETHKE. XII + 400 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden/Leipzig 1958. Gebunden DM 11.-. – Das bekannte Buch von L. MEDICUS, das seit 1941 von W. POETHKE herausgegeben wird und den zweiten Band aus der Reihe «Einleitung in die Chemische Analyse» bildet, liegt heute als 15., verbesserte und erweiterte Auflage vor. Die «kurze» Anleitung ist nach und nach zu einem 400 Seiten starken Buche angewachsen. Dieses enthält die umfassende Darlegung der maßanalytischen Verfahren in leicht verständlicher und in allen Einzelheiten durchgearbeiteter Form, dazwischen an Theorie eingestreut die für das Verständnis der Maßanalyse erforderlichen physikalisch-chemischen Grundlagen. Im allgemeinen wird auf die Verfahren des *Deutschen Arzneibuches* Bezug genommen. Die apparativen Anforderungen liegen in einem allgemein zugänglichen und erschwinglichen Rahmen. Für schwer erhältliche Reagenzien oder Ursubstanzsubstanzen werden Herstellungs- oder Reinigungsvorschriften angegeben. Unter den neuen Verfahren seien besonders hervorgehoben die Titration in nichtwässrigen Lösungsmitteln, die Wasserbestimmung nach KARL FISCHER, die Titanometrie und die Komplexometrie. – Das Buch ist nicht nur den Studierenden sehr zu empfehlen, auch in der Praxis nimmt man gerne und immer wieder den «Medicus-Poethke» zur Hand.

Gertrud Bußmann

PREGL-ROTH, *Quantitative organische Mikroanalyse*. 7., erweiterte Auflage. Herausgegeben von H. ROTH. IV + 361 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1958. Gebunden Fr. 49.10. – Die umgearbeitete und stark erweiterte siebente Auflage des bekannten Standardwerkes soll Lehrbuch sein, aber auch Handbuch. Aus didaktischen Gründen sind die klassischen PREGLSchen Methoden überall vorangestellt, anschließend werden weitere Verfahren genau beschrieben und viele andere unter Literaturangabe erwähnt. Unter den neuen Methoden beanspruchen allgemeines Interesse besonders die Sauerstoffbestimmung nach UNTERZAUCHER, die Methoden von KAINZ, KIRSTEN und SCHÖNIGER zur Bestimmung von Halogen und Schwefel, und im Abschnitt Atomgruppen die Kapitel betreffend Hydroxyl-, Carbonyl- und Peroxydgruppen. Im Anhang findet man neu die Gasreduktionstabelle zur Stickstoffbestimmung nach DUMAS. Erfreulicherweise gibt es jetzt auch ein Autorenregister, und das früher sehr lakonische Sachregister ist etwas erweitert worden. – Noch ein paar Wünsche für spätere Auflagen. In den Schweizer Laboratorien ist es längst üblich, das Verbrennungsrohr des Mikro-Dumas durch einen Schliff an das Azotometer anzuschließen; auf Seite 100 des «Pregl-Roth» wird noch mit Schnabel und Gummiverbindung gearbeitet, und dies ist eine lästige Fehlerquelle. Es wäre zu begrüßen, wenn beim Kjeldahl auf das Verhalten von Ringstickstoff eingegangen würde. Der Sitz der bei uns bestgeschätzten Firma Hösli (S. 73) ist nicht Zürich, sondern Bischofszell. Ein kleiner Schönheitsfehler: Der Plural des technischen «Hahns» heißt «Hahnen», nicht «Hähne». – Der Verlag hat den Band vorzüglich ausgestattet, und es hieße Wasser in den Rhein tragen, wollte man das allgemein beliebte Werk noch besonders empfehlen.

Gertrud Bußmann

Reaktionsmechanismen, erste Folge. Von V. FRANZEN. VIII + 159 Seiten. Verlag Dr. Alfred Hüthig, Heidelberg/Frankfurt am Main 1958. Gebunden DM 18.-. – In den letzten Jahren hat V. FRANZEN, Dozent an der Universität Heidelberg, in der *Chemiker-Zeitung* eine Reihe von beachtenswerten zusammenfassenden Referaten über Mechanismen von organischen Reaktionen veröffentlicht. Sie liegen nun, ergänzt durch allgemeine Kapitel, in Buchform vor. Insgesamt werden etwa 25 Reaktionen besprochen: Mehrere Redoxreaktionen mit Hydridionenwanderung, einige Umlagerungsreaktionen, Reaktionen der Carbonylgruppe und andere. Nach dem Vorwort soll das Buch «einen Überblick über Reaktionsmechanismen vermitteln und zugleich dem Studenten eine Arbeitsrichtung der modernen organischen Chemie nahebringen». Die Verlagsankündigung bezeichnet das Buch als Einführung in die theoretische Denk- und Arbeitsweise. So willkommen FRANZENS Referate in einer Zeitschrift von der Art der *Chemiker-Zeitung* sind, so ist es für ein Buch zu bezweifeln, ob diese Darstellungsweise der lehrbuchartigen überlegen ist. Die allgemeinen Zusammenhänge kommen zu kurz. Das Buch verleitet den mit den Grundlagen nicht vertrauten Leser, das Kapitel, welches dem ihn interessierenden Mechanismus gewidmet ist, losgelöst von großen Zusammenhängen zu lesen. Einige Einzelheiten seien hier noch er-

wähnt: Friedel-Crafts-Reaktionen werden als nukleophile Substitutionen bezeichnet (S. 121, 126); obschon dies prinzipiell nicht falsch ist, wirkt es auf den ungeübten Leser verwirrend, da er diese Reaktion sonst unter den elektrophilen Substitutionen eingeteilt findet. An mehreren Stellen (S. 54, 64, 71, 72) findet man fünfwertigen Stickstoff. Den Literaturzitate wurde nicht immer die nötige Sorgfalt zuteil: Die Auswahl beim Einleitungskapitel läßt klassische Arbeiten vermissen (Isotopeneffekt, Säure-Basen-Katalyse); Initialen von Autorennamen werden z. T. willkürlich weggelassen (z. B. S. 114 nebeneinander C. SWAIN und C. G. SWAIN, L. HAMMETT auf S. 73, P. HAMMETT auf S. 95). Das Buch läßt erneut erkennen, wie schwer es heute ist, die theoretisch-organische Chemie darzustellen; dem Fachmann wird es Anregungen geben können, da es von der üblichen Darstellungsweise abweicht.

H. Zollinger

Chemistry of the Steroids. Von C. W. SHOPPEE. VIII + 314 Seiten. Butterworth Scientific Publications, London 1958. Gebunden 50s. – Kurz nach dem Erscheinen des ausgezeichneten Büchleins von W. KLYNE, *The Chemistry of the Steroids* (vgl. die Besprechung in *Chimia* 12 [1958] 126) legt uns SHOPPEE eine weitere, jedoch bedeutend umfangreichere Monographie über das Gebiet der Steroide vor. Obwohl KLYNES Buch eher als Einführung gedacht ist und dasjenige von SHOPPEE sich an den Spezialisten wendet, drängt sich ein Vergleich der beiden Werke auf. SHOPPEE hat sich praktisch auf eine eher konventionelle Beschreibung der einzelnen Stoffgruppen beschränkt, während KLYNE der Behandlung der grundlegenden Zusammenhänge, der allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften und der experimentellen Methodik, unseres Erachtens mit Recht, sehr viel Raum gegeben hat. Eine ähnliche Übersicht wäre auch in SHOPPEES Buch dem Leser willkommen gewesen. Ebenso hätte das allerdings dornenvolle Kapitel der Nomenklatur etwas mehr Beachtung verdient. SHOPPEE behandelt die einzelnen Stoffgruppen in fünf Kapiteln. Das erste umfaßt die Sterine, Gallensäuren und verwandte Stoffe. Es folgen die Sexualhormone, die Hormone der Nebennierenrinde, die herzwirksamen Glykoside und Aglykone und schließlich die Saponine und Sapogenine. Die Behandlung des Stoffes ist umfassend, der Text klar geschrieben und mit zahlreichen Literaturzitate versehen. Leider werden die Sterin-Alkaloide nicht berücksichtigt, obwohl die letzten Jahre auch auf diesem Gebiet viele interessante Resultate brachten. Ob die sogenannten Trimethylsterioide, wie Lanosterin usw., in einem Buch über Steroide Aufnahme finden sollen, ist schwieriger zu entscheiden. Wir glauben auch, daß der Autor das Problem der Biosynthese der Steroide, das nur auf einer einzigen Seite gestreift wird, zu stiefmütterlich behandelt hat. Der Index beschränkt sich leider nur auf Stoffe. Nach Autoren benannte Reaktionen sind nicht enthalten. Möchte man sich z. B. über die Anwendung der FAVORSKY-Reaktion, mit der sich SHOPPEE selbst eingehend befaßt hat, informieren, so gelingt das nur mit Mühe. Das Register enthält keinen diesbezüglichen Hinweis. Ein Autorenregister wäre ebenfalls von Nutzen gewesen. Trotz dieser Mängel, die zum Teil formaler Natur sind, dürfte sich das vorliegende Werk als nützliches Hilfsmittel erweisen.

Ch. Tamm

Effets biologiques des radiations. Aspects biochimiques. Protoplasma-logia, Handbuch der Protoplasmaforschung. Herausgegeben von L. V. HEILBRUNN und F. WEBER. Band X, Beitrag 3, von M. ERRERA. IV + 241 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1957. Geheftet: Fr. 72.70. – Band 10 dieses Handbuches ist der Pathologie des Protoplasmas gewidmet. Abgesehen von den Phänomenen der Degeneration, des Alterns und der malignen Entartung soll darin die Wirkung ionisierender Strahlen zur Darstellung kommen. Als einer der ersten Beiträge dieser Reihe ist nun derjenige von M. ERRERA (Brüssel) erschienen, betitelt: «Effects biologiques des radiations, aspects biochimiques.» Unter Berücksichtigung des bis etwa Ende 1955 erschienenen Schrifttums hat sich der Autor bemüht, einen Überblick über dieses aktuelle Gebiet der biologischen Forschung zu geben; ein zweifellos erwünschtes, aber auch schwieriges und nicht durchwegs dankbares Unterfangen! Trotz der großen Fülle von Einzelbeobachtungen (etwa 1100 Zitate!) ist es dem Autor durch Anwendung einer differenzierten Disposition gelungen, die Übersicht – wenigstens in thematischer Hinsicht – zu wahren. Im ersten Kapitel wird die Strahlenwirkung auf einzelne Zellbestandteile (in isoliertem Zustand und *in situ*) besprochen und anschließend die Beeinflussung verschiedener komplexer Stoffwechsellösungen, wie Glykolyse, Atmung und Phosphorylierung, diskutiert. Das zweite Kapitel gilt

dem Stoffwechsel der Kohlehydrate, Fette und Eiweiße, während das umfangreiche dritte Kapitel der Struktur und dem Stoffwechsel der Nukleinsäuren, dem Arbeitsgebiet des Autors, gewidmet ist. Kapitel 4 behandelt die morphologisch faßbaren Strahlenswirkungen, besonders diejenigen auf das Kernmaterial (Chromosomen, Mitose). Im letzten Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die Beeinflussungsmöglichkeiten gegeben, eine Frage, welche das praktisch bedeutsame Problem des Strahlenschutzes und die Behandlung des Strahlenschadens in sich schließt: Neben der Bedeutung von H_2O und O_2 für die Strahlenempfindlichkeit eines Systems wird nur (allzu) kurz auf zwei Beobachtungen eingegangen, welche am ehesten noch die Verwirklichung eines brauchbaren chemischen Strahlenschutzes erhoffen lassen: einerseits der vorbeugende Schutzeffekt gewisser Thiolverbindungen (z. B. Cysteamin, Isothiuronium), andererseits die starke Reduktion der Strahlenempfindlichkeit, welche sich durch Katalase bei verschiedenen Mikroorganismen erzielen läßt. – Zusammenfassend läßt sich sagen, daß dieses Werk dank seiner reichlichen Dokumentation dem Leser viele wertvolle Hinweise zu geben vermag, besonders, weil die Literatur auf dem Gebiet der Strahlenforschung in den letzten paar Jahren ein kaum mehr überblickbares Ausmaß angenommen hat. Im übrigen spiegelt der Inhalt dieses Handbuchbeitrages die heute auf dem Gebiet der Strahlenkunde herrschende Situation wider: Einer großen Zahl einzelner, sich öfters widersprechender Befunde stehen relativ wenig gesicherte Zusammenhänge gegenüber (vgl. die Tabellen auf Seiten 8 bis 18!). Diese Situation läßt sich wohl mit derjenigen vergleichen, wie sie auf dem Gebiet des Intermediärstoffwechsels um die Jahrhundertwende bestanden hat. Die vom Autor mit großem Fleiß zusammengestellte und wohlgegliederte Übersicht über die strahlenbiologischen Arbeiten von gestern ist dazu angetan, dem Forscher bei der Überwindung dieses nicht sehr befriedigenden Zustandes behilflich zu sein.

H. Aebi

Epoxydverbindungen und Epoxydharze. Chemische Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen. Von A. P. PAQUIN. XX + 833 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 88.–. – Das Gebiet der Epoxydharze und Epoxydverbindungen befindet sich seit einigen Jahren in stark aufsteigender Entwicklung. Aus diesem Grunde ist eine Zusammenstellung, wie sie in vorliegender Monographie vorgenommen wurde, sehr erwünscht. – Das Werk behandelt auf 833 Seiten die Chemie und Technik der Epoxyde und ihrer Umwandlungsprodukte. Im einzelnen ist eine Unterteilung des Stoffes in: 1. halogenfreie Alkylenoxyde, 2. halogenhaltige Alkylenoxyde, 3. Epoxydverbindungen, 4. Polyphenole, 5. Epoxydharze, 6. Härtung und Härtemittel, 7. Verwendungen der Epoxydharzvorprodukte, 8. Prüfung, 9. Analyse, 10. Stellung der Epoxydharze in der Kunststoffindustrie, 11. Epoxydharzherstellern und Handelsmarken, vorgenommen worden. Ein Patent-, Namen- und Sachverzeichnis beschließt das Werk. – Obwohl bei den Umsetzungen von Äthylenoxyd die hauptsächlichsten Reaktionen angeführt sind, fehlt darunter die Umsetzung von Äthylenoxyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, die zur Herstellung des Phenyläthylalkohols technische Bedeutung hat. – Im übrigen stellt das Werk eine sehr fleißige und erschöpfende Darstellung der Epoxydverbindungen dar, die das bisher bekannte Material übersichtlich zusammenfaßt. Sowohl dem auf diesem Gebiet arbeitenden wissenschaftlichen Chemiker wie dem Praktiker bietet es sehr viele Anregungen und erspart zeitraubende Literaturstudien. Zweifellos ist das Werk allen Fachleuten auf dem Epoxydharzgebiet sehr willkommen.

H. Hopff

Radioaktive Isotope in der Biochemie (Einzeldarstellungen aus dem Gesamtgebiet der Biochemie, Band III). Von E. BRÖDA. VIII + 326 Seiten. Verlag Deuticke, Wien 1958. Gebunden Fr. 49.–. – Die Isotopenmethode gehört heute zu den gebräuchlichsten biochemischen Werkzeugen – in einem Band des *Journal of Biological Chemistry* von 1956 benutzten 39% aller Artikel radioaktive Isotope (dazu kamen noch 7% mit stabilen Isotopen). Der Verfasser des vorliegenden Buches beschränkt sich auf radioaktive Isotope und wendet sich an Chemiker und Biochemiker, die sich ein Bild von der Anwendung der Methode zu machen wünschen. Das erste Drittel handelt von den Grundlagen: Radiochemie, Radiosynthese, Isotopeneffekte, Strahlenchemie, Strahlenschutz, Radioaktivitätsmessung und Analysemethoden. Der Autor findet ausgezeichnete Formulierungen, die das Wesentliche der verschiedenen Aspekte in knapper Weise völlig klar machen. Mit Recht verliert er sich nicht in experimentelle Details – diese können in einem kurzen Buch doch nicht in brauchbarer Weise mitbehandelt werden. Der Hauptteil des Buches schildert die Anwendung von Radioisotopen in der Biochemie, nach biochemischen Gesichtspunkten geordnet: Aufnahme und Ausscheidung von Ele-

menten, Phosphorylierung und Assimilation, Stoffwechsel der Kohlehydrate, der Fette, der Proteine, der Nukleinsäuren sowie einzelner wichtiger Sondergruppen (Cholesterin, Lignin u. a.). Die Literatur ist bis 1957 berücksichtigt, die Zahl der Literaturzitate ist gewaltig, die Darstellung bleibt jedoch erfreulich übersichtlich und der Stil flüssig und leserlich. Das Buch kann als anregende Lektüre dem Nichtspezialisten durchaus empfohlen werden und wird dem Fachmann durch die Fülle der Literatur wertvoll sein. H. Dahn

Gas Chromatography. A Symposium Held Under the Auspices of the Analysis Instrumentation Division of the Instrument Society of America, August 1957. Herausgegeben von V. J. COATES, H. J. NOBELS und I. S. FACERSON. XII + 323 Seiten. Academic Press Inc., New York 1958. \$ 10.00. – Das junge Gebiet der Gaschromatographie weist bereits eine Reihe von Monographien, mehrere Symposienberichte und zusammenfassende Fortschrittsartikel auf (vgl. die Bibliographie bis und mit 1957 am Ende dieses Buches). In diesem Symposiumbericht sind 27 Arbeiten, zum Teil mit Diskussionsbemerkungen, ausführlich wiedergegeben. Darunter sticht ein Referat von A. J. P. MARTIN hervor: Past, Present and Future of Gas Chromatography, das eine brillante – natürlich optimistische – Würdigung von Methodik, Anwendungsbereich und Weiterentwicklung enthält. Die übrigen Berichte lassen sich unter die folgenden Stichworte ordnen: 1. Theorie: Eine besonders bemerkenswerte Arbeit von M. J. E. GOLAY handelt über «leere» Kolonnen, d. h. Kapillaren, die einen dünnen Belag der Austauschphase, z. B. Polyäthylen-Glykol, enthalten. Diese weisen bei gleicher Trennzeit eine viel höhere Bodenzahl auf als gepackte Kolonnen oder lassen etwa zehnmals kürzere Trennzeiten bei gleicher Bodenzahl zu. 2. Methodik: Die Entwicklung von Austauschphasen für schwerflüchtiges Trenngut bei hoher Temperatur wird von C. PHILLIPS und anderen behandelt. Stearate und Oleate von Zn, Cu, Ni zeigen besondere Temperaturbeständigkeit und Wirksamkeit. 3. Instrumentation: Detektoren: Unter Weiterentwicklungen bekannter Systeme fällt eine noch bei 600°C verwendbare Wärmeleitfähigkeitszelle auf, die zwei Zündkerzen für kleine Modellflugzeug-Dieselmotoren verwendet (H. R. FELTON). Trennsysteme: Trennkolonnen und Instrumente für hohe Temperaturen, Automatische Analyse von Vielkomponentengemischen, Präparative Trennapparate u. a. m. 4. Anwendung: Unter vielen sei auf eine Arbeit hingewiesen, bei der nach der Kolonne die getrennten Kohlenwasserstoffe über Kupferoxyd verbrannt werden, wodurch eine «Gas-Verstärkung» durch Erhöhung der Zahl der Molekeln pro Elutionsmaximum eintritt (S. D. NÖREM). Das Buch enthält eine Fülle interessanter Informationen und gibt eine gute Übersicht des gegenwärtigen Standes und der Entwicklungstendenzen dieser Analysen- und Trennmethode. E. Schumacher

Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher. Von E. BLASIUS. «Die chemische Analyse», Band 46. XX + 369 Seiten; Verlag Enke, Stuttgart 1958. Gebunden DM 99.–. – Diese Monographie von E. BLASIUS ist die erste zusammenfassende Darstellung verschiedener chromatographischer Verfahren der anorganischen Analytik in deutscher Sprache. Dem Charakter der von G. JANDER herausgegebenen Reihe «Die chemische Analyse» entspricht die Setzung des Hauptakzentes auf die Anwendungen der Methoden, zum Teil in Form ins einzelne gehender Anleitungen zu speziellen Trennungen. Sehr reichhaltiges Material ist dabei vor allem über Ionenaustausch-, Adsorptions-, Papier- und Elektrophoretographie mit ausführlichen Literaturangaben zusammengestellt worden, wodurch das Buch ein viel gebrauchtes, nützliches Nachschlagewerk zu werden verspricht. Diese Funktion wird durch einige Übersichtstabellen und ein originell angelegtes Sachregister noch besonders betont. Die Literatur ist bis Ende 1956 systematisch verarbeitet, teilweise bis Mitte 1957. Das drucktechnisch einwandfreie Buch ist mit 139 klaren Figuren ausgestattet. Die theoretischen Kapitel sind elementar gehalten und daher weder besonders korrekt noch konzis. Durch eine sehr weitgehende Unterteilung in kleine Abschnitte wird ihre Lesbarkeit eher beeinträchtigt. Bei einer zukünftigen Überarbeitung würde man die angestrebte Vollständigkeit einer kritischen Darstellung gerne opfern. E. Schumacher

International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics. Proceedings of the Eighth Meeting, Madrid 1956. XII + 497 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 95 s. – Im Comité international de Thermodynamique et de Cinétique électrochimiques (C.I.T.C.E.) sind die meisten bedeutenden Forscher Europas auf dem Gebiete der Elektrochemie und eine namhafte Anzahl aus Übersee zusammengeschlossen, so daß dessen alljährlich stattfindende Tagungen einen recht umfassenden Überblick über aktuelle Ergebnisse und Probleme der Elektrochemie zu geben

vermögen. Es ist daher sehr erfreulich, daß das C.I.T.C.E. einen Verlag gefunden hat, der die anlässlich der Tagungen gehaltenen Vorträge mit Einschluß der nachfolgenden Diskussionen herausgibt. Zu bedauern ist, daß sich, woran allerdings Herausgeber und Verlag wohl nur zum kleineren Teile schuld sein dürften, die Publikation so stark vergrößert. So betrifft der vorliegende Band die 8. Tagung, Madrid 1956. – Auf einzelne der über vierzig Beiträge einzugehen, ist an dieser Stelle nicht möglich. Es sei nur erwähnt, daß sie sich wie folgt gruppieren: Grundlagen und Definitionen; Experimentelle Methoden; Potential-pH-Diagramme; Korrosion und Korrosionsschutz; Batterien und Akkumulatoren; Elektrochemische Kinetik; Halbleiter; Verschiedenes. So wird der vorliegende Band, der übrigens auch durch seine ansprechende Ausstattung erfreut, zu einer Fundgrube für jeden an elektrochemischen Fragen Interessierten.

K. Huber

Leitfaden für Radioaktivität und Strahlenschutz. Von N. G. GUSSEW. 138 Seiten. VEB Verlag Technik, Berlin 1957. Gebunden DM 14.–. – Die sich in bescheidenem Kleide präsentierende deutsche Übersetzung des russischen Originals ist ihrem Inhalt nach sehr wesentlich mehr als ein «Leitfaden». Das kleine Buch enthält in 59 Tabellen einen außergewöhnlichen Reichtum von Zahlenmaterial der reinen und angewandten Radioaktivität, der Strahlenschwächung und der Grundlagen für den praktischen Strahlenschutz. Das Büchlein ist damit für die in diesen Gebieten aktiv Arbeitenden ein sehr wertvolles und leicht verwendbares Nachschlagewerk, das über die meisten in der täglichen Arbeit immer wieder auftretenden Fragen Auskunft erteilt. Man muß dem Autor für die große Arbeit der Berechnung und Redigierung der Tabellen, aber auch den Übersetzern für ihre Sorgfalt dankbar sein. Einige der aufgeführten Zahlenwerte sind heute schon etwas überholt, was aber die Brauchbarkeit des Buches kaum wesentlich einschränkt.

W. Minder

Process Dynamics. Dynamic Behavior of the Production Process. Von D. P. CAMPBELL. XIX + 316 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden \$ 10.50. – Die amerikanische Literatur bringt laufend neue Werke hervor, welche die chemische Verfahrenstechnik von verschiedenen Standpunkten aus betrachten. Das vorliegende Werk des inzwischen verstorbenen Verfassers geht von der Dynamik der chemischen Prozesse aus und sucht die Wirkung verschiedener Faktoren in mathematische Form zu bringen und ihren Einfluß auf die Prozeßkontrolle zu zeigen. Das Hauptgewicht des Buches liegt überhaupt auf dem Gebiet der automatischen Prozeßkontrolle, deren Prinzipien in einfachen und übersichtlichen Blockdiagrammen und Fließbildern dargestellt sind. Die Hauptkapitel handeln von der Kinematik der Materialien, seien es feste, flüssige oder gasförmige Stoffe, ihrer Fortbewegung und Formgebung sowie von der Dynamik der thermischen und chemischen Prozesse. Die mathematischen Ableitungen stellen an den Leser keine zu hohen Anforderungen, und die Anwendungen der Fourier- und Laplace-Transformationen werden nur in einem kurzen Anhang behandelt.

A. Bieler

Die Keramik. Physikalische und chemische Grundlagen. Von H. SALMANG. 4., verbesserte Auflage. VIII + 351 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 29.40. – Die neue Auflage des Werkes hat gegenüber den früheren insofern eine Umgestaltung erfahren, als ein Teil der technologischen Ausführungen und der Untersuchungsmethoden weggelassen worden ist und dafür die physikalischen und chemischen Grundlagen, besonders die Resultate der neuern Forschung, mehr Berücksichtigung finden. Es ist damit eine moderne Darstellung der Physik und Chemie der Keramik entstanden. Eine besonders eingehende Behandlung erfahren die Eigenschaften der Tonminerale hinsichtlich ihrer Struktur und der Beziehungen zwischen Ton und Wasser. Von den keramischen Erzeugnissen werden die herkömmlichen, wie Ziegel und Steinzeug, nur kurz gestreift, während das Hauptgewicht nun auf den für den Chemiker besonders interessanten feuerfesten Stoffen und den elektrischen Isolierstoffen liegt. Bei den ersteren sind neben die früher fast ausschließlich das Feld beherrschenden Schamottesteine viele hochfeuerfeste Stoffe für Spezialzwecke getreten, von denen besonders die Silikasteine, die basischen feuerfesten Stoffe sowie die hochfeuerfesten Carbide, Nitride, Silicide und Oxyde beschrieben werden. Die Porzellanindustrie hat sich in neuerer Zeit immer mehr für die Herstellung von Elektroporzellan spezialisiert. Die an dieses gestellten hohen Anforderungen sind in klarer Weise zusammengefaßt wie auch jene von neueren, auf andern Grundlagen beruhenden elektrischen Isolierstoffen, so von Steatit, keramischen Dielektrika und synthetischen Ferriten. Reichliche Literaturzitate ermöglichen die Benützung der Quellen der wissenschaftlichen und technischen Forschung auf dem Gebiet der Keramik.

A. Bieler

Tabellenbuch Chemie. Von R. KALTOFEN, I. PAGELS, K. SCHUMANN und J. ZIEMANN. X + 438 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1958. Gebunden DM 17.60. – Das Tabellenwerk ist für Chemielaboranten in Ausbildung und Beruf bestimmt, dürfte aber auch für Studenten und Betriebschemiker geeignet sein. Es enthält die üblichen Tabellen der chemischen und physikalischen Daten und viele weitere nützliche Angaben. Eine ausführliche Tabelle über die Zusammensetzung der wichtigsten Mineralien geht wohl etwas über den Rahmen des Buches hinaus. In der Tabelle über die Konstanten organischer Verbindungen sind diese nach der Genfer Nomenklatur geordnet, was entsprechende Hinweise bei den Trivialnamen erfordert und die Benützbarkeit etwas erschwert. Das Format ist handlich und erlaubt eine vorteilhafte und nicht zu gedrängte Anordnung der Tabellen.

A. Bieler

Chemical Process Economics. Von J. HAPPEL. XII + 291 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1958. Gebunden \$ 8.50. – Die wirtschaftliche Betrachtungsweise chemischer Verfahren ist in Amerika besonders ausgeprägt, und so hat der Verfasser auf Grund langjähriger Erfahrung versucht, auf diesem Gebiet die Verbindung zwischen Theorie und Praxis herzustellen. Er will dem Studierenden und Chemie-Ingenieur zeigen, auf welche Weise technische Probleme unter Berücksichtigung ökonomischer Gesichtspunkte am vorteilhaftesten gelöst werden können. Im ersten Teil des Werkes werden, auf mathematischer Grundlage beruhend, die allgemeinen Prinzipien der Projektierung behandelt. Die Kapitel des zweiten und dritten Teiles geben Auskunft über spezielle technische Fragen, Kostenberechnungen und Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse in der Praxis. In einem Anhang finden sich brauchbare Faustregeln und Angaben über Chemikalienpreise und Anlagekosten. Die Zahlen entsprechen den amerikanischen Verhältnissen im Jahre 1957, dürften aber, als Vergleichsmaßstab betrachtet, auch anderswo nützlich sein.

A. Bieler

Automatic Process Control. Von D. P. ECKMAN. VIII + 368 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1958. Gebunden \$ 9.00. – Von verschiedenen Werken auf dem Gebiet der automatischen Verfahrenskontrolle unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß es für Studierende und angehende Ingenieure bestimmt ist und daher hauptsächlich die Grundprinzipien behandelt. Es vermittelt zuerst die Charakteristiken der Verfahren und der Kontrollapparate, deren Kenntnis die Anwendung der automatischen Kontrolle in Kreislaufprozessen erlaubt. Einen zweiten Hauptteil bilden die Abschnitte über die Meß- und Kontrollelemente, speziell auch für die Kontrolle der Endprodukte, und über die gesamte Instrumentierung eines Prozesses. Der Text wird durch viele sehr anschauliche Schemata und Diagramme illustriert und anhand von praktischen Beispielen verständlich gemacht. Die mathematischen Ableitungen sind in der Hauptsache auf die Schlußkapitel beschränkt. Diese Einteilung bringt den Vorteil, daß sowohl der Leser auf seine Rechnung kommt, welcher sich für praktische Messungen und Kontrollen interessiert, wie auch derjenige, der mit Hilfe der Mathematik tiefer in die Theorie der Verfahrenskontrolle eindringen will.

A. Bieler

Physikalisch-chemische Rechenaufgaben. Von Prof. Dr. E. ASMUS. 96 Seiten. Sammlung Göschen, Band 445. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1958. Broschiert DM 2.40. – Das Büchlein bringt nach einer Zusammenstellung der benötigten Formeln 54 Rechenaufgaben aus verschiedenen Gebieten der physikalischen Chemie nebst ihren Lösungen. Der Zweck, dem es dient, ist sehr anzuerkennen, und der Preis ist so niedrig, daß jedem Studierenden der Chemie die Anschaffung möglich ist.

K. Huber

Handbook of Chemical Microscopy. Vol. I. 3rd Edition. Von M. CHAMOT und C. W. MASON. 502 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York / Chapman & Hall, Ltd., London 1958. Gebunden \$ 14.00. – In den biologischen Wissenschaften hat das Mikroskop seine Nützlichkeit, ja seine Unentbehrlichkeit längst erwiesen, ebenso in der Metallographie und der Petrographie, gelingt es doch z. B. dem routinierten Mineralogen, den Mineralbestand eines Gesteins im Dünnschliff weitestgehend zu identifizieren. Im Laboratorium des Chemikers dagegen findet das Mikroskop häufig nicht den Platz, der seiner Leistungsfähigkeit gebührt, teils wohl deshalb, weil der Chemiker über viele andere Hilfsmittel verfügt, teils aber einfach auch darum, weil er in seiner Ausbildung nicht gelernt hat, den vollen Nutzen aus einer mikroskopischen Untersuchung zu ziehen. Diesem Mangel abzuwehren, ist das Anliegen des Buches von CHAMOT und MASON. Es behandelt zunächst Bau und Funktion des Mikroskopes und seiner Teile für die Untersuchung transparenter und opaker Objekte. Nach einem Kapitel über die Vorbereitung des Materials für die mikroskopische Untersuchung folgen Anweisungen zur Beobachtung der Ge-

stalt mikroskopischer Teilchen, ihrer Farbe, ihres mechanischen und thermischen Verhaltens. Spezielle Kapitel sind der Ultramikroskopie, der Photomikroskopie und Mikroprojektion gewidmet. Ein Kapitel über Elektronenmikroskopie dient dazu, Unterschiede gegenüber der Lichtmikroskopie herauszuheben. Es folgen weitere Kapitel über Untersuchungen mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes, über die mikroskopische Bestimmung von Brechungsindizes an festen und flüssigen Stoffen, über die optischen Eigenschaften von Kristallaggregaten und Einzelkristallen und über die Herstellung geeigneter Präparate für solche Untersuchungen. Drei Kapitel über die mikroskopische Teilchengrößenbestimmung, über Teilchengrößenstatistik und über die quantitative Analyse heterogener Mischungen bilden den Schluß. – Das Studium dieses Buches zeigt eindrucksvoll, wie brauchbar und vielseitig anwendbar mikroskopische Untersuchungen im chemischen Laboratorium sind. Bemerkenswert ist auch die Vollständigkeit. Daß vieles trotz dem Umfange von 500 Seiten nur knapp dargestellt wurde, ist verständlich und wird durch sehr zahlreiche Hinweise auf die Originalliteratur mehr als kompensiert. Theoretische Erörterungen werden nur so weit geführt, wie sie für den Praktiker notwendig sind. Dagegen enthält der Text eine Unzahl nützlicher Hinweise und Ratschläge für die mikroskopische Praxis. Geeignete Anleitungen zu Experimenten erleichtern dem Ungewohnten den Zugang. Die beste Empfehlung, die man dem Buch mitgeben kann, ist wohl die: Es suggeriert dem Leser, ein Mikroskop zur Hand zu nehmen und zu versuchen, was er auf seinem eigenen Arbeitsgebiet damit ausrichten kann. – Ein kleiner Fehler, der uns bei der Durchsicht aufgefallen ist: Vanadinpentoxyd (S. 217) ist doch wohl ein Schulbeispiel für eine kolloide Lösung mit fadenförmigen, nicht mit plättchenförmigen Teilchen. K. Huber

Kleine Werkstoffkunde. Von H. CHRISTEN. 288 Seiten. Verlag Huber & Co, Frauenfeld 1958. Gebunden Fr. 11.20. – Das Buch lehnt sich in Aufbau und Inhalt eng an die bedeutend umfangreichere *Materiallehre* des gleichen Verfassers an. Es behandelt auf 65 Seiten die Gewinnung von Stahl und Eisen sowie deren Weiterverarbeitung, auf weiteren 60 Seiten die Schwer-, Bunt- und Leichtmetalle und auf 47 Seiten die nichtmetallischen Bau- und Hilfsstoffe. Der letzte Teil von fast 100 Seiten ist der Besprechung besonderer Arbeitsverfahren vorbehalten. Den Kunststoffen sind nur 6 Seiten, den keramischen Werkstoffen 4 Seiten gewidmet. Die Darstellung hält sich mit vorbildlicher Konsequenz an das gesteckte Ziel, den angehenden Maschinenteknikern und Metallfacharbeitern ein Lehr- und Hilfsbuch der Materialkunde in die Hand zu geben, welches ohne mathematische und chemische Formeln, in einfacher und klarer Sprache die wichtigsten Werkstoffe und Arbeitsvorgänge der Metall- und Maschinenindustrie beschreibt. Die reichhaltige Sammlung von Daten in Form von Tabellen und Strichdiagrammen macht das kleine Werk aber auch für Konstrukteure, Betriebschemiker und Materialeinkäufer als Nachschlagewerk empfehlenswert. F. Aebi

Advances in Cancer Research, Vol. V. Herausgegeben von J. P. GREENSTEIN und A. HADDOW. IX + 463 Seiten. Academic Press Inc., New York 1958. Gebunden \$ 10.80. – In diesem 5. Band der Serie *Advances in Cancer Research* sind wiederum verschiedene aktuelle Themen aus dem großen Gebiet der Krebsforschung herausgegriffen und von namhaften Autoren bearbeitet. Trotz der Verschiedenartigkeit der gewählten Kapitel kommt es bemerkenswerterweise bei einigen Problemen (z. B. Enzympathologie, hormonale Faktoren) vor, daß sie in den einzelnen Abhandlungen von verschiedenen Aspekten aus berührt und diskutiert werden, wodurch dem Leser das Verständnis der Zusammenhänge sehr erleichtert wird. Im ersten Kapitel sind von BEGG besonders übersichtlich die funktionellen und die morphologischen Veränderungen bei Vorhandensein eines Tumors im Tierorganismus zusammengestellt. Wegen seiner Sonderstellung wurde das primäre Lebercarcinom in einem speziellen Kapitel von BERMAN bearbeitet. Die beiden nächsten Kapitel über die «Eiweißsynthese normaler und veränderter Zellen» von CAMPBELL sowie über das «Cancer Toxin» von NAKAHARA und FUKUOKA vermitteln einen Eindruck von der Fülle ungelöster biochemischer Probleme beim Tumor. Die fünfte und die letzte Arbeit befassen sich mit der Carcinogenese: PEACOCK gibt eine klare und vollständige Übersicht über «Chemisch induzierte Tumoren bei Vögeln», während E. K. und J. H. WEISBURGER auf Grund eingehender eigener Studien und des umfangreichen Schrifttums die cancerogene Wirkung des 2-Fluorenamins und verwandter Verbindungen erschöpfend darstellen. Auch die Bearbeitungen über die «Anämie beim Krebs» (PRICE und GREENFIELD) und über die «spezifischen Tumorantigene» (ZILBER) bringen zahlreiche neue experimentelle Ergebnisse, bei deren Diskussion jedoch die Schwierigkeit einer zutreffenden Deutung besonders auffällt. Überhaupt wird das Buch auch dadurch besonders

wertvoll, daß nicht nur der neueste Stand der Tatsachen lückenlos zusammengestellt ist, sondern auch immer wieder die Grenzen unseres Wissens aufgezeigt und damit dem wissenschaftlich interessierten Biochemiker, Biologen und Mediziner Anregungen gegeben werden.

F. Portwich

Résumés de Chimie, Sciences expérimentales. Von M. DENIS-PAPIN. 219 Seiten (Taschenformat). Editions Albin Michel, Paris 1958. Geheftet fr. 900.–. – Das Taschenbuch enthält die elementaren Grundlagen der Chemie und ist für Techniker der Industrie und staatlichen Laboratorien bestimmt. A. Bieler

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Wärmeaustauscher. Berechnung, Konstruktion, Betrieb, Wirtschaftlichkeit. Von R. GREGORIG. Band 4 der «Grundlagen der chemischen Technik». 500 Seiten. Sauerländer & Co., Aarau/Frankfurt 1959. Gebunden Fr. 45.–.

The Chemistry of Industrial Toxicology. 2. Auflage. Von H. B. ELKINS. XI + 452 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden \$ 11.50.

Precipitation from Homogeneous Solutions. Von L. GORDON, M. L. SALUTSKY und H. H. WILLARD. VIII + 187 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden \$ 7.50.

Organic Syntheses with Isotopes. Von A. MURRAY, III. und D. L. WILLIAMS. Band I: *Compounds of Isotopic Carbon*. X + 1146 Seiten. Band II: *Organic Compounds Labeled with Isotopes of the Halogen, Hydrogen, Nitrogen, Oxygen, Phosphorus and Sulfur*. IX + 950 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1959. Gebunden je \$ 25.00.

Semiconductor Abstracts, Vol. IV. Ausgabe 1956. Von E. PASKELL. Battelle Memorial Institute. 456 Seiten. John Wiley & Sons, New York/Chapman & Hall, London 1959. Gebunden \$ 12.00.

Beseitigung und Reinigung industrieller Abwässer. Bericht der Vortragstagung über industrielle und gewerbliche Abwässer im Rahmen der Internationalen Fachausstellung über Wasser- und Abwasserreinigung 1958 in Basel. 346 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1959. Gebunden DM 38.–.

Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie, Band II, Lieferung 1. Von H. LIEBMANN. XI + 160 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1958. Broschiert DM 20.–.

Les Procédés de Rectification dans l'Industrie Chimique. Von A. PARIS. XXVII + 551 Seiten. Dunod, Paris 1959. Gebunden fFr. 8600.

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. Dritte, völlig neu gestaltete Auflage. Von W. FOERST. 10. Band: *Kohlenwasserstoffe bis Kunstseide*. XII + 828 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1958. Gebunden DM 123.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Februar 1959, verglichen mit Februar 1958, sowie kumulativ für Januar und Februar 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

| Warengruppen | Februar 1959 | Februar 1958 | Januar und Februar (kumulativ) | |
|---|--------------|--------------|--------------------------------|---------|
| | | | 1959 | 1958 |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 46 960 | 48 422 | 100 361 | 101 294 |
| b) Chemikalien* | 17 758 | 14 050 | 35 715 | 28 441 |
| c) Farbwaren | 23 926 | 23 050 | 47 555 | 41 592 |
| d) Fette, Öle usw.** | 2 670 | 2 254 | 5 461 | 4 716 |
| Total. | 91 314 | 87 776 | 189 092 | 176 043 |

* ohne Zollpositionen 1065 b und 1084 a/b

** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128 a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, für den Monat Februar 1959, verglichen mit Februar 1958, sowie kumulativ für Januar und Februar 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

| Kategorien | Februar 1959 | Februar 1958 | Januar und Februar (kumulativ) | |
|--|-----------------------------|--------------|--------------------------------|-----------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Maschinen | 128 810 | 113 264 | 245 184 | 232 544 |
| Fahrzeuge | 5 355 | 8 821 | 10 989 | 16 351 |
| b) Uhren | 73 244 | 78 758 | 132 751 | 147 413 |
| Instrumente und Apparate | 44 114 | 39 078 | 80 378 | 75 995 |
| c) Chemische Erzeugnisse | 91 314 | 87 776 | 189 092 | 176 043 |
| d) Textilien | 83 214 | 87 710 | 157 720 | 164 446 |
| e) Erzeugnisse diverser Industrien | 125 495 | 99 038 | 223 131 | 190 041 |
| Total | 551 546 | 514 445 | 1 039 245 | 1 002 833 |

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat Februar 1959, verglichen mit Februar 1958, sowie kumulativ für Januar und Februar 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

| Warengruppen | Februar 1959 | Februar 1958 | Januar und Februar (kumulativ) | |
|---|-----------------------------|--------------|--------------------------------|--------|
| | Importwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 10 505 | 10 839 | 21 689 | 22 285 |
| b) Chemikalien* | 28 657 | 25 101 | 58 521 | 50 808 |
| c) Farbwaren | 3 851 | 4 035 | 8 173 | 8 376 |
| d) Fette, Öle usw.** | 5 323 | 6 010 | 11 109 | 12 448 |
| Total | 48 336 | 45 985 | 99 492 | 93 917 |

* ohne Zollpositionen 1065 b und 1084 a/b

** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128 a

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

Ruhrchemie, Oberhausen-Holten:

328745 (P 53, 54). Fabrication de cires flexibles, à pouvoir de rétention amélioré. De la paraffine dure, provenant de l'hydrogénation catalytique d'oxyde de carbone, est chlorée de façon à fixer plus d'un atome-gramme et moins de cinq atome-gramme de chlore par mole d'hydrocarbure et le produit est finalement soumis à une déshydrochloration.

331861 (P 53). Fabrication, à partir de paraffine et d'acides synthétiques dérivant de cires, de produits convenant à la préparation de pâtes résistant à la température. Un mélange de tels acides et de paraffine, dont les molécules contiennent au moins 24 atomes de carbone, est neutralisé avec de la chaux de façon que le produit renferme 10 à 30% de savons de chaux.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen:

331201 (P 53). Fabrication de cires dures synthétiques par estérification de composés polyoxy avec des acides carboxyliques supérieurs. 25 à 75% des groupes hydroxyle estérifiables sont estérifiés avec des résines naturelles renfermant des groupes carboxy ou de telles résines modifiées, le reste étant estérifié au moins en partie avec des acides gras supérieurs.

The B. F. Goodrich Company, New York:

331533 (P 53). Procédé pour disperser des pigments dans des matières plastiques organiques solides. On broie le pigment et la matière plastique en présence d'un liquide comprenant de l'eau, un solvant organique miscible à l'eau dans lequel la matière plastique est soluble et un solvant organique non miscible à l'eau dans lequel la matière plastique est soluble également, jusqu'à dispersion du pigment dans la matière plastique, et on sépare ensuite les phases solide et liquide.

333522 (54). Composition pour l'obtention de couches auto-obturatrices. Elle comprend un copolymère caoutchouteux formé en proportion majeure d'isobutylène et en proportion mineure d'une dioléfine conjuguée, deux agents de vulcanisation différents et du noir d'oxyde de fer. Pneumatiques, chambres à air.

333523 (54). Composition thermoplastique et rigide, se prêtant à la mise en forme et à l'usinage et fournissant des articles qui résistent aux chocs. Elle contient, en mélange intime et dans des proportions déterminées: un polymère ou copolymère rigide d'un halogénure de vinyle; un copolymère résineux d'un styrène (50-90%) et d'un acrylonitrile; un interpolymère caoutchouteux d'un hydrocarbure 1,3-butadiénique (50-90%), d'un acrylonitrile (5-30%) et d'un autre monomère mono-oléfinique (5-30%); et un composé, insoluble dans l'eau, d'un métal polyvalent.

333524 (54). Même objet que le brevet précédent. La composition contient les mêmes polymères, dans les mêmes proportions, mais est exempte du composé insoluble dans l'eau de métal polyvalent.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

331534 (54). Préparation d'une masse aminoplaste à presser, renfermant un catalyseur latent de durcissement. On utilise comme catalyseur un polyester d'un acide benzène-monosulfonique substitué dans le noyau par au moins un reste hydrocarboné, et d'un alcool polyvalent, et on introduit le catalyseur dans la masse humide, avant séchage.

331182 (55). Utilisation de certains di-imidazoles pour l'éclaircissement optique de matériels non textiles à base de polyacrylonitrile.

331183 (55). Utilisation de certaines combinaisons α,β -di-[arylazolyl-(2)]-éthyléniques pour l'éclaircissement optique de matériels non textiles à base de polyesters.

André Albert Samuel, St-Maur-des-Fossés:

331535 (P 54). Obtention de matières plastiques polymères inflammables. On introduit dans la matière, avant la fin de la polymérisation ou de la condensation, conjointement avec un composé apte à jouer le rôle d'inhibiteur de combustion, au moins un second inhibiteur.

General Anilin & Film Corporation, New York:

331860 (P 53). Polymérisation de pyrrolidones en présence d'un catalyseur alcalin et d'un composé acyle comme activateur. La pyrrolidone est maintenue en suspension, sous agitation, dans un liquide organique anhydre, non solvant.

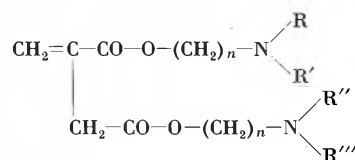
Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich:

331862 (P 54). Préparation de produits de condensation résineux. On fait réagir des diphenols avec des acides halogénocarboxyliques aliphatiques et/ou arylaliphatiques et des épi- ou dihalogénhydrines, au sein d'une solution caustique.

333521 (P 52). Préparation de résines phénoliques durcissables contenant de l'aluminium. On condense sous chauffage et reflux des phénolates d'aluminium, présentant des hydrogènes actifs dans le noyau, avec des aldéhydes ou des cétones.

The Chemstrand Corporation, Decatur:

332144 (53). Préparation de nouveaux copolymères de l'acrylonitrile. On copolymérise un mélange contenant de 80 à 99,5% d'acrylonitrile et de 0,5 à 20% d'un composé de formule:



où R, R', R'' et R''' sont des radicaux alcoyle à au plus 4 atomes de carbone et n est un nombre entier compris entre 2 et 4. Formation de fibres.

Rütgerswerke, Frankfurt am Main:

332145 (P 53). Préparation d'un mélange stockable et rapidement durcissable aux températures élevées, contenant des aminoplastes et un accélérateur de durcissement latent. On emploie comme accélérateur latent des aminoacides ou des dérivés fonctionnels d'acidoacides, en proportion de 0,01 à 4 % par rapport au poids du mélange global.

Koppers Company, Pittsburgh:

332147 (P 53). Préparation de particules de matières polymères capables de gonfler sous l'action de la chaleur en engendrant une structure cellulaire. On forme une suspension aqueuse de particules de polymères dérivés d'une oléfine, on ajoute à cette suspension, contenant un agent de suspension, un agent de gonflement liquide et on maintient ledit agent de gonflement en contact jusqu'à incorporation de celui-ci dans les particules de polymères.

Imperial Chemical Industries, Londres:

332148 (P 54, 55). Préparation de hauts polymères de téréphtalate de polyméthylène. On fait réagir un glycol de formule $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n = 2$ à 10) avec un ester dialcoylique de l'acide téréphtalique, en présence d'un composé du zinc ou du manganèse, et soumet le produit obtenu à une polycondensation en présence d'un composé de l'antimoine et d'un composé du phosphore trivalent. Fibres, films.

334325 (P 52). Mélange résineux pour revêtements. Il contient un polyalcool résineux tel qu'obtenu par réaction d'un phénol polyvalent avec une dihalohydrine ou une épihalohydrine en présence d'alcali, une résine alkyde et un polyisocyanate organique ou une combinaison engendrant un tel polyisocyanate.

334328 (P 54, 55). Préparation de composés d'ammonium quaternaire polymères. On polymérise un composé de formule



où R est de l'hydrogène ou CH_3 , R' un reste alcoylène, N(tert.) le groupement formant une amine tertiaire aliphatique ou hétérocyclique et X un anion. Traitement de textiles et autres matériels.

335082 (P 53, 54). Préparation de nouvelles polyamides présentant l'élément de structure répété suivant :



dans lequel un ou deux des R représentent un groupe méthyle et les autres de l'hydrogène. On fait réagir de l'acide oxalique ou un dérivé de celui-ci avec une mono- ou diméthylènediamine dans laquelle les groupes méthyle sont en position 2, 3, 4 ou 5. Fibres ayant des propriétés remarquables.

Albright & Wilson, Birmingham:

332149 (P 54). Préparation de polymères stables, encore polymérisables, solides, dispersibles dans l'eau, par réaction d'un composé de phosphore possédant au moins trois groupes hydroxyméthyle avec au moins un composé organique azoté contenant au moins un atome d'azote trivalent et au moins deux atomes d'hydrogène ou deux groupes méthylol. Agents ignifugeants pour fibres textiles, préparation de compositions de revêtement, de poudres à mouler.

333533 (P 54). Préparation d'une substance thermodurcissable. On fait réagir l'ester neutre d'un alcényl-alcool non saturé et d'un halogénure phosphonitrique de formule : $[-\text{NP}(\text{Hal})_2-]$, avec un polyhalohydrocarbure. Ignifugation des textiles, etc.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Wuppertal-Elberfeld:

332495 (P 54). Polymérisation de composés vinyliques. On effectue la polymérisation en l'absence d'eau et en présence d'une phosphine tertiaire.

Hudson Foam Plastics Corporation, Yonkers:

332497 (P 54). Fabrication d'une matière mousse. On fait réagir le produit de réaction d'un glycol et d'un diacide contenant plus d'un atome de carbone entre les groupes carboxyle, avec un diisocyanate de toluène et de l'eau, en présence d'une amine tertiaire.

Metal & Thermit Corporation, Rahway:

332802 (54). Utilisation, pour la stabilisation de résines synthétiques, de mercaptides d'antimoine-III obtenus en faisant réagir un composé d'antimoine-III avec un mercaptan.

Jacques Wolf & Co., Passaic:

333184 (P 52). Préparation de résines de dicyanodiamide et de formaldéhyde stables en solution. On chauffe les deux corps de départ en milieu aqueux jusqu'à obtention d'un produit de condensation soluble dans l'eau à dilution extrême et précipitable par un sel métallique acide. Imprégnation de matières fibreuses, tannage, etc.

Röhm & Haas GmbH, Darmstadt:

333520 (P 52). Préparation de corps conformés pour des buts orthopédiques, chirurgiques, dentaires et analogues. On polymérise, pour former le corps, un mélange comprenant de l'acrylonitrile et de l'acide maléique ou un dérivé fonctionnel de celui-ci.

333940 (P 54). Procédé pour rendre soudables entre elles ou avec d'autres matériaux des parties de copolymérisats à teneur prépondérante en acrylonitrile. On opère avec des couches intermédiaires d'un copolymérisat à teneur différente en acrylonitrile.

E. I. Du Pont de Nemours, Wilmington:

333525 (P 53). Préparation de polymères mixtes de l'acrylonitrile. On copolymérise de l'acrylonitrile avec un sulfoaryléthylène ou un sel soluble dans l'eau de celui-ci. Fibres à bonnes propriétés tinctoriales.

334657 (P 51, 52). Préparation de produits polymères renfermant des groupes uréthane et urée. On fait réagir un diisocyanate d'arylène avec un polyalcoylène-éther-glycol, à poids moléculaire d'au moins 750, et avec de l'eau. Produits élastomères à l'état de mousses à cellules fermées.

Wingfoot Corporation, Akron:

333526 (P 53). Préparation d'un cuir artificiel poreux. Une écume de latex, dans laquelle une charge fibreuse est dispersée uniformément, est mise sous forme d'une couche qui est consolidée sous pression.

Dr. Kurt Herberts & Co., Wuppertal-Barmen:

333527 (P 53, 54). Préparation de matières fibreuses imprégnées de résine. La matière fibreuse est imprégnée d'un mélange contenant une résine polyester non saturée, un monomère vinylique copolymérisable, un peroxyde et un agent tensio-actif, puis est soumise à une polymérisation à une température de 20 à 70°C.

American Cyanamid Company, New York:

333528 (P 53). Composition résineuse aminoplaste, comprenant un précondensat d'un aldéhyde et d'un composé aminé contenant au moins deux groupes aminés réactifs et, à titre de modificateur, un α -alcoyl-D-glucoside. Résistance à l'eau de la résine accrue et stabilité dimensionnelle améliorée.

Böhme Fettchemie GmbH, Düsseldorf:

333529 (P 54). Préparation de produits de condensation. On condense à température élevée une cire de polyalcoylèneoxydes avec des polyacides carboxyliques qui contiennent au moins un reste lipophile.

Pittsburgh Plate Glass Company, Pittsburgh:

330530 (P 54). Coloration de feuilles en matière plastique. On soumet la feuille à une traction longitudinale et transversale uniforme, on fixe la feuille étirée sur un cadre rigide et on maintient la feuille à l'état étiré pendant qu'on la trempe dans un bain de teinture.

La Bakélite, Bezons:

333531 (P 54). Fabrication de matières à mouler thermodurcissables. On mélange d'abord, de façon intime, une résine à l'état finement divisé et une charge, puis on ajoute au mélange un mouillant constituant un solvant pour la résine.

Les Usines de Melle, Saint-Léger-les-Melle:

333532 (P 54). Stabilisation à la chaleur des plastifiants provenant de l'estérification d'un alcool par un acide et contenant du produit neutre de réaction de l'alcool avec l'acide fort utilisé comme catalyseur d'estérification. On chauffe l'ester pour amener la décomposition dudit produit neutre, en présence d'un agent propre à rendre inoffensif l'acide fort libéré par ce chauffage.

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf:

334326 (P 52). Liant, contenant un époxyalcoylester d'un polyacide aromatique, présentant plus d'un groupe époxy en moyenne par molécule, en mélange avec une substance à réaction alcaline. Fabrication de masses à presser, de stratifiés.

334649 (P 52). Liant, contenant un époxyalcoylester d'un polyacide aromatique, à réaction non acide et présentant en moyenne plus d'un groupe époxy par molécule, en mélange avec une substance à réaction acide. Mêmes applications que le liant précédent.

Farbwerke Hoechst, Frankfurt am Main:

334327 (P 53). Mélanges contenant des polyesters de l'acide téréphtalique et de composés aliphatiques dioxy. On mélange à température élevée les polyesters avec des acides carboxyliques présentant au moins un anneau de caractère aromatique ou avec des dérivés fonctionnels de tels acides. Films.

Chemische Fabrik Schönenwerd, Schönenwerd:

334648 (53). Préparation de polymérisats par mélange de monomères vinyliques avec leurs polymères pulvérulents en présence de sels d'acides sulfoniques. L'un des constituants du mélange contient un composé onium.

Jerome S. Heisler, Wilmington:

334650 (P 53). Moulage d'articles creux en polyéthylène. On met du polyéthylène en poudre en contact avec la surface d'un moule chauffé, de façon que la couche de poudre proche de la surface du moule fonde et adhère à ladite surface tandis qu'il subsiste un excès de poudre, on exerce à l'aide de cet excès de poudre une action frottante et comprimante sur ladite couche, enlève la poudre en excès, chauffe le moule pour agglomérer la matière subsistant en une couche cohérente. Fabrication de récipients.

Dehydag, Düsseldorf:

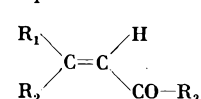
334651 (P 54). Utilisation de composés organiques avec un ou plusieurs anneaux hétérocycliques à deux atomes d'oxygène comme stabilisants de combinaisons organiques halogéno-substituées (hauts polymères).

Lonza Elektrizitätswerke, Bâle:

334652 (55). Préparation d'alcool polyvinylique soluble dans l'eau à moins de 30% de groupes acétate de vinyle. On traite à une température d'au plus 5°C l'ester polyvinylique sous forme d'une dispersion contenant 40 à 60% de polymère et à 60 à 40% d'eau, avec des alcools aliphatiques inférieurs et un hydroxyde alcalin.

Société d'Electro-Chimie, Paris:

334653 (P 54, 55). Fabrication de polymères ou copolymères tridimensionnels durs, infusibles et insolubles. On chauffe un monomère qui possède deux doubles liaisons de réactivité différente et répondant à la formule :



où R_1 et R_2 représentent un radical alcoyle et R_3 un groupement renfermant une double liaison $CH_2=C<$ (ou un mélange comprenant un tel monomère), d'abord à basse température pour amener une polymérisation par

la double liaison de R_3 , sans provoquer la gélification, puis à une température plus élevée pour amener une polymérisation par la double liaison située en alpha par rapport à CO.

Reichhold Chemie AG, Hamburg:

334654 (P 54). Préparation de produits de condensation durcissables. On éthérifie avec une épihalogénhydrine ou une dihalogénhydrine, en milieu alcalin, une novolaque obtenue par condensation d'un phénol avec un aldéhyde, en présence du phénol libre ou éthérifié.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem:

334655 (P 54). Préparation d'une masse granuleuse conformable à chaud, par mélange d'une polyamide granuleuse avec un dihydroxybenzène. Le mélange s'effectue avec chauffage progressif jusqu'à une température inférieure au point de fusion du dihydroxybenzène mais supérieure à 50°C, de façon à faire diffuser le dihydroxybenzène dans les granules de polyamide.

Gevaert Photo-Producten, Mortsel/Anvers:

334656 (P 54). Préparation de produits polymères par action de l'hydroxylamine sur les groupes nitriles de polymères contenant de tels groupes. Nouveaux polymères très réactifs.

Union Carbide Corporation, New York:

335080 (54). Préparation d'une écume coulante, crémeuse, gélifiable. Par dispersion de résines vinyliques dans un plastifiant liquide, dispersion d'un gaz inerte dans cette masse se trouvant dans un récipient, sous pression et à une température inférieure à la température de gélification, évacuation de la masse sous l'action de la pression. *Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:*

335081 (P 53). Préparation de polycarbonates macromoléculaires. On fait réagir des di-(monoxyaryle)-alcanes ou -cycloalcanes avec des dérivés fonctionnels de l'acide carbonique. Films, fibres, etc.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye:

335083 (P 54). Préparation de produits résineux durcissables et solubles dans des solvants organiques. On fait réagir, dans des conditions déterminées, une résine éthoxyline avec un résol. Revêtements.

Aktiebolaget Statens Skogsindustrier, Stockholm:

335084 (P 54). Fabrication d'un matériel fibreux lié par une résine et présentant une résistance à l'eau améliorée. On utilise comme liant, au moins partiellement, des résines synthétiques dont la molécule comprend des groupes hydrophobes.

Chimie minérale

N. V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie, Hengelo:

331503 (P 53). Préparation de chlorites de métaux alcalins ou alcalino-terreux par action de solutions aqueuses de dioxyde de chlore sur des amalgames de métaux alcalins ou alcalino-terreux. On opère avec des amalgames et des solutions de teneurs telles qu'une différence de potentiel déterminée soit maintenue dans une région au moins du récipient de réaction.

334618 (P 54). Pour diminuer la tendance du chlorure de potassium ou de mélanges contenant un tel chlorure à s'agglomérer, on incorpore à la masse un ferro- ou ferricyanure soluble dans l'eau.

The British Aluminium Company, Londres:

331504 (P 54). Préparation de borures, de boro-carbures réfractaires ou de mélanges de borures et de carbures réfractaires de titane et/ou de zirconium, par chauffage du mélange réactionnel à une température entre 2000 et 3000°C. On refroidit rapidement la masse aussitôt qu'elle a atteint un état d'équilibre, pour assurer au produit une faible teneur en carbone libre.

Chemische Fabrik Budenheim, Mainz am Rhein:

331842 (P 53, 54). Préparation de phosphates alcalins condensés très volumineux. Les solutions aqueuses de phosphates sont pulvérisées dans une zone de gaz chauds et le calcinat obtenu est évacué de cette zone en ménageant le plus possible la structure des particules individuelles.

332125 (P 52). Préparation de pyrophosphates ou de tripolyphosphates alcalins légers. Des solutions ou des masses fondues d'orthophosphates ou de pyrophosphates alcalins sont pulvérisées dans une zone de gaz chauds dans des conditions déterminées et le calcinat obtenu est chauffé en conservant le plus possible la structure et les dimensions des particules initiales.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten:

331844 (P 53, 54). Préparation d'une solution de chlorure de chrome(II) exempte de zinc et, pratiquement de chrome(III), à partir de chrome aluminothermique et d'acide chlorhydrique. On effectue la dissolution en l'absence d'oxygène, en utilisant une quantité limitée d'acide, et chauffe la solution obtenue dans des conditions déterminées.

Union Carbide Corporation, New York:

332127 (55). Elimination d'impuretés, notamment du bore, d'objets en carbone ou en graphite. On soumet l'objet, en le maintenant à une température élevée, à l'action d'un agent fluorant. Articles pour la spectrographie ou les appareils de réaction nucléaire.

Columbia-Southern Chemical Corporation, Pittsburgh:

332461 (P 52). Préparation d'un pigment siliceux. On chauffe ensemble un isocyanate organique et de la silice finement divisée de formule $H_2O \cdot (SiO_2)_x$ où x est un nombre compris entre 3 et 85. Charge renforçante pour caoutchoucs.

332800 (P 54). Préparation d'un pigment siliceux. On met en contact un composé acide uniquement avec la surface d'une masse d'un silicate aqueux de métal alcalin et on établit une circulation donnée dans la masse.

Fritz Frutiger, Merligen:

332462 (P 53). Préparation d'hydrazine. On transforme d'abord une solution diluée d'hypochlorite de sodium en solution de chloramine par action d'ammoniac sans excès et avec refroidissement, et on introduit ensuite dans cette solution de l'ammoniac sous pression avec de la vapeur surchauffée.

Lonza Elektrizitätswerke, Bâle:

332463 (54). Purification de silicium brut. Pour éviter des explosions, le silicium brut pulvérisé est d'abord traité avec de l'eau, puis la poudre obtenue est traitée avec un acide, dans des conditions de concentration et de température déterminées.

335052 (55). Préparation d'acide cyanhydrique, à partir de méthane et d'ammoniac, dans un récipient de réaction étiré présentant des surfaces à action catalytique. On opère dans des conditions de température, de vitesse d'écoulement des gaz et de durée de contact déterminées.

Prof. Albert Edward Finholt, Northfield:

332464 (P 54). Préparation d'hydrures d'aluminium et d'un autre métal. On fait réagir un hydrure d'aluminium et un autre métal avec un halogénure d'aluminium et fait réagir l'hydrure d'aluminium qui s'est formé avec un hydrure d'un métal autre que l'aluminium.

Maschinenfabrik Oerlikon, Zurich-Oerlikon:

332465 (55). Obtention d'oxyde de deutérium lors de la préparation électrolytique de l'hydrogène. L'eau à électrolyser est enrichie en oxyde de deutérium par des distillations fractionnées exécutées en récupérant la chaleur engendrée par l'électrolyse, l'hydrogène est liquéfié et le deutérium qu'il contient séparé par distillation fractionnée et transformé en oxyde de deutérium.

332466 (55). Obtention d'oxyde de deutérium par liquéfaction d'hydrogène électrolytique, séparation du deutérium par distillation fractionnée et combustion de celui-ci. On effectue l'électrolyse dans un électrolyseur-cascade à plusieurs étages et prélève l'hydrogène à liquéfier dans l'un au moins des étages suivant le premier.

332467 (55). Obtention d'oxyde de deutérium lors de la préparation électrolytique et thermique combinées d'hydrogène. On utilise pour la préparation thermique de l'hydrogène de l'eau enrichie en oxyde de deutérium lors de l'électrolyse, on ne liquéfie que l'hydrogène obtenu thermiquement, on sépare de cet hydrogène liquide le deutérium par distillation et transforme celui-ci en oxyde de deutérium.

Oxy-Catalyst, Wayne:

332799 (P 53). Catalyseur de contact, notamment pour l'accélération des oxydations. Il est constitué d'une résistance électrique pourvue d'une couche mince et adhérente d'au moins un oxyde inorganique à action catalytique.

Société Anonyme pour l'Industrie de l'Aluminium, Chippis:

333169 (55). Purification d'une solution d'aluminate alcalin avec production concomitante de gallium métallique et de composés du vanadium. On électrolyse la solution au moyen d'une cathode formée de mercure agité, la tension étant d'au moins 3 volts, le potentiel cathodique d'au moins 1,6 volt et la densité de courant à la cathode d'au moins 0,35 A/dm².

Allan Gustav Boström, Stockholm:

333170 (55). Préparation d'azide de plomb par addition d'un acide facilement soluble, à température élevée, à une solution d'un sel de plomb en excès. La précipitation s'effectue à une température d'au moins 65°C.

Toyo Koatsu Industries, Tokyo:

333496 (54). Préparation d'un catalyseur destiné à la fabrication de dinitriles. On fait agir sur l'acide phosphorique, l'acide vanadique ou l'acide molybdique un hydroxyde de métal alcalin ou d'ammonium, sous un pH n'excédant pas 7,0, et mélange la solution obtenue avec du gel de silice.

Stamicarbon N. V., Heerlen:

333498 (P 54). Préparation de carbure de calcium à partir d'un mélange d'un combustible solide carboné et d'une matière calcaire, dans un four où la chaleur nécessaire est produite par combustion d'une partie du combustible à l'aide d'un gaz soufflé riche en oxygène. Le four est rempli de façon à obtenir une concentration déterminée de CaO par rapport à la région d'introduction du comburant.

Industrie Chimiche Dr. Baslini, Milano:

333499 (P 55). Stabilisation de l'anhydride sulfurique ou de l'oléum à titre élevé en SO₃ libre. On incorpore à ces produits du tétrachlorure de carbone.

Metallgesellschaft, Frankfurt am Main:

333906 (P 54). Préparation d'hydrures de bore et d'un métal par réaction entre un hydrure métallique et du diborane. Une partie de l'hydrure de bore et d'un métal ainsi obtenu est traitée avec du trihalogénure de bore et la diborane obtenu est mis en réaction avec de l'hydrure métallique, de façon cyclique.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

333907 (P 53). Préparation de silicates de métaux alcalino-terreux, utilisables comme charge, par réaction entre une solution d'un silicate alcalin avec une solution d'un chlorure alcalino-terreux, sous brassage intensif. On opère de façon à obtenir un produit dont les parti-

cules présentent une surface spécifique d'au moins 89 m²/g, correspondant à des dimensions moyennes d'au plus 300 Å.

334615 (P 54). Préparation des hydrures de calcium, strontium, baryum, magnésium, lithium, sodium et potassium. On fait réagir avec de l'hydrogène un carbure, cyanure, phosphore, siliciure, borure ou une cyanamide de ces métaux.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

333908 (P 53). Préparation d'une charge pour caoutchoucs ou autres matières plastiques. Un mélange homogène de composés volatils de métaux ou de métalloïdes engendrant des oxydes avec de l'oxygène et des gaz combustibles, est introduit dans un brûleur et mis en réaction dans une flamme.

S. p. A. «Vetrocoke», Torino:

334617 (P 54). Epuration de mélanges gazeux de leur contenu en oxyde de carbone, par lavage avec des solutions cupro-ammoniacales. On ajoute aux solutions de lavage une ou plusieurs substances organiques à fonction alcoolique ou phénolique.

335051 (P 54, 55). Séparation et récupération de l'anhydride carbonique à partir de mélanges gazeux, par absorption dans une solution alcaline et régénération de celle-ci. La solution alcaline absorbante contient de l'anhydride arsénieux ou d'autres composés inorganiques ou organiques de l'arsenic trivalent.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen:

334619 (P 54). Préparation de carbonates alcalins anhydrides sous forme de semoule. Dans une couche du carbonate alcalin finement divisé, maintenue en turbulence par un gaz chaud contenant du dioxyde de carbone, on pulvérise la solution alcaline correspondant au carbonate à obtenir et évacue le produit terminé de la couche.

Société Belge d'Electrochimie, Langerbrugge:

335053 (P 55). Fabrication de cyanamide de calcium. Le produit obtenu par azotation de carbure de calcium sous une pression inférieure à 2 kg/cm², est mis en réaction une seconde fois entre 700 et 1300°C avec de l'azote sous une pression de 2 à 100 kg/cm².

Tannage

Böhme Fettchemie, Düsseldorf:

334324 (P 54). Tannage de cuirs et peaux. On traite les produits à tanner avec des résines de condensation anioniques et cationiques obtenues à partir de composés oxo et de composés à groupes amino et/ou imino et, dans le cas des condensats anioniques, à partir en outre de composés à groupes acides solubilisants.

334647 (P 54). Tannage de cuirs et peaux, éventuellement déjà pré-tannés. On traite les produits à tanner d'une part avec des solutions aqueuses de sels d'acides polymères et, d'autre part, avec des solutions aqueuses de résines cationiques.

M. Marmier

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Die Hannover-Messe – das Schaufenster Europas

Im Frühjahr eines jeden Jahres strömen Aussteller und Besucher des In- und Auslandes nach Hannover, um sich hier dicht vor den Toren der Stadt auf dem imposanten Messegelände ein Stelldichein zu geben. Wenn sich nun am 26. April 1959 die Tore zur Deutschen Industrie-Messe wiederum öffnen werden, dann wird der hannoversche Messeplatz, der im Laufe des letzten Jahrzehnts nicht nur zu einem festen Begriff in der ganzen Welt geworden ist, sondern sich auch überall einen guten Ruf gesichert hat, abermals zu einem Treffpunkt für die Einkäufer aus allen Ländern der Erde werden. Es handelt sich bei der Hannover-Messe um eine Zusammenfassung von Fachmessen, wobei großer Wert darauf gelegt wird, daß die einzelnen Branchen in der Qualität und im Umfang ein lückenloses Angebot der gesamten Industriegruppen zeigen. Für den Einkäufer bietet die Hannover-Messe den großen Vorteil, daß er an einem Ort und zu gleicher Zeit eine ganze Reihe von Fachmessen findet, die ihm beste Vergleichsmöglichkeiten in den Spitzenerzeugnissen der Industrie des In- und Auslandes bieten. Bei dem zu erwartenden Warenangebot werden wieder die folgenden Spitzenerzeugnisse vertreten sein: Allgemeiner Maschinenbau, Elektrotechnik, Chemie, Kautschuk, Feinmechanik und Optik, Eisen und Stahl, Werkzeuge, die gesamte Büroindustrie sowie die Konsumgütergruppen Porzellan, Keramik, Glas, Schmuck- und Silberwaren, Uhren und Stahl- und Schneidwaren. Diese Gruppen betrachten schon seit Jahren Hannover als ihren alleinigen festen Messeplatz.

Herrn Professor PAUL KARRER in Verehrung zu seinem siebzigsten Geburtstag gewidmet

Peptidstruktur und ihre Bedeutung für katalytische und biochemische Vorgänge¹

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

Inhalt

| | |
|---|-----|
| Teil I: Die Bedeutung der Peptidkonfiguration für katalytische und photochemische Vorgänge. Von W. LAUTSCH, R. PASEDAG, I. SOMMER, H. J. JULIUS und E. BOEDEFELD | 129 |
| Teil II: Oberflächenstruktur und Einschlußsysteme. Von W. LAUTSCH, G. BOROSCHEWSKI, J. GANTE, R. SHINGTE, H. RAUHUT, W. GRIMM, M. RIMPLER, G. SCHULZ und I. PAETZKE | 142 |
| Teil III: Oberflächenstruktur und sterische Spezifität. Von W. LAUTSCH und D. HEINICKE | 153 |

I. Die Bedeutung der Peptidkonfiguration für katalytische und photochemische Vorgänge

Im Rahmen unserer Arbeiten über Fermentmodelle stießen wir frühzeitig auf die Tatsache, daß die Polypeptidkette unserer Oxydasemodelle in zwischenmolekulare Wechselbeziehungen sowohl mit dem Substrat wie auch mit der prosthetischen Gruppe tritt². Derartige Wechselwirkungen zwischen *prosthetischer Gruppe* und der Polypeptidkette³ sowie ganz allgemein mit dem makromolekularen Träger⁴ gaben sich häufig durch Verschiebung der *Bandenmaxima*, Veränderungen der Redoxgleichgewichtskonstanten und Säuredissoziationskonstanten zu erkennen⁵. Wir konnten die zu beobachtenden Erscheinungen auf die Bildung von *Einschlußsystemen* in Lösung zurückführen⁶ und konnten weiter

zeigen, daß auch das *Substrat* mit dem makromolekularen Träger in Zwischenstoffbeziehungen treten muß⁷, denn die zu beobachtenden Katalysehemmungen durch zugesetzte Polypeptide ließen keine andere Deutung zu^{8,9}, zumal gezeigt werden konnte, daß das Semichinon des *p*-Phenylendiamins mit Polypeptiden sowie ganz allgemein mit typischen Einschlußsystembildnern derartige Zwischenstoffe in Lösung bildet⁹. Frühzeitig wurden daher die genannten Befunde zur α - bzw. β -Konfiguration der Peptidkette unserer Oxydasemodelle in Beziehung gebracht¹⁰. Die Gewinnung α - und β -konfigurierter Oxydasemodelle war demnach ein vordringliches Problem, um die Frage nach der katalytischen Wirksamkeit der beiden Formen beantworten zu können¹¹.

1. α - und β -konfigurierte Oxydase-Modelle

a) Die Gewinnung α - bzw. β -strukturierter Oxydase-Modelle setzte die Synthese geeigneter, die Polykondensation initiiierender Porphyrin-Derivate voraus. Funktionelle Derivate mit gesättigten und ungesättigten Seitenketten vom Proto-, Meso-, Pyrro- und Phylloporphyrin-Typ sind in Abb. 1 zusammengestellt.

¹ 34. Mitteilung von W. LAUTSCH und Mitarbeitern über Fermentmodelle, vorgetragen vor der Zürcher Chemischen Gesellschaft am 18. Februar 1959, auszugsweise vorgetragen am 7. April 1959 vor dem wissenschaftlichen Colloquium des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft; 33. Mitteilung: Neue Untersuchungen über Fermentmodelle, Teil I bis Teil IV, *Kolloid-Z.* 161 (1958) 1. Manuskript eingegangen am 31. März 1959.

² W. LAUTSCH und Mitarbeiter, Über Fermentmodelle der Atmungskette, *Kolloid-Z.* 144 (1955) 82, vgl. insbesondere III, Zwischenstoffwirkungen, S. 90.

³ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, Über Katalysatoren und Fermentmodelle, *Kolloid-Z.* 138 (1954) 129.

⁴ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, Über Fermentmodelle und ihre Beziehungen zu den Einschlußverbindungen, *Angew. Chem.* 66 (1954) 123.

⁵ W. LAUTSCH, W. BROSER, W. BIEDERMANN, U. DÖHRING und H. ZOSCHKE, *Kolloid-Z.* 125 (1952) 72; *Angew. Chem.* 66 (1954) 123; W. BROSER und W. LAUTSCH, *Z. Naturforsch.* 8b (1953) 711; W. BROSER, *Z. Naturforsch.* 8b (1953) 722; W. BROSER und CH. BAHR, *Z. Naturforsch.* 10b (1955) 121; W. LAUTSCH, W. BANDEL und W. BROSER, *Z. Naturforsch.* 11b (1956) 282.

⁶ W. LAUTSCH, W. BROSER und KL. BECKER, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 174.

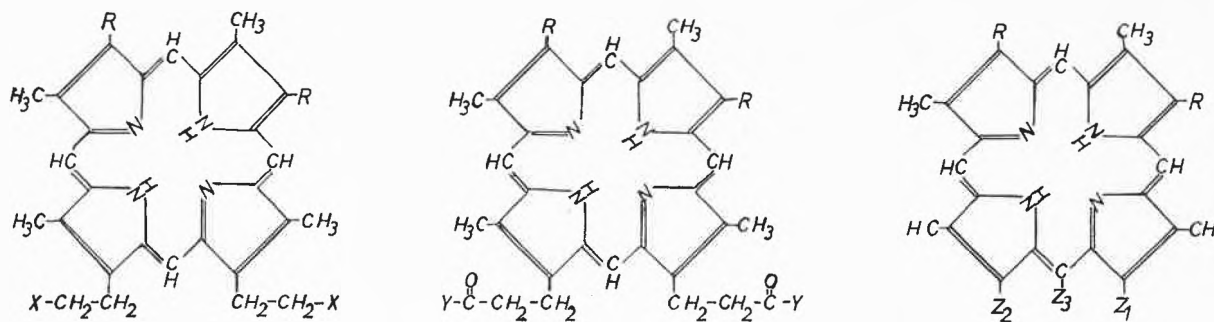
⁷ W. LAUTSCH, H. GNICHTEL, I. GNICHTEL und E. HÖPLING, *Kolloid-Z.* 141 (1955) 132.

⁸ W. LAUTSCH und E. SCHRÖDER, *Z. Naturforsch.* 9b (1954) 277.

⁹ W. LAUTSCH, W. BROSER, W. BIEDERMANN und H. GNICHTEL, *J. Polymer Sci.* 17 (1955) 479.

¹⁰ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 138 (1954) 129, vgl. insbesondere S. 133, ferner ebenda 144 (1955) 82, vgl. insbesondere S. 88.

¹¹ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 161 (1958) 1, vgl. insbesondere Teil II, S. 17.



Derivate des Meso- und Protoporphyrins

- I: Protoporphyrin-diamid
R = -CH=CH₂; X = -CO-NH₂
- II: Protoporphyrin-bis-(phenylalanin-methylester)
R = -CH=CH₂;
X = -CO-NH-CH-CH₂-C₆H₅
COOCH₃
F. 218–220°; SZ = 7,5
- III: Protoporphyrin-bis-(leucinmethylester)
R = -CH=CH₂;
X = -CO-NH-CH-CH₂-CH(CH₃)₂
COOCH₃
F. 275–285°; SZ = 5
- IV: Mesoporphyrin-diamid
R = -CH₂-CH₃; X = -CO-NH₂
- V: Mesoporphyrin-di-(propanol)
R = -CH₂-CH₃; X = -CH₂OH
F. 261°
- VI: Mesoporphyrin-di-(propylbromid)
R = -CH₂-CH₃; X = -CH₂Br
F. 209–211°
- VII: Mesoporphyrin-di-(propyl-Mg-Br)
R = -CH₂-CH₃; X = -CH₂MgBr

Säurehalogenide und -anhydride des Meso- und Protoporphyrins

- VIII a: Protoporphyrin-bis-(kohlen säure-äthylester-anhydrid)
R = -CH=CH₂;
Y = -O-COOC₂H₅
SZ = 7,5
- VIII b: Mesoporphyrin-bis-(kohlen säure-äthylester-anhydrid)
R = -CH₂-CH₃;
Y = -O-COOC₂H₅
- IX: Mesoporphyrin-dibromid
R = -CH₂-CH₃; Y = -Br

Prothetische Gruppen von Oxydase-Modellen

- X: Mesoporphyrin-di-hydrazid
R = -CH₂-CH₃
Z₁ = Z₂ = -(CH₂)₂-CO-NH-NH-
Z₃ = H
- XI: Pyrroporphyrin-6-acrylsäure-diamid
R = -CH₂-CH₃
Z₁ = -CH=CH-CO-NH-
Z₂ = -(CH₂)₂-CO-NH-
Z₃ = H
- XII: Phylloporphyrin-6-acrylsäureamid
R = -CH₂-CH₃
Z₁ = -CH=CH-CO-NH-
Z₂ = -(CH₂)₂-CO-NH-
Z₃ = -CH₃
- XIII: Phylloporphyrin-methylester-6-acrylsäureamid
R = -CH₂-CH₃
Z₁ = -CH=CH-CO-NH-
Z₂ = -(CH₂)₂-COOCH₃
Z₃ = -CH₃

Abb. 1. Funktionelle Derivate des Meso-, Proto-, Pyrro- und Phylloporphyrins

Zur Synthese des Mesohämin-Typs (X in Bild 1) verwendeten wir wie bisher das Mesoporphyrin-Dihydrazid⁴, für den Protohämin-Typ das Protoporphyrin-bis-(Kohlensäure-äthylesteranhydrid) (VIIIa)¹², für den Aufbau von Modellen mit kernkonjugierter Polypeptidkette (XI, XII, XIII)¹², die Pyrro- und Phylloporphyrin-6-Acrylsäureamide sowie das Phylloporphyrinmethylester-6-acrylsäureamid, auch die Initiierung mit Grignard-Verbindungen erwies sich als vorteilhaft [Mesoporphyrin-di-(propylmagnesium-bromid)] (VII). Zum Aufbau dieser Verbindungen sei bemerkt, daß wir die reaktionsfähigen gemischten Anhydride VIIIa und VIIIb durch Umsetzung von Protoporphyrin bzw. Mesoporphyrin nach R. A. BOISSONAS¹³ erhielten; die den α, β -ungesättigten Porphyrinpolypeptiden XI und XII zugrunde liegenden Amide wurden nach H. FISCHER und A. SCHWARZ¹⁴ erhalten, das Modell XIII (von R. PASEDAG) durch Umsetzung des 6-Formyl-Phylloporphyrins nach G. WITIG und H. POMMER¹⁵ mit dem Carbamidomethyl-triphenylphosphoniumchlorid zum Esteramid und Verwendung als Initiator gewonnen. Zur Darstellung der Grignard-Verbindung VII wurde Mesoporphyrin IX mit Lithiumaluminiumhydrid nach KALOJANOFF¹⁶ zum Mesoporphyrindipropanol

(V) reduziert, in das Dibromid VI verwandelt und letzteres in die Grignard-Verbindung übergeführt.

Durch Initiierung der Polykondensation der N-Carboxyanhydride des Glutaminsäure- γ -benzylesters bzw. des Phenylalanins wurden mit dem Hydrazid X⁴ die Fermentmodellester (Abb. 2) F₁ und F₂, mit den reaktionsfähigen Anhydriden¹⁷ VIIIa und VIIIb die Modellester F₃ und F₄ erhalten. Die Molgewichtsbestimmung erfolgte viskosimetrisch nach Ermittlung der K_m-Konstante für die STAUDINGERSCHE Gleichung unter Anlehnung an Molgewichtsbestimmungen mit Hilfe der Ultrazentrifuge¹⁸.

b) Zur Strukturierung und Strukturbestimmung wurden α -Filme aus Benzol durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels auf ebenen Glasgefäßen und anschließendem Verstrecken der Folien erzeugt. Die Strukturbestimmung erfolgte röntgenoptisch durch Ermittlung der Äquator- und Polreflexe (vgl. B, Abb. 2). Die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Angaben von C. H. BAMFORD, W. E. HANBY und F. HAPPEY²⁰.

Das röntgenoptische Ergebnis wurde bestätigt durch die Untersuchungen im Infrarot:

¹² Vgl. W. LAUTSCH, W. GEHRMANN, R. PASEDAG und KL. PRATER, *Chem. Ber.* 90 (1957) 470.

¹³ *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 874.

¹⁴ *Liebigs Ann. Chem.* 512 (1934) 239.

¹⁵ *Liebigs Ann. Chem.* 580 (1953) 48.

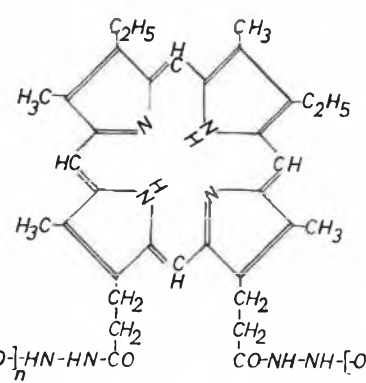
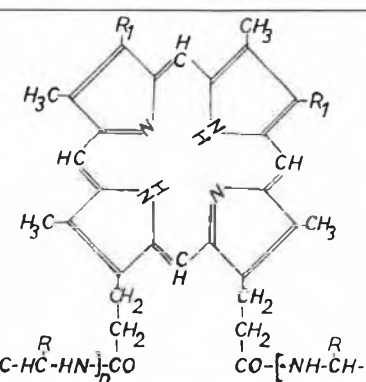
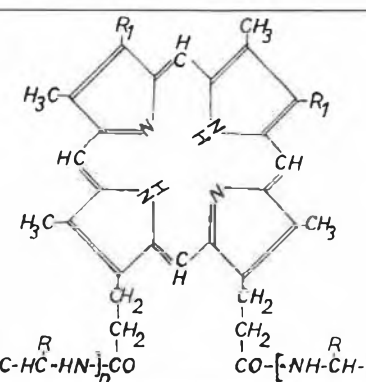
¹⁶ *Liebigs Ann. Chem.* 577 (1952) 147.

¹⁷ Zur Anhydrid-Initiierung (Azid) vgl. W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 125 (1956) 72.

¹⁸ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 161 (1958) 1.

¹⁹ W. LAUTSCH und E. SCHRÖDER, *Mh. Chem.* 88 (1957) 432.

²⁰ *Nature* 164 (1949) 138, ferner *Proc. Roy. Soc. A* 205 (1951) 30.

|  | Fermentmodellester | Molgewicht ⁵ | Optische Drehung ⁶ | |
|--|--|-------------------------|-------------------------------|--|
| | | | α -Form (Pyridin) | β -Form (Cl ₂ HCCOOH) |
|  | <i>F</i> ₁ : Mesoporphyrin-dihydrazid-poly-L-glutaminsäure- γ -benzylester ¹ R = -CH ₂ -CH ₂ -COOCH ₂ -C ₆ H ₅ | 33 100 | + 20° | - 24° |
| | <i>F</i> ₂ : Mesoporphyrin-dihydrazid-poly-(L-glutaminsäure- γ -benzylester-L-phenylalanin) ² (Molverhältnis 2:1) R = -CH ₂ -CH ₂ -COOCH ₂ -C ₆ H ₅ ; -CH ₂ -C ₆ H ₅ | 22 600 | + 34° | - 11° |
|  | <i>F</i> ₃ : Protoporphyrin-poly-L-glutaminsäure- γ -benzylester ³ R = -CH ₂ -CH ₂ -COOCH ₂ -C ₆ H ₅ R ₁ = -CH=CH ₂ | 14 300 | nicht bestimmt | nicht bestimmt |
| | <i>F</i> ₄ : Mesoporphyrin-poly-L-glutaminsäure- γ -benzylester ⁴ R = -CH ₂ -CH ₂ -COOCH ₂ -C ₆ H ₅ R ₁ = -C ₂ H ₅ | 24 200 | nicht bestimmt | nicht bestimmt |

A. Molgewicht und optische Drehung

| Fermentmodell | Röntgenoptisch ⁷ ; α -Film ⁸ | | | | | | Infrarot-Absorptionen | |
|---|--|--|--|-----------------------|----------------------|--------------------------------|--|----------------------------|
| | Äquatorreflexe | | | Polreflexe | | | α -Film ⁸ | β -Film ⁹ |
| | mm | Å | Intensität | mm | Å | Intensität | | |
| <i>F</i> ₁ : Mesoporphyrin-dihydrazid-poly-L-glutaminsäure- γ -benzylester | 5,03 8,84 10,03 17,75 20,75 26,70 32,65 34,75 | 25,0 14,3 12,6 7,21 6,21 4,87 4,07 3,85 | schwach schwach äußerst stark sehr stark stark diffus diffus diffus | 24,7 28,7 32,65 | 5,26 4,48 4,08 | sehr stark diffus diffus | 3,03 μ (NH) 6,03 μ (Amid I) 6,42 μ (Amid II) | |
| <i>F</i> ₂ : Mesoporphyrin-dihydrazid-poly-(L-glutaminsäure- γ -benzylester- ι -phenylalanin) | | | | | | | 3,03 μ (NH) 6,03 μ (Amid I) 6,42 μ (Amid II) | 6,11 μ 6,52 μ |

B. Strukturbestimmung

¹ Aus Mesoporphyrin-dihydrazid(X) + L-Glutaminsäure- γ -benzylester-N-carboxyanhydrid in Nitrobenzol, Verhältnis 1:200
² Wie ¹, unter Mitverwendung von ι -Phenylalanin-N-carboxyanhydrid in Nitrobenzol im Verhältnis 2:1
³ Aus Protoporphyrin-äthylkohlen säureesteranhydrid(VIII a) + L-Glutaminsäure- γ -benzylester-N-carboxyanhydrid in Chloroform
⁴ Aus Mesoporphyrin-äthylkohlen säureesteranhydrid(VII b) + L-Glutaminsäure- γ -benzylester-N-carboxyanhydrid in Chloroform
⁵ Viskosimetrisch bestimmt in Pyridin, für $c \rightarrow 0$ (aus Messungen für $c = 1,0; 0,5; 0,1$ und $0,05\%$)
⁶ 20°; $c = 0,5\%$; für $\lambda = 680$ nm
⁷ Abstand Präparat-Film 40,80 mm, Cu $K_{\alpha I}$
⁸ Aus Benzol-Lösung durch Verdunsten auf Glasoberfläche und anschließendem Strecken
⁹ Aus Dichloressigsäure

Abb. 2. Fermentmodellester: Molgewicht, optische Drehung und Struktur

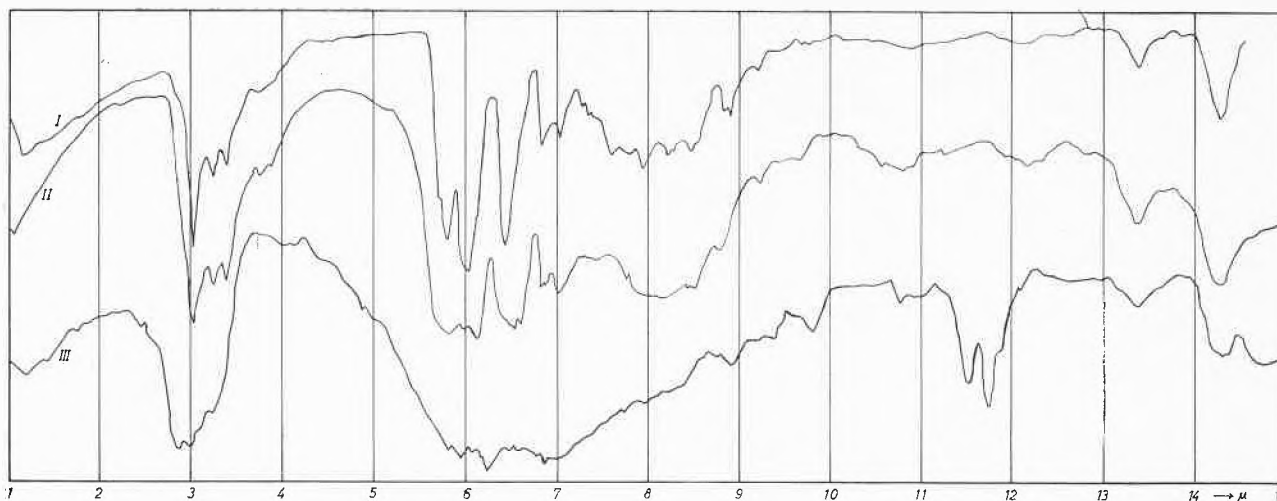


Abb. 3. Infrarotspektren von Mesoporphyrin-poly-(L-glutaminsäure-L-phenylalanin) (Molverhältnis 2:1)
I: α -Form (aus Dioxan-Wasser); II: β -Form (aus Dichloressigsäure); III: Na-Salz (in KBr)

| Fermentmodellsäuren | Mol- gewicht | Struktur der festen Präparate | | Struktur in Lösung ⁴ | | | |
|---|-----------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|
| | | α -Form ² | β -Form ³ | α -Form | | β -Form | |
| | | | | Pyridin (680 nm) | H ₂ O (690 nm) | Dichlor- essigsäure | H ₂ O (690 nm) |
| Mesoporphyrin-dihydrazid- poly-L-glutaminsäure ¹ «F ₁ -Säure» | 19 560 | 3,03 6,03 6,43 | 3,03 6,13 6,55 | | + 10° pH < 5,3 | | - 90° pH > 6,5 |
| Mesoporphyrin-dihydrazid- poly-(L-glutaminsäure-L- phenylalanin) (Molver- hältnis 2:1) «F ₂ -Säure» | 13 300 | | | + 36° | + 5° pH < 6,6 | - 11,5° | - 50° pH > 7,5 |

¹ Verseift mit HBr-SO₂, nach E. R. BLOUT und M. IDELSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 497, als Ester-Hämin

² Aus Pyridin oder Dioxan

³ Aus Dichloressigsäure

⁴ c = 0,5 %, 20°

Abb. 4. Fermentmodellsäuren: Molgewicht, optische Drehung und Struktur

In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von S. E. DARMON und G. B. B. M. SUTHERLAND²¹, W. T. ASTBURY, C. A. DALGLEISH, S. E. DARMON und G. B. B. M. SUTHERLAND²² sowie E. J. AMBROSE, A. ELLIOTT und Mitarbeitern²³ zeigt die α -Form Maxima bei 3,03, 6,03 und 6,42 μ , die β -Form bei 6,11 und 6,52 μ . Im polarisierten Infrarot fanden wir bei parallelem Vektor für die α -Form Banden bei 3,03 und 6,03 μ , bei senkrechtem Vektor bei 6,42 μ ; für die β -Form bei 3,03 und 6,15 μ . Dies gilt auch für die Fermentmodellsäuren bzw. für ihre Alkalisalze (Abb. 3) mit der Einschränkung, daß die undissoziierte Säure bevorzugt in der α -Form vorliegt (Abb. 3, I), jedoch aus Dichloressigsäure auch in der β -Form erhältlich ist (Abb. 3, II) (Absorptionsmaxima bei 3,03; 6,13 und 6,55 μ), das polymere Anion (Na-Salz, Abb. 3, III) liegt erwartungsgemäß²⁴ infolge der elektrostatischen Abstoßungskräfte der Carboxylanionen in der («zufallsgeknäuelten») β -Form vor. Charakteristisch ist die Carboxylion-Absorption bei 6,25 μ .

²¹ *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2074.

²² *Nature* (London) 162 (1948) 596.

²³ *J. Chem. Physics* 16 (1948) 877; *Nature* 163 (1949) 483, 859, ebenda 165 (1950) 921; *Proc. Roy. Soc. A* 205 (1951) 47.

²⁴ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 144 (1955) 88.

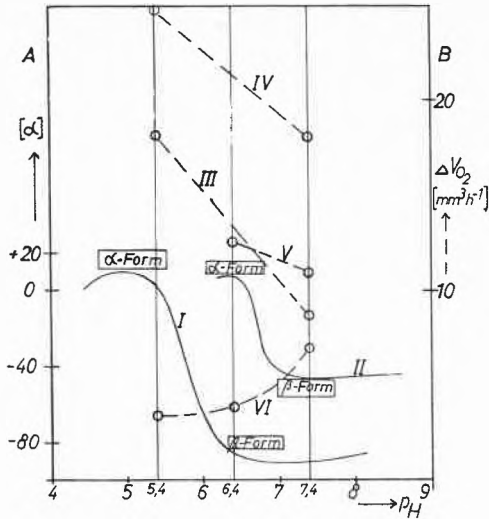
Nach P. DOTY²⁵ ist die optische Drehung *konfigurationsabhängig*: aus Abb. 2 (A) entnimmt man die Drehungsbeträge für die α -Form (Pyridin) sowie für die β -Form (Dichloressigsäure) bei $\lambda = 680 \text{ m}\mu$ der Fermentmodellester (F₁, F₂). Wir beschränken uns auf die Angabe der optischen Drehung außerhalb des Absorptionsgebiets der prosthetischen Gruppe (680 $\text{m}\mu$), es wurde jedoch auch die Rotationsdispersion ermittelt.

Aus Abb. 4 entnimmt man für die Fermentmodellsäuren die Beziehung zwischen der Struktur im festen Zustand bzw. in Lösung: Die rechtsdrehende α -Form (Pyridin) geht in die linksdrehende β -Form (Dichloressigsäure) über, der Vorgang ist reversibel. In Wasser sind beide Strukturen möglich²⁶.

Da die optische Drehung konfigurationsabhängig ist, folgt zwangsläufig, daß die optische Drehung pH-ab-

²⁵ P. DOTY, A. M. HOLTZER, J. H. BRADBURY und E. R. BLOUT, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4493.

²⁶ J. T. YANG und P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 764.



- A: Abhängigkeit der optischen Drehung vom pH-Wert für:
 I Mesoporphyrin-dihydrasid-poly-L-glutaminsäure ($c = 0,5\%$; $\lambda = 589\text{ nm}$)
 II Mesoporphyrin-dihydrasid-poly-(L-glutaminsäure-L-phenylalanin) ($\lambda = 690\text{ nm}$)
 B: Strukturabhängigkeit der katalytischen Wirkung¹ für α -Pyridoin von:
 III Mesohämin-dihydrasid-poly-L-glutaminsäure² («F₁-Säure»)
 IV Protohämin-poly-L-glutaminsäure («F₂-Säure»)²
 V Mesohämin-dihydrasid-poly-(L-glutaminsäure-L-phenylalanin) («F₂-Säure»)²
 VI Mesohämin²

¹ Verbrauch von O₂ in mm³/h (nach Abzug des Blindwertes) für 5 γ Fe bei 20°. ² 20 mg α -Pyridoin in 7,4 ml Phosphatpuffer + 0,3 ml Pyridin + H₃PO₄ zur elektrometrischen Einstellung der pH-Werte: 5,4, 6,4, 7,4 (je Meßgefäß).

| | pH 7,4 | pH 6,4 | pH 5,4 |
|---|--------|--------|--------|
| ohne Zusatz | 28,0 | 19,3 | 17,4 |
| mit Poly-L-glutaminsäure | 27,2 | — | 23,9 |
| mit Poly-(L-glu-L-phe) | 26,6 | 22,8 | — |
| mit Mesohämin | 35,0 | 23,2 | 20,8 |
| mit Mesohämin + Poly-L-glu | 34,5 | — | 30,4 |
| mit Mesohämin + Poly-(L-glu-L-phe) | 32,4 | 27,3 | — |
| mit Mesohämin-poly-L-glu | 36,7 | — | 35,6 |
| mit 6-Acrylsäurepyrrohämin-poly-L-glu | 38,4 | — | 33,0 |
| mit Mesohämin-poly-(L-glu-L-phe) | 38,9 | 31,9 | — |
| mit Protohämin-poly-L-glu | 46,0 | — | 42,2 |

C: O₂-Verbrauch (mm³/h) von α -Pyridoin durch Fermentmodelle und Mesohämin sowie durch gewichtsidentische Mischungen aus unsubstituierten Polypeptiden + Mesohämin (für je 5 γ Hämin-Fe)

Abb. 5 A-C. Strukturabhängigkeit der optischen Drehung und der katalytischen Wirkung von Fermentmodellen

hängig ist. Deshalb liegen die Fermentmodell-Säuren in der α -Form, ihre Anionen in der β -Form vor, wie man den Rechtsdrehungen im sauren und den Linksdrehungen am Neutralpunkt bzw. im alkalischen Gebiet entnimmt (Abb. 4). Der Drehungsumschlagpunkt ist abhängig vom Peptidkettenaufbau: Die Phenylalanin-Reste im copolymeren Fermentmodell F₂ bewirken

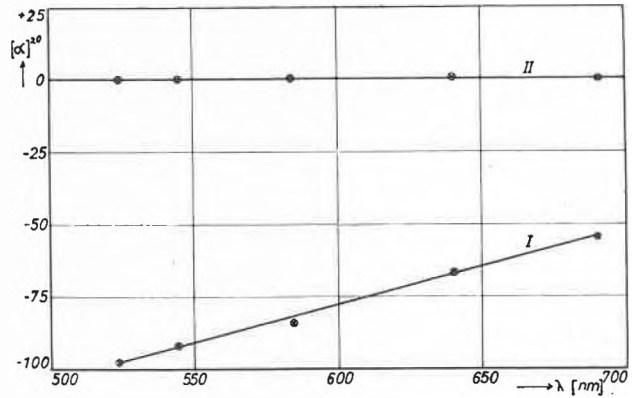


Abb. 5 D. Rotationsdispersion des Cyclo-glycyl-L-phenylalanyl-glycyl-L-phenylalanyl-glycyl in Dimethylformamid (I) und Dichloressigsäure (II) ($c = 1$)

eine Verschiebung des Umschlagpunktes zum Neutralpunkt hin, bedingt durch die Verringerung der elektrostatischen Abstoßungskräfte der Carboxyl-anionen. Dies geht besonders deutlich aus Abb. 5 hervor, in welcher gleichzeitig die Abhängigkeit der optischen Drehung (A-Ordinate) und der katalytischen Wirkung (B-Ordinate) von der Struktur, d. h. vom pH-Wert wiedergegeben ist.

Die Kurven I und II zeigen die Abhängigkeit der optischen Drehung vom pH-Wert; es ist ersichtlich, daß die Mesohämin-poly-L-glutaminsäure (I) bei $pH \leq 5,4$ in der α -Form, bei $pH > 6,4$ in der β -Form vorliegt. Die entsprechenden pH-Werte liegen für Mesohämin-poly(L-glutaminsäure-L-phenylalanin) (II) bei $pH 6,4$ bzw. $7,4$.

Für die katalytische Wirkung findet man eine entsprechende Abhängigkeit vom pH-Wert. Aus Abb. 5 B entnimmt man, daß die α -Form wirksamer ist als die β -Form (vgl. III, IV und V). Die katalytischen Wirkungen, die als Differenzbeträge für die betreffenden pH-Werte aus dem Sauerstoffverbrauch des Fermentmodells und dem Blindwert für das betreffende Substrat (α -Pyridoin) bei demselben pH-Wert gewonnen wurden (vgl. Abb. 5 C), sind strukturgebunden. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich von III bis V mit dem Kurvenverlauf für die prosthetische Gruppe (Mesohämin, VI). Dieser Tatsache begegnet man häufig bei den Enzymen, die Denaturierung ist meist mit dem Verlust oder einer starken Verminderung der Enzym-Aktivität verbunden. Sie besteht in einer $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung, wie E. J. AMBROSE, A. ELLIOTT und Mitarbeiter²⁷ am Insulin gezeigt haben.

Besonders eindrucksvoll geht die Abhängigkeit der optischen Drehung von der räumlichen Struktur hervor an Cyclopeptiden. Mit R. SHINGTE wurde gefunden, daß der Übergang der α -Form des Cyclo-glycyl-L-phenylalanyl-diglycyl-L-phenylalanyl-glycins in die β -Form (Bild 19) mit einer starken Änderung [von α] verbunden ist; Abb. 5 D zeigt dies. Der Vorgang ist reversibel.

²⁷ A. ELLIOTT, E. J. AMBROSE und C. ROBINSON, *Nature* 166 (1950) 194; ferner E. J. AMBROSE und A. ELLIOTT, *Proc. Roy. Soc. A* 208 (1951) 75.

Ein Vergleich der katalytischen Wirksamkeiten der Fermentmodelle vom Mesohämin-(III)- und Protohämin-Typ (IV) führt zu einer wesentlich höheren Aktivität des Vinylgruppen tragenden Prototyps. Vermutlich sind die beiden Vinylgruppen an der Elektronenfortleitung beteiligt, wie dies bereits vor mehreren Jahren angenommen wurde²⁸. Auch diese Tatsache ist aus der Enzymchemie bekannt: H. THEORELL und Mitarbeiter²⁹ zeigten, daß die Wirkung der Peroxydase beim Austausch der prosthetischen Gruppe (Protohämin) gegen Mesohämin stark absinkt, gegen die Hämine des Hämatoporphyrins, Pyrro- und Rhodoporphyrins sogar Null wird.

Offensichtlich findet auch die kernkonjugierte Verknüpfung der prosthetischen Gruppe mit der Polypeptidkette³⁰ (Abb. 1, XI) in der katalytischen Wirksamkeit ihren Ausdruck, wie man der Zahlentafel in Abb. 5 C entnehmen kann.

Schließlich sei noch auf die bereits früher häufig beobachteten Zwischenstoffwirkungen der Polypeptidkette⁷ und der prosthetischen Gruppe hingewiesen, wie dies aus den Werten für den Sauerstoffverbrauch (Abb. 5 C) hervorgeht. Der Struktureffekt geht auch aus der pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials hervor, wie der Vergleich des Redoxpotentials von Wirkungsgruppe (I) und Modell (II) in Abb. 4 b [Kolloid-Z. 161 (1958) 12] zeigt.

2. Energiefortleitung: α - und β -Leitung

In früheren Untersuchungen³¹ wurde an Fermentmodellen vom Oxydase-Typ gezeigt, daß eine Energiefortleitung über die Peptidkette wie in den hochgeordneten Systemen natürlicher Eiweißkörper und Enzyme (O. WARBURG und Mitarbeiter³²) erfolgt. Die Kohlenoxydverbindung der Mesohämin-poly-phenylalanin-glutaminsäure – die im Verhalten dem CO-Myoglobin (Quantenausbeute 1) entspricht, im Gegensatz zum CO-Hämoglobin (Quantenausbeute 4)^{32a} – erleidet bei intermittierender Einstrahlung von monochromatischem Licht der Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm in das Absorptionsgebiet der Phenylalanin-Reste eine Dissoziation, die mit annähernd derselben Quantenausbeute von 1 verläuft, unabhängig davon, ob man in das Absorptionsgebiet der Wirkungsgruppe oder der Polypeptidkette bzw. beider einstrahlt. Die Versuchsanordnung ließ jedoch keine Aussage zu über Weg und Entfernung der Energieleitung; es blieb auch offen, welche Form der Polypeptidkette (α - oder β -Form) leitungs befähigt ist.

²⁸ Vgl. Formelbild 2 in Kolloid-Z. 144 (1955) 100.

²⁹ H. THEORELL, S. BERGSTRÖM und A. AKESON, Ark. Kem. Mineralog. Geol. 16 A (1943) Nr. 13; siehe auch H. THEORELL, Z. physik. Chem. 272 (1942) 219.

³⁰ Vgl. Formelbild 1 in Kolloid-Z. 144 (1955) 100.

³¹ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, Kolloid-Z. 144 (1955) 82, vgl. II, Energiefortleitung, S. 83; ferner W. BROSER und W. LAUTSCH, Naturwiss. 42 (1955) 513, ferner Z. Naturforsch. 11b (1956) 453.

³² Biochem. Z. 193 (1928) 339, 214 (1929) 64; Angew. Chem. 45 (1932) 1; Biochem. Z. 255 (1932) 247.

^{32a} T. BÜCHER und E. NEGELEIN, Biochem. Z. 311 (1942) 163.

a) Nachweis der α -Leitung durch Impulzzählung

Aus diesen Gründen wurde – wie bereits berichtet^{32b} – die endständige Aminogruppe des Mesohämin-substituierten Polypeptids mit einer absorbierenden Gruppe, dem Chlorin e durch Umsetzung mit seinem gemischten Anhydrid konjugiert verknüpft (CO-Hämochromogen,

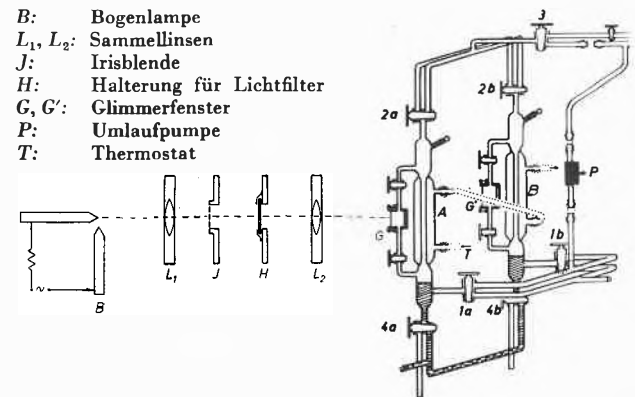


Abb. 6 A. Versuchsanordnung zur photochemischen Spaltung und Messung

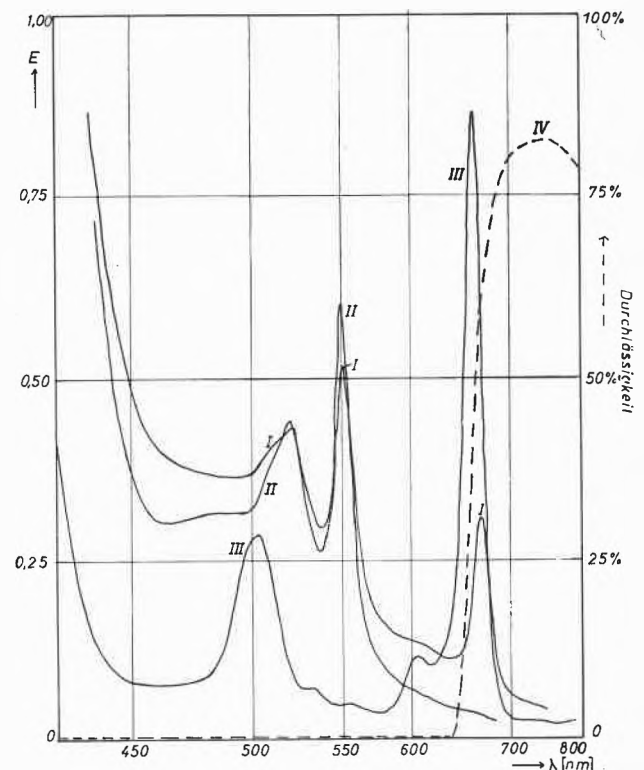
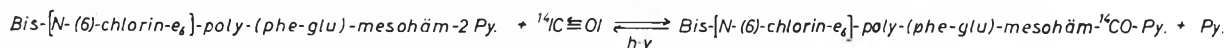
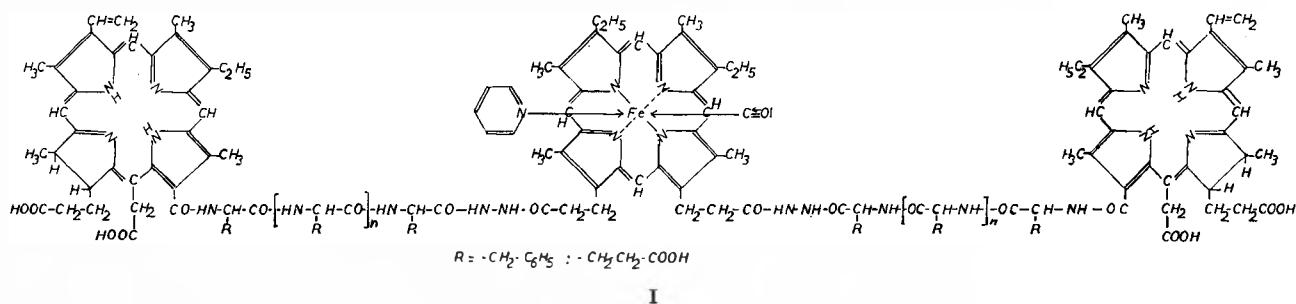


Abb. 6 B. Absorptionsspektren der Pyridinhämochromogene von Bis-[N-(6)-chlorin- e_6]-mesohämin-IX-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (I) ($c = 0,27\%$) und Mesohämin-IX-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (II) ($c = 0,112\%$), und von Chlorin- e_6 -(propionsäure; γ -essigsäure)-dimethylester (III) ($c = 2,53 \cdot 10^{-5}$ m) in Pyridin-Wasser (1:7); $d = 1$. Leybold-Filter > 640 nm (IV)

^{32b} W. LAUTSCH und Mitarbeiter, Neue Untersuchungen über Fermentmodelle, Teil II: Das Aktivierungsproblem, S. 17.



Energieleitung von Endgruppe zur Wirkungsgruppe

Formelbild I in Abb. 6). Das Spektrum des Chlorin-substituierten Oxydase-Modells (als Pyridin-Hämochromogen Kurve I, vgl. Abb. 6 B) setzt sich zusammen aus dem Spektrum des Chlorins e (III) und dem Oxydase-Hämochromogen (II). Die Absorptionsmaxima von I sind nach Rot verschoben: die Hämochromogen-Maxima von I gegenüber II um 12 bzw. 18 nm. Dasselbe gilt für die (hier nicht wiedergegebenen) CO-Hämochromogene. Es ist ersichtlich, daß das Pyridin-Hämochromogen des Oxydase-Modells oberhalb 640 nm keine nennenswerte Absorption besitzt im Gegensatz zu dem Chlorin- e -substituierten Hämochromogen I. Durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda > 640$ nm werden demnach die absorbierten Lichtquanten ausschließlich von der Endgruppe aufgenommen [vgl. (gestrichelte) Filterdurchlässigkeitskurve (Leybold-Filter Nr. 46801 $\lambda = 620$ nm : 0%; 640 nm = 40%; 700 nm = 80%)], während bei Einstrahlung von Licht im Bereich von 505 bis 545 nm (Leybold-Filter Nr. 46831) die Absorption in der Hauptsache auf die CO-Verbindungen der Mesohämin-Wirkungs-

gruppe, bei Einstrahlung von Licht im Bereich 370 bis 420 nm (Leybold-Filter Nr. 46833) auf Wirkungsgruppe + Endgruppe entfällt.

Die photochemische Dissoziation der Kohlenoxydverbindungen der Pyridin-Hämochromogene von I und II erfolgte durch Impulsvergleich unter Verwendung einer Versuchsanordnung, wie sie zur Messung von Gaseinschlußsystemen bzw. von Komplexbildungsreaktionen³³ diente (Abb. 6 A). Die Einstrahlung erfolgte bei den Glimmerfenstern G bzw. G' unter Verwendung von Leybold-Filtern unter Verwendung von ^{14}CO oder eines $^{14}CO-N_2$ -Gemisches, welches mit Hilfe der Pumpe P bis zur Gleichgewichtseinstellung umläuft. Es wurden Impulsvergleiche bei G (Dunkel) und G' (Licht) oder nacheinander in nur einem (G oder G') Reaktionsgefäß durchgeführt. Bei einer Fehlergrenze von etwa 1 bis 2% müssen mindestens 10000 Impulse gezählt werden. Aus den Impulsdifferenzen (Abb. 6 C) entnimmt man, daß die eingestrahlenen Lichtquanten von $\lambda > 640$ nm am Oxydase-Modell wirkungslos sind, während im Falle des Chlorin- e -substituierten Oxydase-Modells auch bei ausschließlicher Einstrahlung in die Chlorin-Endgruppe Spaltung an der Wirkungsgruppe erfolgt.

Bei der vorliegenden Versuchsanordnung (Durchführung der photochemischen Spaltung in Pyridin-Wasser* = 1:1) handelt es sich um die Energieleitung der α -Form, denn in diesem Lösungsmittelgemisch liegt überwiegend diese Form vor, wie aus der Strukturuntersuchung der Fermentmodellsäuren im festen und gelösten Zustand hervorgeht (vgl. Bild 4).

Die Untersuchungen zeigen, daß eine photochemische Leitung über lange Peptidketten sowohl in der α - wie in der β -Form möglich ist, bei der α -Form über mehrere hundert Aminosäure-Reste [Molgewicht der (bisher un-

| Einstrahlungsgebiet | Mesohäm- ^{14}CO -Pyridin-poly-(phe-glu) ¹ Impuls/Minute | | | Bis-[N-(6-chlorin- e_6)]-poly-(phe-glu)-mesohäm- ^{14}CO -Pyridin ¹ Impuls/Minute | | |
|--|--|------|-----------|--|-------|-----------|
| | dunkel | hell | Differenz | dunkel | hell | Differenz |
| 370-420 nm (Wirkgruppe + Endgruppe) | 145 | 115 | 30 | 137,9 | 116,8 | 21,1 |
| 505-545 nm (Wirkgruppe) | 145 | 125 | 20 | 137,9 | 127,0 | 10,9 |
| > 640 nm (Endgruppe) | 145 | 143 | 2 | 137,9 | 124,5 | 13,4 |

Abb. 6 C. Meßprotokoll

¹ ^{14}CO : 30 Vol. % (aus $H^{14}COONa$ 1 mC/mM). CO (inaktiv): 56 Vol. %. N_2 : 14 Vol. %.

Einwaage: 250 mg Mesohämin-poly-(phe-glu) bzw. 300 mg Bis-[N-(6-chlorin- e_6)]-mesohämin-poly-(phe-glu) in 15 ml Pyridin-Wasser (1:1) + Na-Dithionit

* Bedeutung für die Gleichgewichtslage^{33 a} $[Fe(Py)_2] + CO \rightleftharpoons [Fe(Py)CO] + Py$.

³³ Vgl. Abb. 19 in *Kolloid-Z.* 161 (1958) 33, bzw. Abb. 1 in W. LAUTSCH, H. RAUHUT, W. GRIMM und W. BROSER, *Z. Naturforsch.* 12b (1957) 307.

^{33 a} H. KREBS, *Biochem. Z.* 193 (1928) 347; ebenda 204 (1929) 322; ferner L. E. CLIFCORN, V. W. MELOCHE und C. A. ELVEHJEM, *J. Biol. Chem.* 111 (1935) 399.

tersuchten) Präparate 20000 bis 50000]. Eine direkte Übertragung (durch Knäuelung) von der absorbierenden Endgruppe zur Wirkungsgruppe entfällt aus strukturellen Gründen (α -Form), sie entfällt jedoch auch für die zufallsgeknäuelte β -Form auf Grund der statistischen Untersuchungen von W. KUHN und Mitarbeitern³⁴. Intermolekulare Energieübergänge müssen jedoch in Betracht gezogen werden (Konzentrationsabhängigkeit der photochemischen Leitung).

Das Kalottenmodell* der chlorin-substituierten Oxydase zeigt Abb. 6D: Die Leitung erfolgt über die beiderseitig der Wirkungsgruppe angegliederte α -Helix von der Chlorin-Endgruppe, welche in 6-Stellung konjugiert mit der Helix verknüpft ist, sowie über den benachbarten Phenylalanin-Rest (vgl. auch die räumliche Nachbarschaft der H-Atome der (Benzyl-)CH₂-Gruppe zur Peptid-Wendel, wie auch die Radikalotropie kerngebundener Methylgruppen^{34a} durch eine π -Komplex-Wechselbeziehung, welche in entsprechender Weise zwischen

dem Pyridin-Kern (Hämochromogenbildner) der Wirkungsgruppe ebenfalls zu der benachbarten Phenylalanin-Seitenkette die Leitung herstellt [Bedeutung der π -Komplexe für die Energieleitung (BRIEGLEB)^{34b}; die



Abb. 6D. Kalottenmodell des Bis-[N-(6-chlorin-e₆)]-poly-(phenylglu)-mesohäm-IX-2-Pyridin

Wirkungsgruppe ist mit der Polypeptidkette nicht konjugiert]. Die engen Wechselbeziehungen des Chlorin-Systems mit der Peptid-Struktur gehen auch aus der Existenz des (kristallisierten) Addukts des Mesochlorin e mit dem zyklischen Lysin-Peptiddisulfid (vgl. Abb. 24)

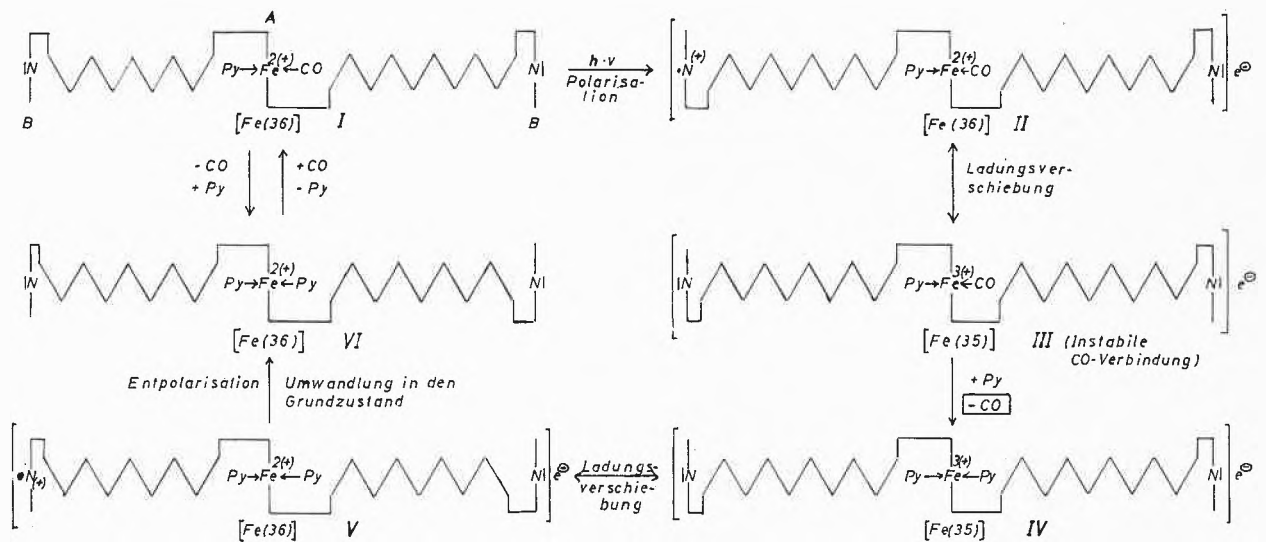
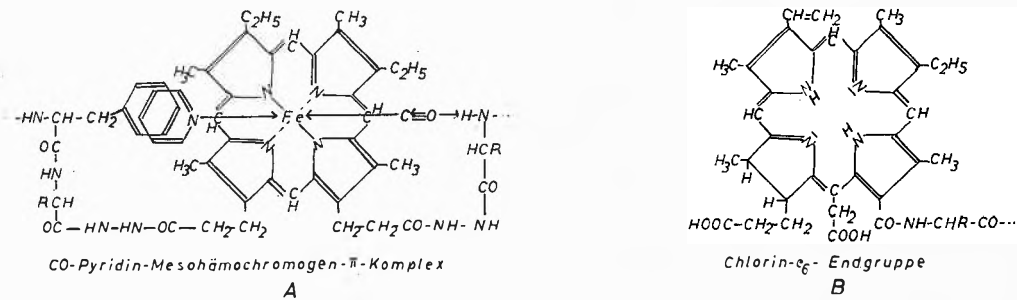


Abb. 6E. Mechanismus der photochemischen Dissoziation der CO-Verbindung des Bis-[N-(6)-chlorin-e₆]-poly-phenylalanin-glutaminsäure)-mesohäm-IX-pyridin-hämochromogens

* Von den (in Bild 6 D) Phe + Glu-Seitenketten der hier wiedergegebenen Wendelgänge der α -Helix sind aus Gründen der Übersichtlichkeit auf jeder Helix-Seite nur drei Phe-Seitenketten berücksichtigt und abgebildet. In der CO-Verbindung wird 1 Pyridin durch 1 CO ersetzt.

³⁴ W. KUHN und Mitarbeiter, Z. angew. Physik 4 (1952) 108.

^{34a} B. VENKATARAMAN und G. K. FRAENKEL, J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 2707; vgl. Zahl der Spitzen der paramagnetischen Resonanzspektren des Hydrochinon-Semichinonions (5) sowie des Durochinon-Semichinonions (13).

^{34b} G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Stuttgart 1937.

hervor (Auflageaddukt). Die Entdeckung der α -Leitung war durch diese besonderen Glücksumstände begünstigt.

Die Verknüpfung der Wirkungsgruppe mit der Chlorin-Endgruppe über die α -Helix führt demnach zu einer (scheinbaren) *Verschmelzung* der Elektronensysteme beider farbgebenden Gruppen infolge von (durch die Helix fortgeleiteten) Polarisationswirkungen: Das Molekül verhält sich wie ein *mesomeriefähiges* System, wie es für die Funktion von Redoxasen entworfen wurde [vgl. Schema 3 in *Kolloid-Z. 161* (1958) 24]. Wir erblicken in dem Nachweis der α -Leitung gleichzeitig den Beweis für einen Elektronenaustausch zwischen Wirkungsgruppe und Substrat-Wirkungs(einschluß)bereich (vgl. Schema 5, ebenda, S. 34).

Auch *optisch* läßt sich der Nachweis führen:

Jede Änderung an der Wirkungsgruppe ($\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$) führt zu einer Extinktionsveränderung der Rotbande der Chlorin-Endgruppen [vgl. in Abb. 9, *Kolloid-Z. 161* (1958) 18] Veränderung der Extinktionen beim Übergang der Hämi-(I) in die Hämo-(II)chromogen-Stufe]. Ähnliches gilt auch beim Vergleich der (hier nicht wiedergegebenen) Kohlenoxydverbindung mit dem Pyridin-Hämochromogen des Modells.

Aus der *Extinktion* der Rotbande läßt sich deshalb *keine Angabe* über die *Konzentration* an Chlorin-End-

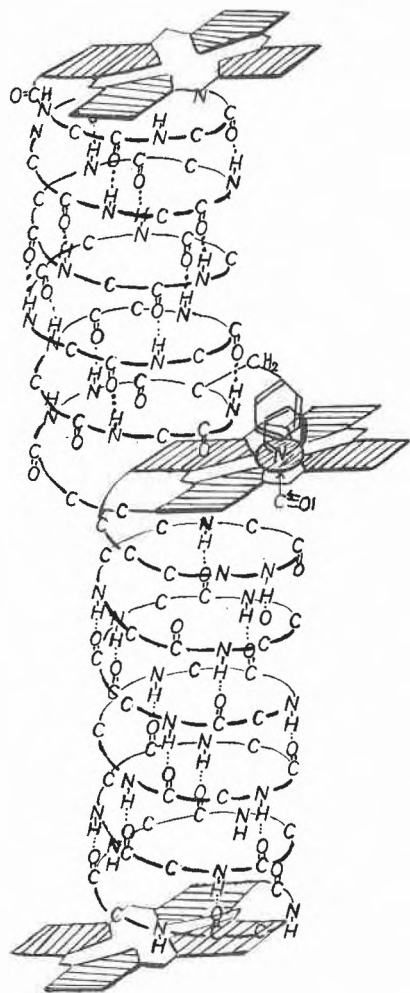


Abb. 6 F

gruppen herleiten. Dies ist vermutlich auch der Grund, warum die pK -Werte aus magnetischen und spektrophotometrischen Messungen von Gleichgewichten, z. B. Hämoglobin-HCN, voneinander abweichen^{34c}.

Der Vorgang beruht auf *Elektronenverschiebung*: Stabilisierung durch Ausbildung der Edelgaskonfiguration an der Wirkungsgruppe beim Übergang des Hämi-chromogens in das Hämochromogen. Dies hat zur Folge, daß das Molekül Radikalcharakter annimmt. Vermutlich ist das einsame Elektron nicht zu lokalisieren, da die Elektronenanordnung zwischen den beiden Grenz-anordnungen «hängen» bleibt.

Der Ladungsausgleich entspricht dem bei der Berliner-Blau-Gruppe^{34d}, welcher sich hier zwischen Liganden und Zentralatom, in unserem Fall über lange Bereiche geordneter Peptidstrukturen, vollzieht. Nach R. S. MULLIKEN^{34e} ist die durch *Anregung* erzeugte *Polarisation* der π -Elektronen mit einem Ladungstransport verknüpft. Wir stellen uns deshalb die *photochemische Dissoziation* wie folgt vor:

Das Kohlenoxyd-Hämochromogen (Abb. 6 E, I) [$[\text{O} \rightleftharpoons \text{C} \rightarrow \text{Fe}^{2(+)} (\bar{N} <) _5 (3d 10, 4s 2, 4p 6)]$] unseres chlorin-substituierten Oxydase-Modells unterliegt bei Einstrahlung von Licht in die Rotbande der Endgruppe einer durch die Helix verlaufenden *Polarisation*; der Grenzzustand II wird dabei nicht erreicht. Dies hat eine Ladungsverschiebung zur Folge (II \rightarrow III): da CO-Hämichromogene [$[\text{O} \rightleftharpoons \text{C} \rightarrow \text{Fe}^{3(+)} (\bar{N} <) _5 (3d 10, 4s 2, 4p 5)]$] *unstabil* sind, zerfällt das Molekül spontan (III \rightarrow IV). Dies hat zur Herstellung der Kryptonkonfiguration eine erneute Ladungsverschiebung zur Folge (IV \rightarrow V). Nach Rückkehr in den Grundzustand (VI) [$[\text{Fe}^{2(+)} (\bar{N} <) _6 (3d 10, 4s 2, 4p 6)]$] erfolgt Bildung der Ausgangsverbindung I (vgl. Ergebnisse magnetischer Messungen: CO-Hämoglobin^{34f} sowie Äthylcarbylamin-hämoglobin^{34g} (keine ungepaarten Elektronen) im Gegensatz zum Hämoglobin^{34h} (5 ungepaarte Elektronen), Hämoglobincyanid (ein ungepaartes Elektron).

Es läßt sich vorerst nicht entscheiden, ob der Weg der Leitung über die ebene α -Helix-Oberfläche (drei Leitungsbahnen, vgl. Abb. 6 F) oder über die hyperkonjugierte Struktur der Helix-Einheiten verläuft. Beide Wege sind offenbar möglich, denn sowohl die α - wie auch die β -Form zeigen Leitungseffekte, wie die früheren Untersuchungen bei Einstrahlung in die aromatischen Seitenketten der Phenylalanin-Reste gezeigt haben (Messungen an der β -Form, pH 9,45³¹).

^{34c} C. D. CORYELL, F. STITT und L. PAULING, *Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 633; R. HAVEMANN, *Biochem. Z.* 314 (1943) 118, ebenda 316 (1943) 138.

^{34d} FR. HEIN, *Chemische Koordinationslehre*, Leipzig 1950, vgl. S. 296.

^{34e} *J. Chem. Physics* 7 (1939) 14, 20, 21.

^{34f} L. PAULING und C. D. CORYELL, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 22 (1936) 210.

^{34g} CH. D. RUSSEL und L. PAULING, ebenda 25 (1939) 517.

^{34h} C. D. CORYELL und L. PAULING, *J. Biol. Chem.* 132 (1940) 769; C. D. CORYELL, F. STITT und L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 633.

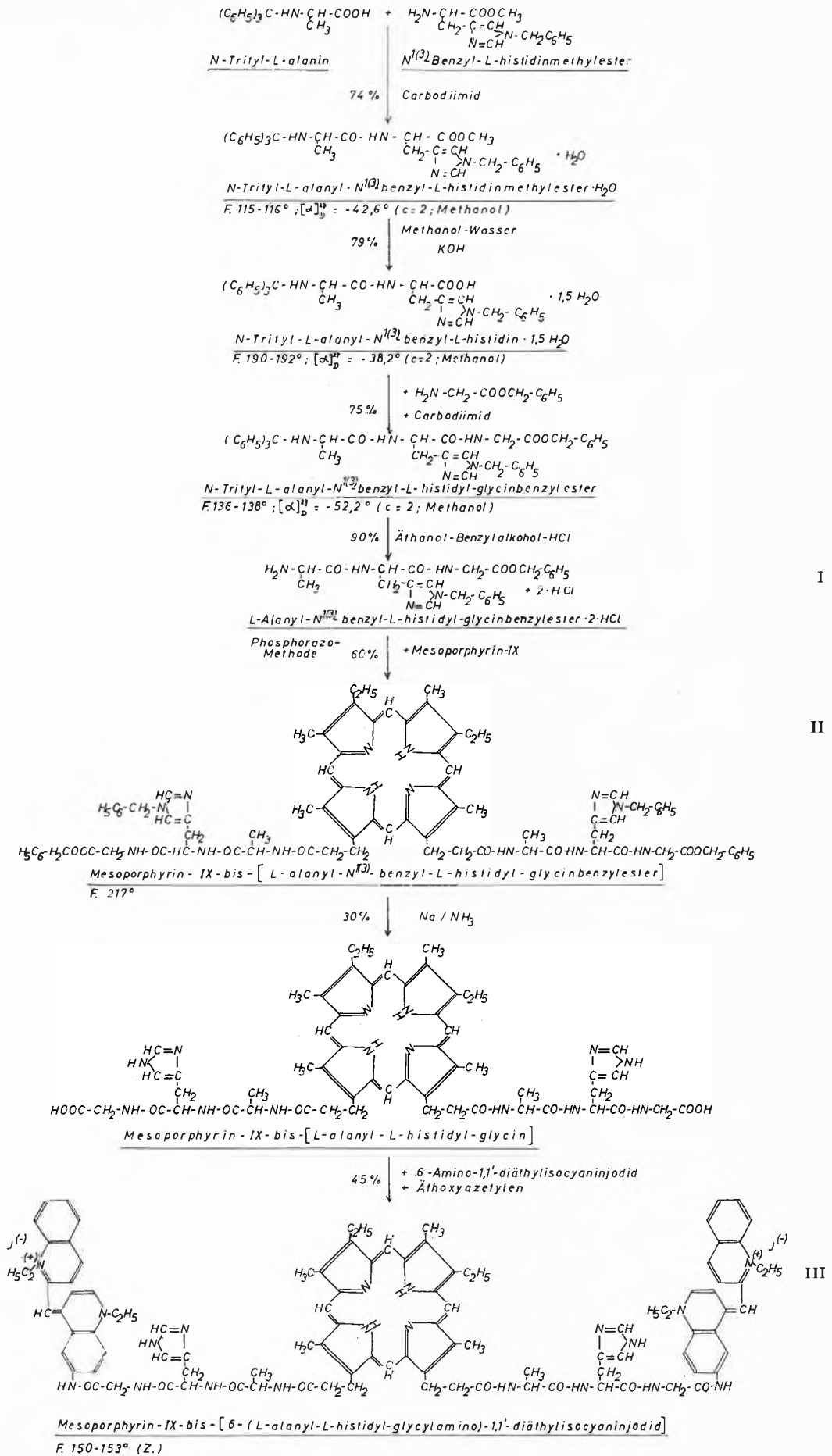


Abb. 7

b) Nachweis der β -Leitung auf optischem Wege

Kürzlich konnten wir bei der Bearbeitung des Problems der *Energieübertragung* zwischen *getrennten* Polypeptidketten wahrscheinlich machen, daß *aromatische* bzw. *heterozyklische* Seitenketten der die Peptidketten aufbauenden Aminosäure-Reste erforderlich sind, denn der Poly-alanin-Typ war zur Energieübertragung nicht befähigt: die zu erwartende Vervielfachung der photochemischen Zerfallskonstante bei der Spaltung des Kohlenoxydkomplexes des Mesohämin-poly-(phenylalanin-glutaminsäure)-pyridin-hämochromogens blieb bei Einstrahlung in die Isocyaningruppe des Polyalanyl-6-amino-diäthyl-isocyanin-jodids³⁵ aus.

Mit H.-J. JULIUS wurde deshalb die *Synthese* des Mesoporphyrin-IX-bis-[6(L-alanyl-L-histidyl-glycyl-amino)-

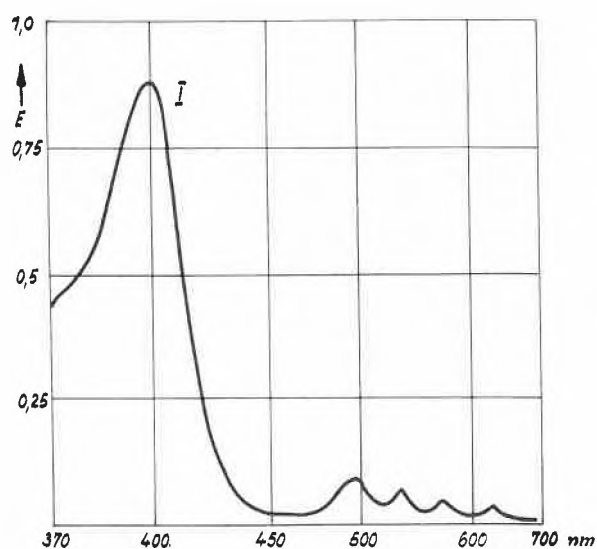
³⁵ W. LAUTSCH, W. BROSER und V. GÖDICKE, *Z. Naturforsch.* 12b (1957) 303; vgl. auch W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 161 (1958) 1, insbesondere S. 24-5.

1,1'-diäthyl-isocyanin-jodids] (Formel III in Bild 7) durchgeführt.

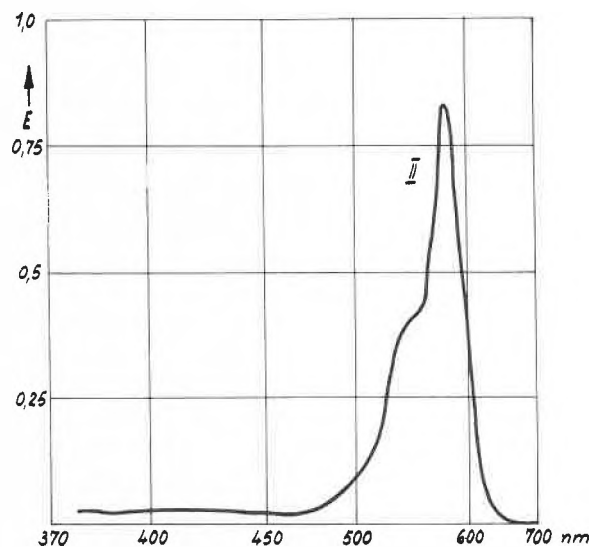
Zu diesem Zweck wurde der mit P. ZSCHENDERLEIN hergestellte L-Alanyl-N-1(3)-benzyl-L-histidyl-glycin-benzylester I nach der Phosphorazo-Methode mit Mesoporphyrin IX zum Mesoporphyrin-IX-bis(L-alanyl-N1(3)-benzyl-L-histidyl-glycin-benzylester) gekuppelt (II), ein Verfahren, das mit B. WIEMER sich als erfolgreich zur Verknüpfung von Porphinpropionsäuren mit Polypeptiden zwecks Gewinnung *linearer* Oxydase-Modelle mit elektronenfortleitenden, komplexbildenden *Histidin*-Resten erwiesen hat³⁶. Nach Abspaltung der Schutzgruppen nach DU VIGNEAUD mit Natrium in flüssigem NH_3 wurden die Carboxyl-Endgruppen des Mesoporphyrin-IX-bis-(L-alanyl-L-histidyl-glycin) mit dem 6-Amino-1,1'-diäthyl-isocyanin-jodid durch Anwendung des Äthoxy-acetylen-Verfahrens von J. F. ARENS³⁷ umgesetzt (III).

³⁶ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 161 (1958) 1, Teil IV, Schema 7, S. 38.

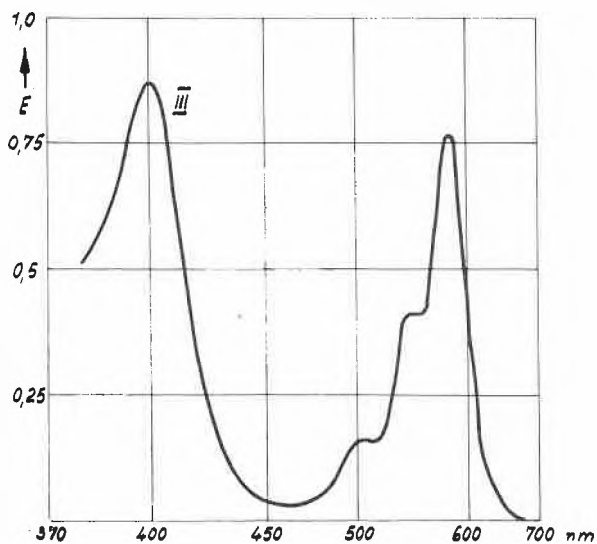
³⁷ *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas* 74 (1954) 769.



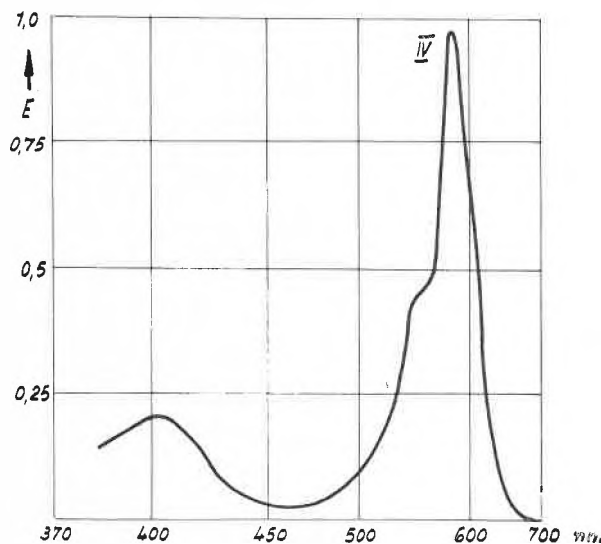
I: Mesoporphyrin-IX-dimethylester. $c = 4,952 \cdot 10^{-6}$ m;
 $\epsilon_{402} = 1,79 \cdot 10^5$



II: 6-Carbobenzoyglycylamino-1,1'-diäthylisocyaninjodid.
 $c = 2 \cdot 4,952 \cdot 10^{-6} = 9,904 \cdot 10^{-6}$; $\epsilon_{574} = 0,84 \cdot 10^5$



III: Gemisch aus I und II im Molverhältnis 1:2.
 $c_1 = 4,952 \cdot 10^{-6}$; $c_2 = 2 \cdot 4,952 \cdot 10^{-6} = 9,904 \cdot 10^{-6}$;
 $\epsilon_{402} = 1,76 \cdot 10^5$; $\epsilon_{574} = 0,78 \cdot 10^5$



IV: Mesoporphyrin-IX-bis-[6-(L-alanyl-L-histidyl-glycylamino)-1,1'-diäthylisocyaninjodid]. $c = 4,952 \cdot 10^{-6}$; $\epsilon_{402} = 0,43 \cdot 10^5$;
 $\epsilon_{573} = 1,99 \cdot 10^5$

Wie man aus den Absorptionsspektren (vergleichbare Konzentrationen) in Bild 8 entnimmt, ist das Modell III (Kurve IV) auf Grund der Lage der Absorptionsmaxima im Blau und Rot ausgezeichnet für photochemische Untersuchungen durch Messungen der CO-Dissoziation bei vergleichender Einstrahlung in die Blaubande der Wirkungsgruppe bzw. in die hohe Rotbande der Iso-cyanin-Endgruppen geeignet, wie sich dies durch Vergleich der Absorptionskurve für das acylierte Amino-isocyanin (Kurve II) mit der prosthetischen Gruppe (Mesoporphyrin IX, Kurve I) ergibt. In Kurve III liegt

Offensichtlich erfolgt der Elektronen-Übergang von der *Sensibilisator*gruppe (Elektronen-Donator) über die Peptidkette durch Vermittlung des Histidin-Rests zum *Porphin*-Gerüst (Elektronenakzeptor), also über dieselbe Gruppe (Imidazol), welche bei den Hämochromogenen die Leitung zum Zentralatom bewirkt: Der Effekt entspricht dem einer *Hydrierung* (Umwandlung in den Leukofarbstoff).

Eine unmittelbare Wechselbeziehung der π -Elektronen durch Aufeinanderlagerung von Wirkungs- und Endgruppe ist nicht auszuschließen (Bild 9), die Bildung

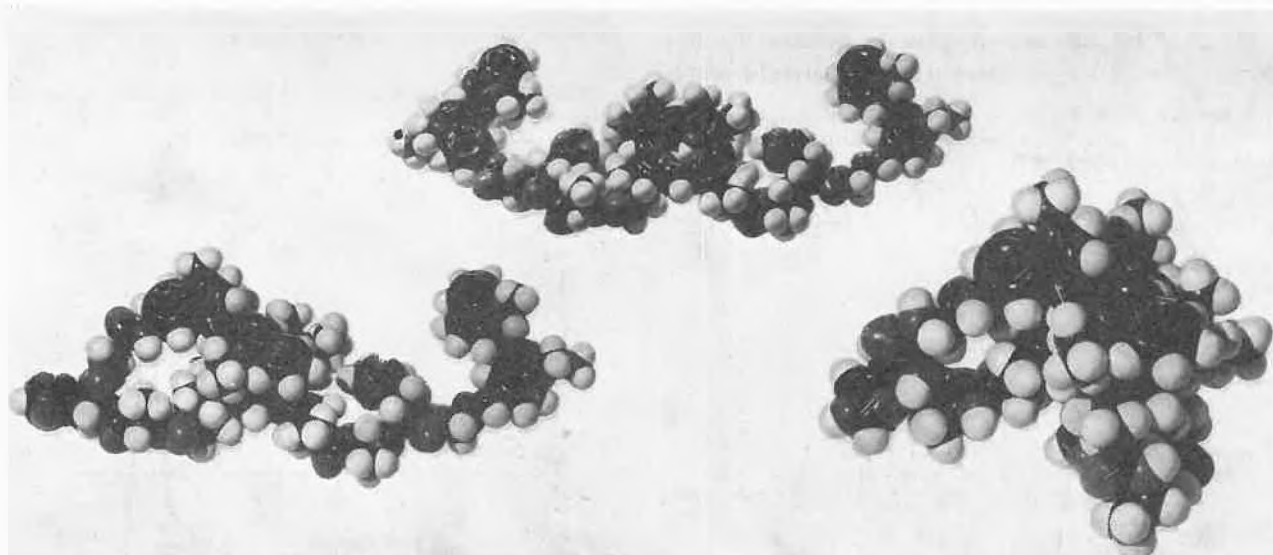


Abb. 9. Kalottenmodelle des Mesoporphyrin-IX-bis-[6(L-alanyl-L-histidyl-glycylamino)-1,1'-diäthylisocyaninjodid]

die *Mischung* aus acyliertem Amino-Isocyanin und Mesoporphyrin-IX im Molverhältnis 2:1 vor, d. h. im selben Molverhältnis, wie es in dem Modell III (Kurve IV) unter Peptidketten-Verknüpfung enthalten ist. Der Vergleich der Extinktionen der Mischung (Kurve III) sowie der Komponenten (Kurven I und II) mit dem Modell (Kurve IV) führt zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Extinktion der *Blaubande* des Mesoporphyrins bei 402 nm auf etwa ein Viertel gesunken ist (von $1,76 \cdot 10^5$ auf $0,43 \cdot 10^5$), während die *Rotbande* des Isocyanins eine Erhöhung erfahren hat (von $0,78 \cdot 10^5$ auf $1,99 \cdot 10^5$). Deshalb entfallen Konzentrationsbestimmungen von farbgebenden Gruppen durch Extinktionsmessung ihrer Banden. Aus demselben Grunde führt die Vermessung der Rotbande des Chlorin-Modells (Abb. 6B, I) zu falschen Aussagen über den Gehalt an Chlorin-Endgruppen.

Das Ergebnis bedeutet, daß die beiden farbgebenden Gruppen in Gestalt des Mesoporphyrins IX und der Isocyanin-Reste vermutlich über die Peptidkette in eine Wechselbeziehung getreten sind, wie dies von Polyenen her bekannt ist, d. h. die die beiden farbgebenden Gruppen verknüpfende *Polypeptidkette* verhält sich wie ein konjugiertes System.

von Scheibeschens «Polymeren» scheidet jedoch aus (Messung im Konzentrationsgebiet 10^{-5} bis 10^{-6} m).

In dieses Untersuchungsergebnis fügen sich zwanglos unsere früheren Befunde über die Energiefortleitung in Peptidketten von Oxydase-Modellen ein, die an der β -Form (bei pH 9,45) durchgeführt wurden³⁸, wie auch unsere *polarographischen* Untersuchungen an Cytochrom-Modellen, welche – ebenfalls an der β -Form (in $n/10$ NaOH) dieser Modelle zu einer Verzwanzigfachung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für das Modell beim Vergleich mit dessen Wirkungsgruppe für die Reduktionsstufe des Wasserstoffperoxyds geführt hatten³⁹. Auch aus diesen Untersuchungen folgt, daß beide Strukturen (α - und β -Form) zur Energieleitung befähigt sind.

Die mit H.-J. JULIUS und I. SOMMER aufgebauten Modelle sind für die Vorgänge in der photographischen Platte sowie allgemein für photochemische Vorgänge, insbesondere für Modellreaktionen zur Assimilation, von Interesse. Wir haben bereits mit derartigen Untersu-

³⁸ W. BROSER und W. LAUTSCH, *Z. Naturforsch.* 11b (1956) 453.

³⁹ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 144 (1955) 82, vgl. insbesondere Abb. 1 a und 1 b auf S. 82 und 83.

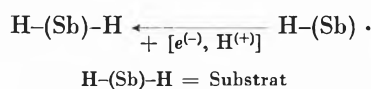
chungen, die Dissoziations-, Umlagerungs- und Kondensationsreaktionen zum Gegenstand haben, begonnen.

Auch zum Studium von Vorgängen, die den *Seh-* und *Hörvorgang* betreffen, könnten diese Modelle von Interesse sein: Die Untersuchung der Photoleitung nach Einschaltung eines Einschlußbereiches mit Disulfid- oder Cyclopeptidstruktur (in III, Abb. 7) [vgl. auch Abb. 17, S. 100, in *Kolloid-Z.* 144 (1955) 82] zur Aufnahme eines Farbstoffmolekels⁴⁰ oder eines Gasmolekels⁴¹ in die die farbgebenden Gruppen verknüpfende Peptidkette sollte zum Chemismus dieser Vorgänge beitragen, denn angeregte Zustände (Farbstoffeinschluß) und druckabhängige Gleichgewichte (Gaseinschluß) müssen durch Extinktionsveränderungen der farbgebenden Endgruppen nachweisbar und meßtechnisch verfolgbar sein.

c) Radikalotropie

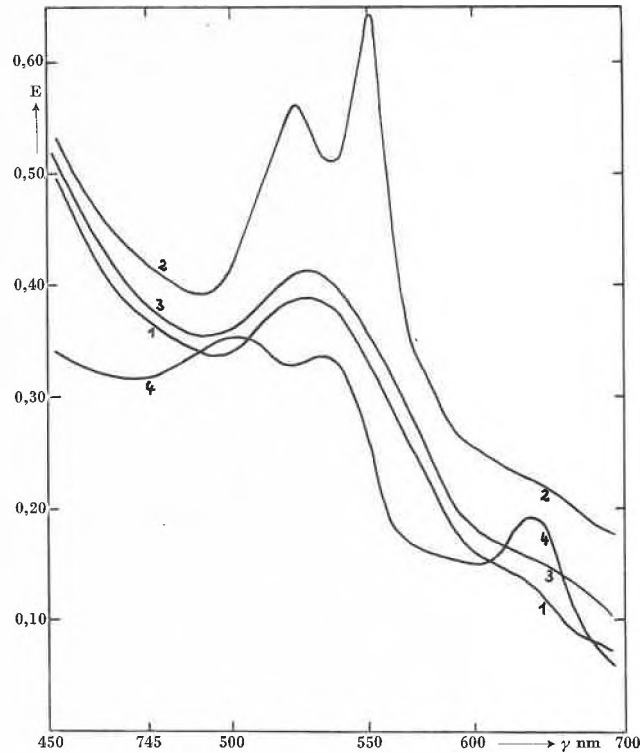
Daß eine mit einem Redoxsystem verknüpfte Peptidkette *Radikalcharakter* annehmen kann, zeigen die mit E. BOEDEFELD durchgeführten Versuche (Bild 10).

Das Mesohämin-IX-bis-[L-histidyl-L-tyrosin] (I) besitzt *Zwitterionenstruktur* und liegt sowohl in Phosphatpuffer (pH 7,3) wie auch in Dimethylformamid-Benzol als Histidin-hämichromogen (Kurve 1, Abb. 10) vor. Reduktionsmittel, wie Dithionit, überführen I in das Hämochromogen (II, Kurve 2), dessen (schwer formulierbare) polarisierte Grenzform III bzw. ein zwischen beiden Grenzformen liegender Zustand durch Zusatz von *Triphenylmethyl* einem Ladungsaustausch zum Hämichromogen (Kurve 3) unterliegt, ein Vorgang, der nur mit der Annahme eines dem *gesamten System* angehörenden *ungepaarten* Elektrons, welches an das Tritylradikal unter Bildung des Salzes IV abgegeben wird, zu verstehen ist: Ein unmittelbarer Elektronenübergang vom Zentralatom zum Tritylradikal scheidet aus *räumlichen Gründen* aus. Als *Beweis* dafür kann der Übergang des Hämichromogens (I) unter Zusatz von *Tritylchlorid* unter Tritylierung des am Aufbau von I beteiligten Histidin- und Tyrosin-Restes in das *Hämin* (V, Kurve 4) gelten, eine Umwandlungsreaktion, die auch auf Zusatz von *Triphenylmethyl* (im Überschuß) beobachtet wird. Die raumsperrende, mit dem Imidazolring in Resonanz tretende Triphenylmethylgruppe am Histidinrest löst die koordinativen Bindungen der beiden Histidinreste zum Eisen. Auch eine Addition des Tritylchlorids an das Zwitterion unter Veresterung muß in Betracht gezogen werden. Im übrigen entspricht der Hydrierungsprozeß II → IV dem von der Semichinon- zur Hydrochinonstufe verlaufenden Vorgang des im Redoxgleichgewicht stehenden Substrats [vgl. Schema 3, S. 24, *Kolloid-Z.* 161 (1958) 1]:



⁴⁰ W. LAUTSCH und D. GÜNTHER, *Naturwiss.* 44 (1957) 492.

⁴¹ W. LAUTSCH, H. RAUHUT, W. GRIMM und W. BROSER.



- 1 Hämichromogen
 - 2 Hämochromogen, aus 1 + Dithionit
 - 3 Hämichromogen, aus 2 + Triphenylmethyl
 - 4 Mesohämin-IX-bis-[L-histidyl-L-tyrosin], aus 1 + Tritylchlorid sowie 1 + Triphenylmethyl
- c = 5 · 10⁻⁵ m in Dimethylformamid/Benzol (9:1)

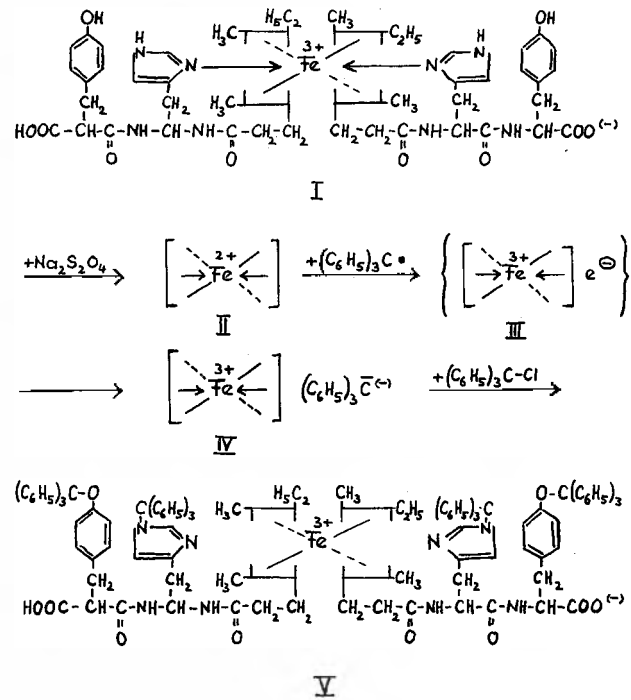


Abb. 10. Mesohämin-IX-bis-[L-histidyl-L-tyrosin] und seine Derivate

II. Oberflächenstruktur und Einschlußsysteme

1. Aufbau von Katalysatorbereichen

Die Beobachtung an zyklischen Disulfiden vom Tyrosin-Typ mit Anordnungen der Substituenten in 1,4-Stellung, wie sie im L-Cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cystein-disulfid gegeben ist, führte zur Auffindung von Addukten mit *o*- und *p*-Chinonen⁴² (*p*-Chinon-Addukt: $C_{34}H_{38}O_{11}N_6S_2 + 2H_2O$ ($M = 807,9$)). Bild 11 zeigt, daß das Chinon-Molekel zwischen den aromatischen Resten des zyklischen Disulfids eingelagert wird.

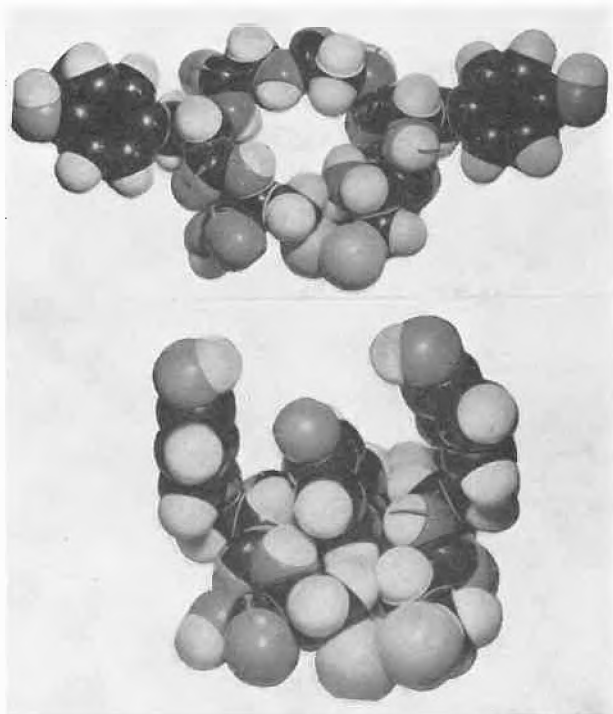


Abb. 11. Zyklisches Disulfid des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cysteins und dessen Chinon-Addukt

Das als π -Komplex eingelagerte Chinon-Molekel ist mit dem Peptid in Wechselbeziehung getreten. Auch das UV-Spektrum⁴² beweist dies. Das mesomere Addukt ist, wie die Chinhydrone-Typen^{42a}, durch die Gegenwart aller drei Reduktionsstufen (Chinon-, Hydrochinon- und Semichinon-Stufe) gekennzeichnet. Im Addukt läßt sich die Gastmolekel durch NH_3 -Reaktion, die Wirtsmolekel (Aminogruppe) mit Ninhydrin bzw. mit NaCN-Nitroprussidnatrium (SH-Gruppen) nachweisen. Beide Reaktionen werden durch das anwesende Chinon beeinflusst, beide Komponenten des Addukts können nach saurer Reduktion isoliert werden.

⁴² W. LAUTSCH und D. GÜNTHER, *Naturwiss.* 44 (1957) 492.

^{42a} S. GRAWIK *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 1802; sowie L. MICHAELIS und Mitarbeiter, *ebenda* 60 (1938) 1678; A. HANTZSCH, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 49 (1916) 522.

Die zwischenmolekularen Wechselbeziehungen der in 1,4-Stellung angeordneten Tyrosin-Reste in dem oben genannten Disulfid hatten uns bereits früher zur Annahme derartiger Wechselbeziehungen an eingeschlossenen «adsorbierten» Gastmolekeln zwischen entsprechend angeordneten aromatischen oder heterozyklischen Substituenten an der α -Helix PAULINGS geführt. In Bild 12 sind diese Wechselbeziehungen von Seitenketten in 1,4-Stellung zwischen der α -Helix und einer Substrat-Helix zur Zwischenstoffbildung bei enzymatischen Vorgängen angedeutet (Begründung der Bedeutung der Oberflächenstruktur):

Im Modell kann man erkennen, daß damit auch Fragen, die die sterische Spezifität berühren^{42b}, ihre Erklärung finden (Bild 13a), denn bereits die konfigurative Umstellung einer Einheit der Enzym-Helix stellt die zwischenmolekularen Wechselbeziehungen der Seitenketten in Frage (Bild 13b). Diese Vorstellung war auch der Anlaß zum Aufbau von *Katalyse-Bereichen* (mit G. BOROSCHESKI). Der Aufbau eines solchen Bereichs (Bild 14) hatte zur Voraussetzung, daß die beiden Tyrosin-Gruppen in der späteren α -Helix sich ebenfalls in 1,4-Stellung befinden; darüber hinaus erschien es zweckmäßig, diesen Bereich durch eine *Disulfidbrücke* zu sta-

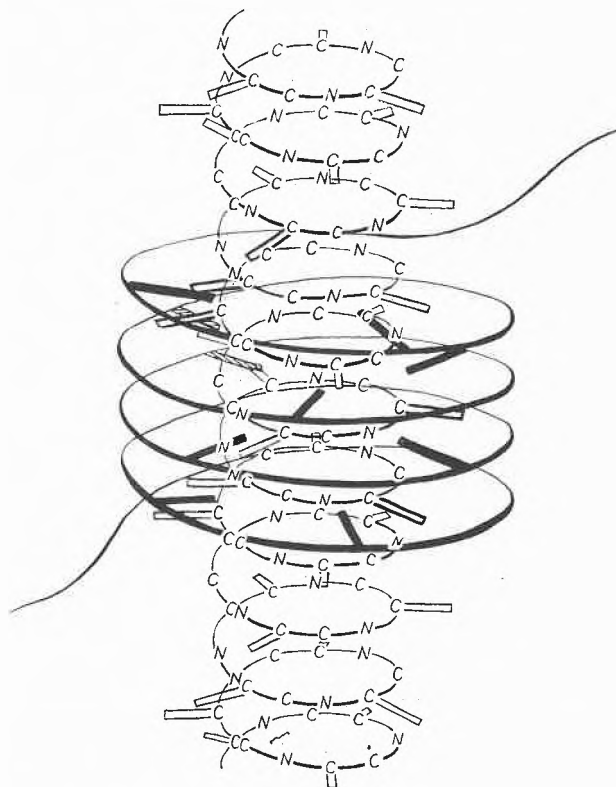
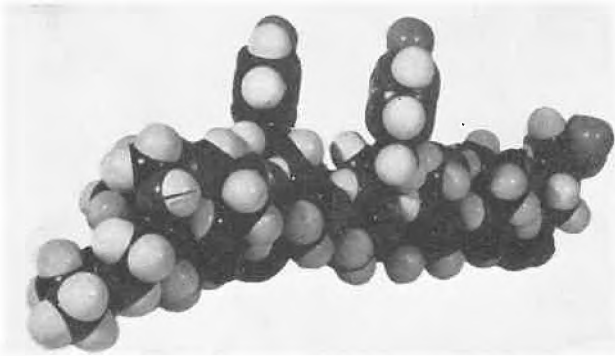
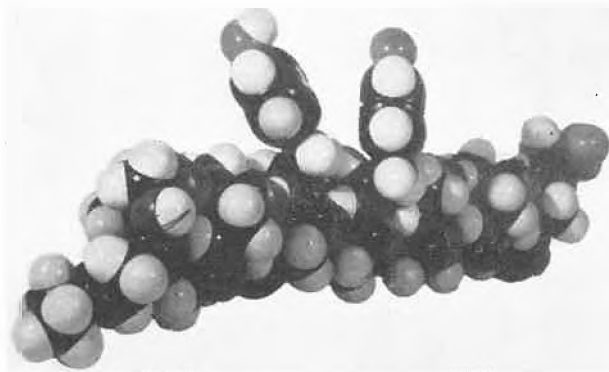


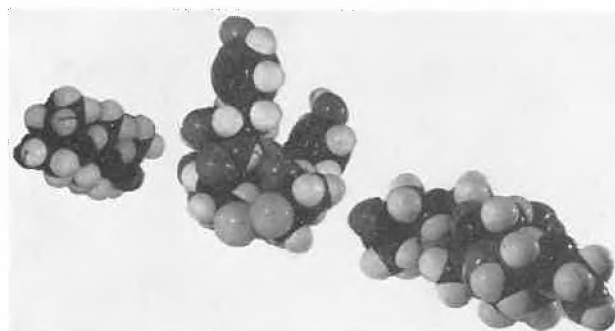
Abb. 12

^{42b} Absolute Konfigurationsbestimmungen (D-Isoleucin), J. TROMMEL und J. M. BIJOVET, *Acta Crystallogr.* (London) 7 (1954) 703.

Abb. 13. a) α -Helix mit zwei L-Tyrosin in 1,4-StellungAbb. 13. b) α -Helix mit D- und L-Tyrosin in 1,4-Stellung

bilisieren. Die Betrachtungen am Kalottenmodell zeigten, daß die α -Helix ebenfalls nur eine Konstruktion der Disulfidbrücke mit Cysteineinheiten in 1,4-Stellung zuläßt, wenn nicht, wie beim Insulin (H. LINDLEY⁴³), eine Änderung des Drehungssinns der die α -Helix aufbauenden Polypeptidkette in Betracht gezogen werden muß.

Mithin war die Synthese des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-glycyl-L-cysteinyl-L-tyrosyl-glycin-disulfids angezeigt. Bild 14 zeigt die beiderseitig durch Polymerisation an die Aminoanfangs- und Carboxylendgruppe anzugliedernde «unspezifische» Polypeptidkette. Bild 15 zeigt den Syntheseweg.

Abb. 14. Katalysatorbereich (zyklisches Disulfid des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-glycyl-L-cysteinyl-L-tyrosyl-glycin mit zwei anzugliedernden Polypeptid- α -Helix)

⁴³ *Biochem. Biophysica Acta* (Amsterdam) 18 (1955) 198.

Durch Verdopplung der (mit D. GÜNTHER⁴⁴) zum Aufbau unseres ersten zyklischen Disulfids vom Tyrosintyp verwendeten Tripeptidsequenz (L-cys-L-tyr-gly) wurde durch Kondensation des N-Cbo-S-benzyl-L-cysteinyl-L-tyrosyl-glycins (I) mit dem S-benzyl-L-cysteinyl-L-tyrosyl-glycin-äthylester nach der Carbodiimid-Methode bzw. nach der Azid-Methode durch Kondensation des aus dem Hydrazid (III) mit II resultierenden N-Cbo-S-benzyl-L-cysteinyl-L-tyrosyl-glycyl-S-benzyl-L-cysteinyl-L-tyrosyl-glycin-äthylester (IV) gewonnen, durch alkalische Verseifung und anschließende Abspaltung der Schutzgruppen nach DU VIGNEAUD, Abscheidung des Hexapeptids (V) als Silbermercaptid und durch anschließende Behandlung mit H₂S und Luftoxydation erhielt man das zyklische Disulfid des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-glycyl-L-cysteinyl-L-tyrosyl-glycin (VI).

Mit der Angliederung einer Poly-glutaminsäure- α -Helix (Bild 14) durch Initiierung über die Aminogruppe bzw. über das gemischte Anhydrid der Carboxylgruppe des zyklischen Disulfids sind wir zurzeit beschäftigt. Erst nach Einbau von VI in die Poly-glutaminsäure- α -Helix kommen die Tyrosinreste des Katalysatorbereichs in die für Einschlußvorgänge bei der Zwischenstoffkatalyse geforderte räumliche Anordnung.

2. Oberflächenstruktur und Gruppenspezifität

Die erstmals mit D. GÜNTHER beobachtete Adduktbildung des zyklischen Disulfids vom Tyrosin-Typ mit 1,4-Stellung der Tyrosin-Reste mit *o*- und *p*-Chinonen führte zum Aufbau weiterer zyklischer Disulfide und Cyclopeptide mit aromatischen und heterozyklischen Seitenketten in 1,4-Stellung, hatten wir doch frühzeitig auf den Zusammenhang zwischen Cyclopeptidstrukturen und Einschlußverbindungsbildung hingewiesen⁴⁵.

Offensichtlich kann man die Frage der Gruppenspezifität durch die Synthese entsprechend aufgebauter zyklischer Disulfide und Cyclopeptide durch das Studium ihrer Addukte aufklären und damit auch die Bedeutung derartiger Sequenzen in natürlichen Eiweißkörpern, Enzymen, Antigenen und Antikörpern begründen und vielleicht auch einen Beitrag liefern zur Deutung der extrem hohen Giftigkeit von Toxinen mit Polypeptidstruktur, z. B. Crotoxin⁴⁶, Diphtherietoxin⁴⁷ usw.

Die bisherigen, orientierenden Untersuchungen haben gezeigt, daß man dem Tyrosin-Typ den *o*- und *p*-Chinon-Typ, dem Histidin-Typ, den Pyrazolon-Typ, dem Phenylalanin-Typ planare aromatische Systeme mit polarisierbaren Molekülbezirken (kanzerogene Kohlenwasserstoffe) zuordnen kann. Durch Aufbau gemischter zyklischer Systeme, durch Kombination von aromatischen und heterozyklischen Seitenketten in 1,4-Stellung wird man weiteren Einblick in das Problem der Gruppenspezifität gewinnen können.

Darüber hinaus verwendet die Natur offensichtlich auch die Bildung von sogenannten «Auflageaddukten»,

⁴⁴ *Kolloid-Z.* 161 (1958) 1, vgl. Schema 10, S. 43.

⁴⁵ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, Über Katalysatoren und Fermentmodelle, *Kolloid-Z.* 138 (1954) 129, vgl. insbesondere S. 132 und Abb. 6, S. 133.

⁴⁶ K. H. SLOTTA und Mitarbeiter, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 71 (1938) 258, 264, 1076, 1082.

⁴⁷ M. D. EATON, *J. Bacteriol.* 31 (1936) 347, 367, 34 (1937) 139, *Bacteriol. Rev.* 2 (1938) 3; A. M. PAPPENHEIMER, *J. Biol. Chem.* 120 (1937) 543, 125 (1938) 200.

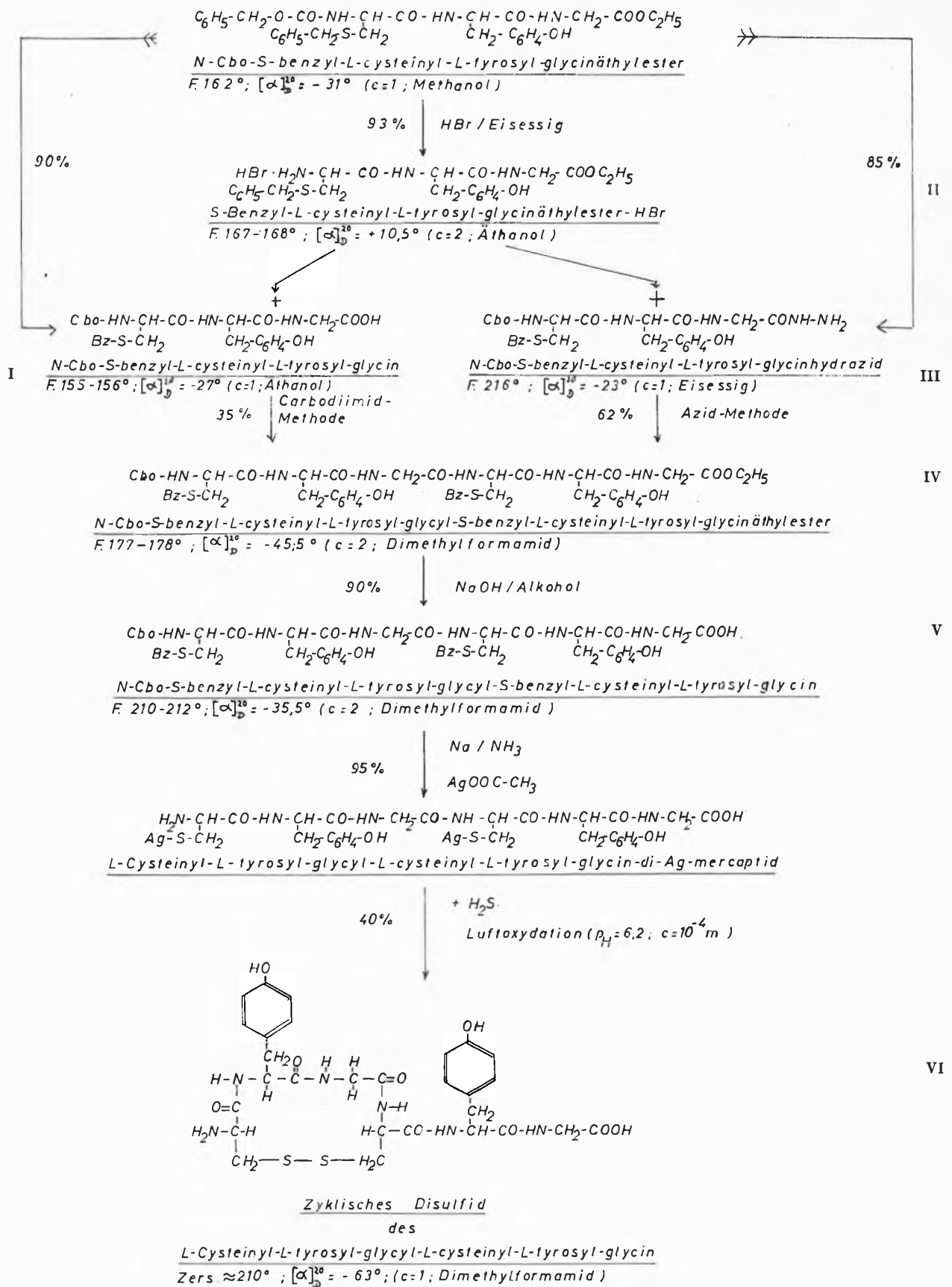


Abb. 15

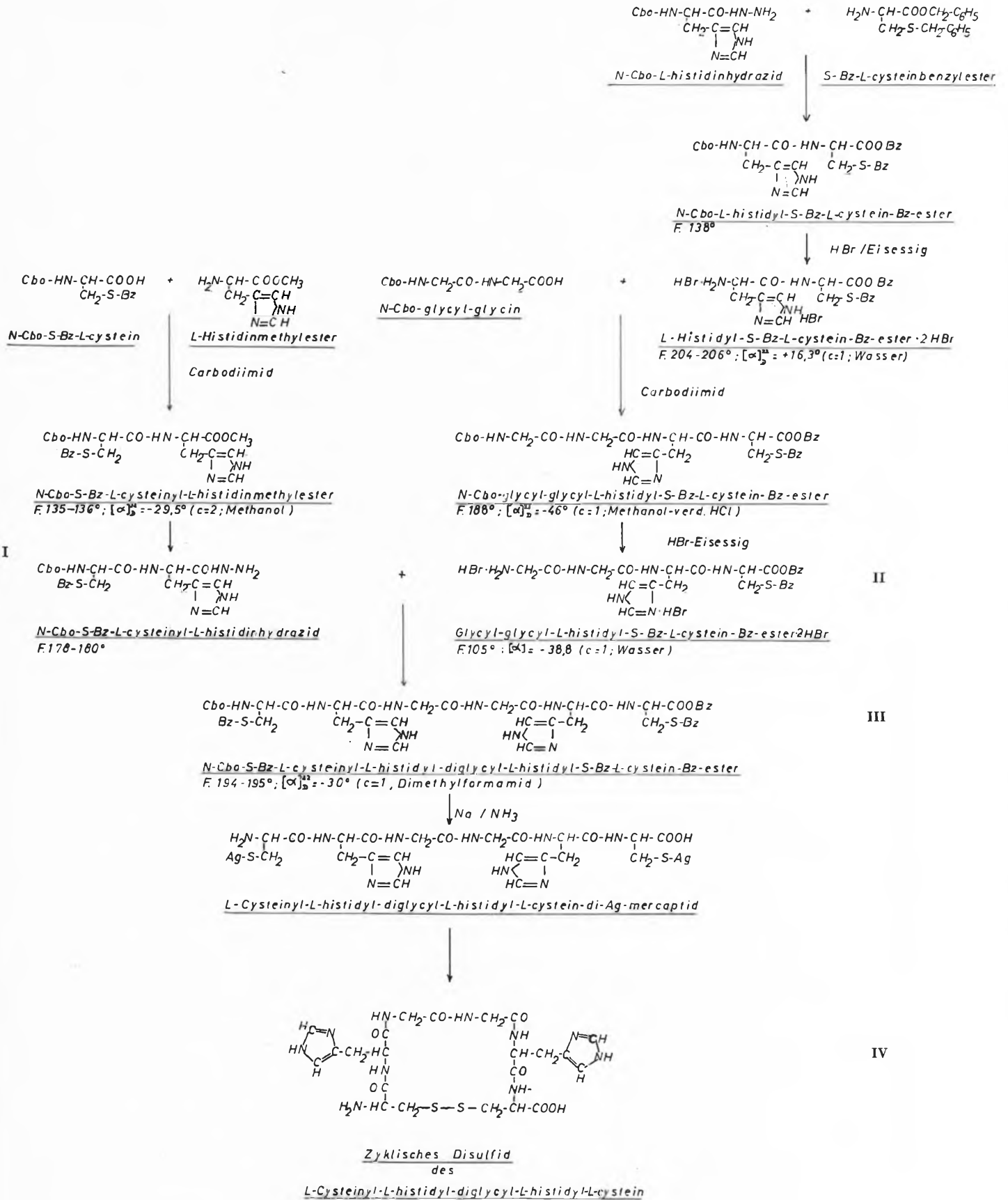


Abb. 16

Erscheinungen, welchen wir erstmals beim Studium des Lysin-Typs (L-Cysteinyl-diglycyl-L-lysyl-diglycyl-L-ly-syl-L-cystein-disulfid) mit *Mesochlorin e* begegnet sind (Bild 24).

Derartige Adduktbildungen sind nicht nur für die Begründung der *enzymatischen* Wirksamkeit bei der Zwischenstoffkatalyse von Bedeutung, sie beanspruchen auch *präparatives* Interesse bei der *Reindarstellung* von Peptiden mit aromatischen und heterozyklischen Seitenketten: Bei der Synthese von Cyclopeptiden mit heterozyklischen und aromatischen Seitenketten haben wir häufig beobachtet, daß bereits die Zwischenprodukte der Synthese durch eine besonders stark ausgeprägte Adduktbildungstendenz mit Synthese-Produkten, Lösungsmitteln usw. ausgezeichnet sind.

Folgende *zyklische Systeme* wurden inzwischen hergestellt und untersucht:

1. Der *Histidin*-Typ wurde mit J. GANTE hergestellt und auf Adduktbildungstendenz geprüft. Die Synthese des L-Cysteinyl-L-histidyl-diglycyl-L-histidyl-L-cystein-disulfids (IV) zeigt Bild 16:

Durch Kondensation des N-Cbo-S-benzyl-L-cysteinyl-L-histidin-azids (Hydrazid vgl. I) mit dem Diglycyl-L-histidyl-S-benzyl-L-cystein-benzylester (II) wurde der N-Cbo-S-benzyl-L-cysteinyl-L-histidyl-diglycyl-L-histidyl-S-benzyl-L-cystein-benzylester (III) erhalten, welcher durch Abspaltung der Schutzgruppen nach DU VIGNEAUD, Umwandlung in das Quecksilber-Mercaptid durch anschließende Behandlung mit H_2S und Luftoxydation in das zyklische Disulfid (IV) verwandelt wurde.

Die Synthese erfolgte unter Verwendung des in der Histidinreihe bewährten Carbodiimid-Verfahrens nach J. C. SHEEHAN^{47a} und Mitarbeitern unter Anlehnung an die Arbeiten von R. W. HOLLEY und E. SONDHEIMER⁴⁸ sowie R. SCHWYZER⁴⁹ und Mitarbeitern. Auffallend war die hohe Adduktbildungstendenz der Synthese-Zwischenprodukte (Vorstufe von II) mit dem *Dicyclohexyl-Harnstoff*. Auf die Bedeutung der Harnstoff-Gruppierung als einschließungsbeginigende Gruppe wurde von uns mehrfach hingewiesen⁵⁰. *Wasserstoffbrücken-lösende Agenzien*, *salzbildende Zusätze* (HCl-Methanol im vorliegenden Falle, vgl. diesbezüglich auch R. SCHWYZER⁴⁹ und Mitarbeiter), polare Lösungsmittel, die das Einschlußsystem zerlegen bzw. das Gleichgewicht verschieben, sind zur Reindarstellung von Peptiden mit aromatischen und heterozyklischen Seitenketten geeignet.

Derartige *Einschlußgleichgewichte* konnten wir papierchromatographisch mit *Tartrazin* nachweisen: Das zyklische Disulfid (IV) liefert mit dem genannten Pyrazolon-Farbstoff beim Zusammengeben im äquimolekularen Verhältnis ein im wäßrigen Medium unlösliches Addukt, welches sich bei der papierchromatographischen Untersuchung (*n*-Butanol-Eisessig-Wasser = 20:7:20) durch einen R_f -Wert von 0,35 zu erkennen gibt. Das Addukt steht in diesem Lösungsmittelgemisch im Gleichgewicht

mit seinen Komponenten, die sich durch ihre Eigenfarbe bzw. durch die Ninhydrinreaktion zu erkennen geben.

Bild 17 zeigt das Raummodell des Pyrazolon-Addukts mit IV. Der Beobachtung kommt u. E. Bedeutung zu im Hinblick auf die *physiologische* Wirksamkeit von *Pyrazolon*-Derivaten. Wir sind zurzeit damit beschäftigt, zu klären, welche Voraussetzung der einzuschließende Pyrazolon-Körper besitzen muß und inwieweit bereits eine Adduktbildung in Lösung erfolgt, Untersuchungen, die durch das Studium *vorgelagerter* Einschlußgleichgewichte Aufschluß geben müssen (vgl. Nachweis von Adrenalin-Einschlußsystemen durch Verschiebung des Gleichgewichtes α -Cyclodextrin-Methylorange⁵¹).



Abb. 17. Addukt des Tartrazins mit dem zyklischen Disulfid des L-Cysteinyl-L-histidyl-diglycyl-L-histidyl-L-cysteins

2. Der *Phenylalanin*-Cyclopeptid-Typ wurde mit R. SHINGTE synthetisiert und auf seine Adduktbildungstendenz geprüft. Bild 18 zeigt die Synthese des Cycloglycyl-L-phenylalanin-diglycyl-L-phenyl-alanyl-glycins, sie wurde durchgeführt durch Verwendung der Carbodiimid-Methode von SHEEHAN (*loc. cit.*), sowie des Verfahrens von R. SCHWYZER⁵² und Mitarbeitern mit Hilfe der aktivierten Ester.

Die durch alkalische Verseifung des Cbo-glycyl-L-phenylalanyl-glycin-äthylesters (I, Bild 18) erhaltene Tripeptidsäure (II) wurde nach der Carbodiimid-Methode in den aktivierten Nitrophenylester (III) übergeführt. Dieser ließ sich durch Behandlung mit *n*-HBr-Eisessig in das Esterhydrobromid (IV) verwandeln, welches letzterer sich durch Zyklisierung in Dimethylformamid + Pyridin (10 %) unter gleichzeitiger Verdopplung der Tripeptidsequenz in das Cyclopeptid (V) verwandeln ließ (aus Wasser lange Nadeln F.P. > 320°). Die Reinigung erfolgte durch Extraktion des gebildeten *p*-Nitrophenols mit Äther; nichtzyklisierte Peptide wurden mit Äthylacetat, in welchem das Cyclopeptid unlöslich ist, abgetrennt. Das (durch isotherme Destillation in 90-prozentiger Essigsäure) ermittelte Molgewicht ($C_{26}H_{36}N_6O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) entspricht dem berechneten. Durch Behandlung mit Dichloressigsäure läßt sich die α -Form in die β -Form überführen (Abb. 5 D). Der Vorgang ist reversibel.

^{47a} J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 1067.

⁴⁸ J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 1326; R. B. MERRIFIELD und B. W. WOOLLEY, J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 4646.

⁴⁹ Helv. Chim. Acta 40 (1957) 614.

⁵⁰ W. LAUTSCH und R. WIECHERT, Kolloid-Z. 153 (1937) 103; ferner W. LAUTSCH und D. HEINICKE, Kolloid-Z. 154 (1957) 1.

⁵¹ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, Kolloid-Z. 144 (1955) 82, vgl. insbesondere Abb. 22a und 22b, S. 104; ferner W. LAUTSCH, W. BANDEL und W. BROSER, Z. Naturforsch. 11b (1956) 282.

⁵² Chimia 12 (1958) 90.

Inzwischen haben R. SCHWYZER und P. SIEBER⁵³ eine Synthese der DL-Form dieses Cyclopeptids beschrieben.

Das Cbo-glycyl-L-phenylalanyl-glycin ist bereits beschrieben worden (G. W. KENNER und H. J. STEDMAN⁵⁴, ferner J. R. VAUGHAN und J. A. EICHLER⁵⁵). Eine Racemisierung bei der Carbodiimid-Methode konnte bei der Synthese von I nicht festgestellt werden (vgl. dagegen G. W. ANDERSON⁵⁶; die Verseifung von I zu II in (0,5 n) acetonischer Natronlauge verlief in 73prozentiger Ausbeute (vgl. dagegen G. W. KENNER sowie J. R. VAUGHAN und Mitarbeiter, *loc. cit.*).

Das Cyclo-glycyl-L-phenylalanyl-diglycyl-L-phenylalanyl-glycin liefert *Einschlußverbindungen* mit kanzerogenen Kohlenwasserstoffen: Die Prüfung einer Reihe von aromatischen, polyzyklischen Verbindungen in Gegenwart des Cyclopeptids auf Fluoreszenz (vgl. Fluoreszenzhemmung des Chlorophylls von *Uva lactuca* durch *Phenylurethan*^{56a}) im UV ergab nur für das Pyren und 1,2,5,6-Dibenzanthracen eine Fluoreszenz-Veränderung bzw. -Löschung; wir prüften deshalb nur diese auf Adduktbildung. Das 1,2,5,6-Dibenzanthracen liefert mit dem Cyclopeptid eine Einschlußverbindung im Molverhältnis Dibenzanthracen : Cyclopeptid = 1:4 (N gef. 14,60, N ber. 14,20). Die beiden Phenylalanin-Seitenketten des Cyclopeptids schließen je einen *kanzerogenen Bereich* (K-Region)⁵⁷ ein; vermutlich werden von dem Kohlenwasserstoff durch zwei weitere Cyclopeptidmoleküle auch die beiden anellierte Benzolkerne in 1,2- und 5,6-Stellung einbezogen (Bild 19).

Das (in Nadeln) kristallisierende Dibenzanthracen-Cyclopeptid-Addukt bestätigt unsere früheren Beobachtungen an *Einschlußsystemen* kanzerogener Verbindungen:

a) Im Zentrifugalfeld⁵⁸ sedimentiert das durch Einlagerung zwischen die aromatischen Phenylalanin-Reste (bei pH 7,3 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Struktur) des Polypeptids gelöste Buttergelb gemeinsam mit dem Fermentmodell. Wir konnten weiter zeigen⁵⁹, daß es sich hier um die Bildung von Einschlußsystemen handelt, die der Farbstoff auch mit α -Dextrin, Rinderserumalbumin, synthetischen Polypeptiden und Fermentmodellen (mit 1,4- und 1,5-Anordnung der aromatischen Seitenketten) unter Löslichkeitserhöhung und Bandenverschiebung eingeht. b) Der Effekt ist auch *polarographisch*⁶⁰ an der Verringerung des (Reduktions-)Diffusionsstroms erkennbar. c) Polarographisch konnten wir ferner zeigen, daß die durch unsere Oxydase-Moleküle katalysierte⁶¹ kathodische Reduktion des Wasserstoff-

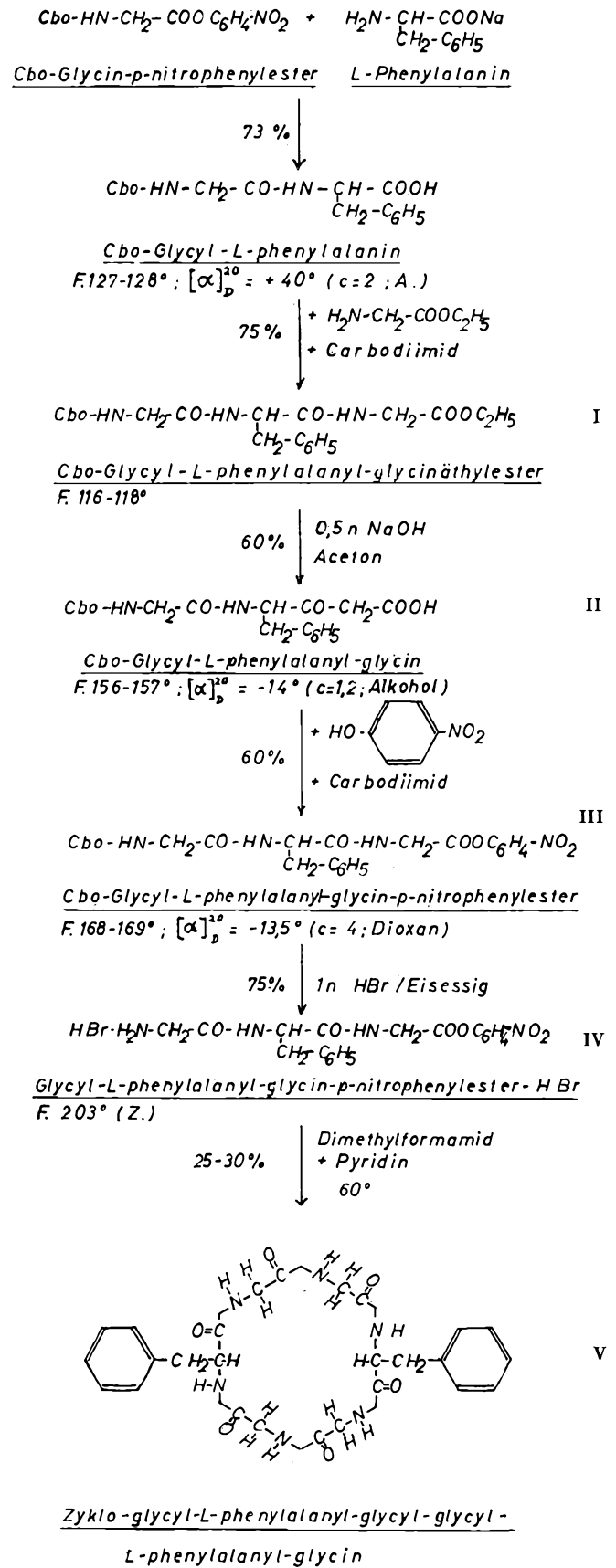


Abb. 18

⁵³ *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2190.

⁵⁴ *J. Chem. Soc. (London)* 1952, 2069.

⁵⁵ *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5556.

⁵⁶ *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2902.

^{56a} H. KAUSKY und U. FRANCK, *Biochem. Z.* 315 (1943) 207.

⁵⁷ Vgl. C. A. COULSON, *Advances in Cancer Research*, Band I, S. 2; ferner G. M. BADGER, ebenda, Band II, S. 73, ferner A. PULLMAN und B. PULLMAN, ebenda, Band III, S. 117.

⁵⁸ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 144 (1955) 1, Abb. 16, S. 99.

⁵⁹ Ebenda, Abb. 15c, S. 98.

⁶⁰ Ebenda, Abb. 15a, S. 98.

⁶¹ W. LAUTSCH, H. GNICHTEL, I. GNICHTEL und E. HÖFLING, *Kolloid-Z.* 141 (1955) 132, Abb. 14 und 15, sowie Tab. 5, S. 141-2, ferner ebenda 144 (1955) 1, Abb. 1a und 1b, S. 82.

peroxyds $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3(+)} + \text{OH}^- + \text{OH}$ nach Zusatz von Buttergelb und insbesondere von 1,2,5,6-Dibenzanthracen gehemmt wird⁶²; Cytochrom *c* verhielt sich ähnlich. Diese Hemmungen ließen sich nur mit einer Herabsetzung der Elektronen- bzw. der energiefortleitenden Eigenschaften der Polypeptidkette in Einklang bringen; man versteht sie, wenn man die Redoxase als *mesomeres System*⁶³ betrachtet, wobei die Peptidkette bei photochemischen bzw. Redoxvorgängen kurzzeitig radikalischen Charakter annimmt und deshalb mit Radikal-Strukturen bzw. polarisierbaren Bereichen von kanzerogenen Kohlenwasserstoffen (*K*-Region) sowie mit typischen *Inhibitoren* radikalischer Polymerisationsvorgänge, wie Nitrobenzol, in zwischenmolekulare Wechselbeziehungen treten muß. In der Tat bewirkte Nitrobenzol bereits in Spuren eine starke Herabsetzung der Quantenausbeute⁶⁴ bei der photochemischen Spaltung der Kohlenoxydverbindung der Mesohämochromogenpolyphenylalaninylglutaminsäure.

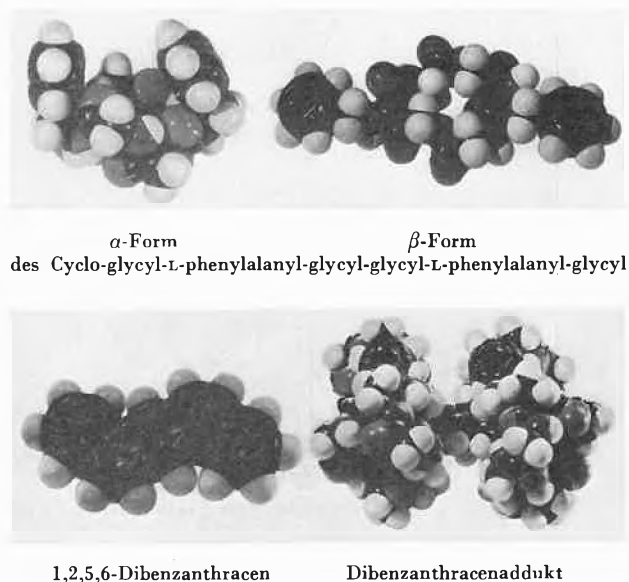


Abb. 19

Möglicherweise kommt den Triplett(Radikal)-Zustände stabilisierenden^{64a} Eigenschaften des strukturierten Wassers (eisähnliche Strukturen an Makromolekülen^{64b}) bei dem Elektronentransport in dem mesomeren System von Redoxasen eine besondere Bedeutung zu.

3. Der *Tyrosin-Typ* mit *Cyclopeptid*-Struktur wurde mit H. RAUHUT und W. GRIMM synthetisiert. Das Cyclo-diglycyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosin läßt sich, wie man Bild 20 entnimmt, aus den Sequenzen Gly-gly-tyr, tyr-gly-gly, gly-tyr-gly aufbauen, die Synthese wurde von uns auf unabhängigen Wegen aus den Sequenzen gly-gly-tyr sowie gly-tyr-gly durchgeführt.

⁶² W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 144 (1955) 1, Abb. 15 b, S. 98.

⁶³ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 161 (1958) 1, Schema 3, S. 24, und Schema 5, S. 34.

⁶⁴ W. LAUTSCH, W. BROSER und V. GÖDICKE, *Z. Naturforsch.* 12 b (1957) 303.

^{64a} A. SZENT-GYÖRGYI, *Science* 124 (1956) 873.

^{64b} B. JACOBSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2919; W. H. ROEBUSH und A. M. BUSWELL, *Science* 194 (1956) 77.

Der mit Hilfe des Carbodiimid-Verfahrens von SHEEHAN bzw. der aktivierten Ester-Methode von SCHWYZER erhaltene Trityl-glycyl-glycyl-L-tyrosin-äthylester (I) wurde nach alkalischer Verseifung in den Cyanmethylester II übergeführt; aus diesem ließ sich mit HCl-Acetonitril das Hydrochlorid III gewinnen, welches durch Zyklisierung in Pyridin das Cyclopeptid IV (mit $\frac{1}{2}$ H₂O, Nadeln aus Wasser-Alkohol) erhalten wurde (M gef. 512, M ber. 572,52). Dieselbe Verbindung wurde aus der Gly-tyr-gly-Sequenz aus dem mit Hilfe der Carbodiimid-Methode bzw. der aktivierten Estermethode gewonnenen Trityl-glycyl-tyrosyl-glycin-äthyl-ester (I a) erhalten, letzterer nach alkalischer Verseifung in den Cyanmethylester (II a) verwandelt und nach Abspaltung der Tritylgruppe über III a in Pyridin zyklisiert (aus Wasser, Nadeln mit 2 H₂O, M gef. = 632, M ber. = 590,5).

Bei der Zyklisierung sind demnach Verdopplungen der Tripeptide erfolgt, wie sie nach der Azid-Methode von J. C. SHEEHAN und W. L. RICHARDSON⁶⁵, von C. H. BAMFORD und F. J. WEYMOUTH⁶⁶ am N-Carboxyanhydrid des Glycins, von R. SCHWYZER und Mitarbeitern⁶⁷ an aktivierten Estern beobachtet wurden. Diese Tatsache ist auch *biochemisch* im Hinblick auf «essentielle Peptide»⁶⁸ von Interesse. Die Verdopplungsreaktion wurde von R. SCHWYZER⁶⁹ und Mitarbeitern u. a. mit der Tatsache der Bildung *geradzahlig*er Vorstufen begründet sowie mit ungünstigen sterischen Verhältnissen (*cis*-Peptid-Bindung). U. E. beruht die Verdopplungs- und Zyklisierungstendenz bei *aromatisch*- und *heterozyklisch* substituierten Polypeptiden mit ungeradzahlig

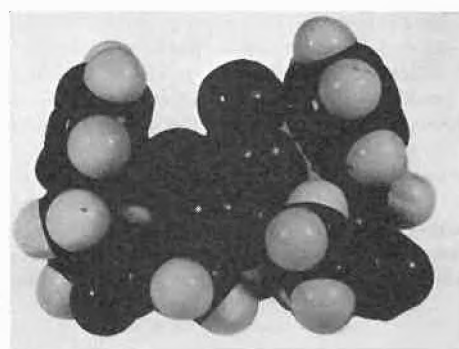


Abb. 21. Vorstufe der Verdopplung und Zyklisierung mit einschlußbegünstigender, aktivierender Anhydridgruppe ($\text{Cl}_3\text{C-CO-}$)

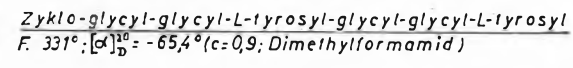
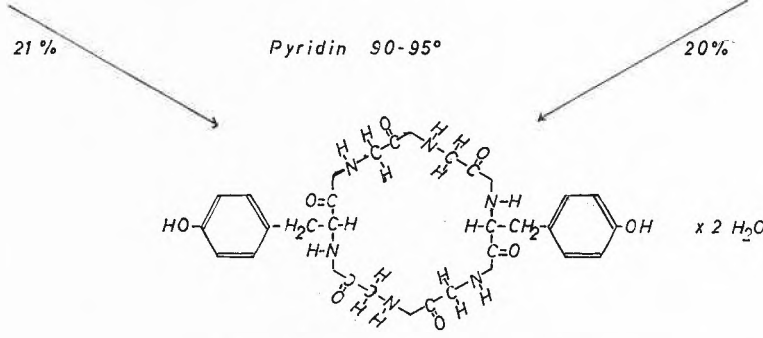
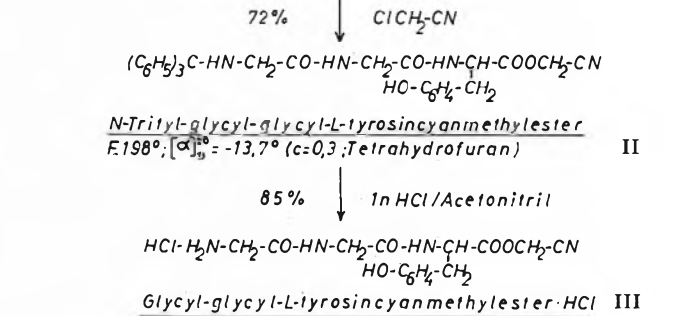
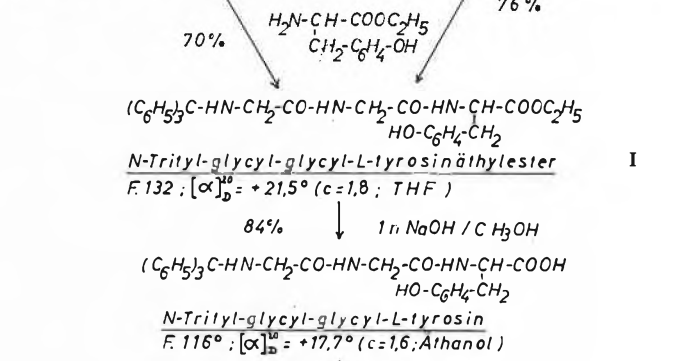
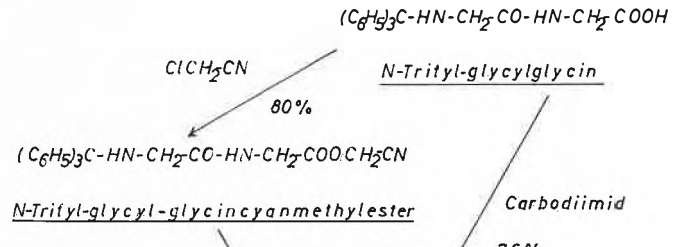
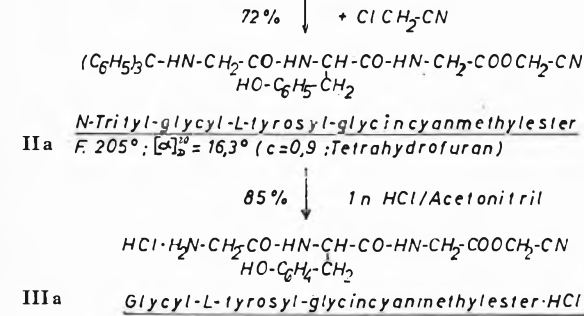
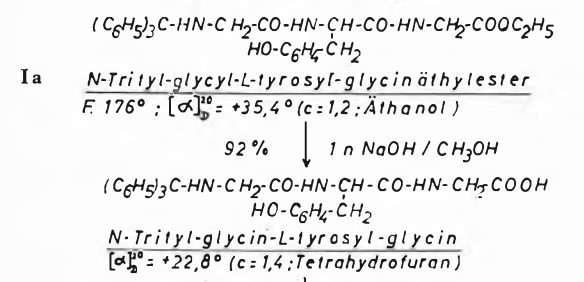
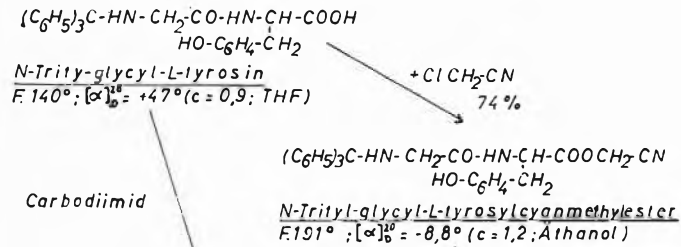
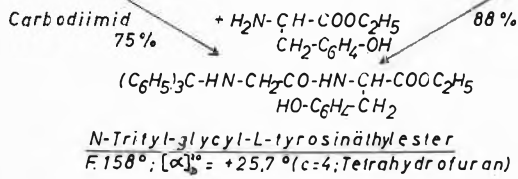
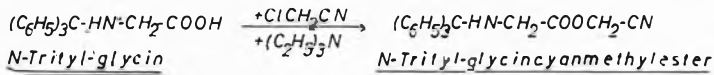
⁶⁵ *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 6329, ebenda 77 (1955) 6391.

⁶⁶ *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6368.

⁶⁷ *Chimia* 12 (1958) 90; *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2190, ebenda 41 (1958) 2199.

⁶⁸ R. B. MERRIFIELD und D. W. WOOLLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 358, 4646; ebenda 80 (1958) 6635.

⁶⁹ R. SCHWYZER und P. SIEBER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2186.



IV

Abb. 20

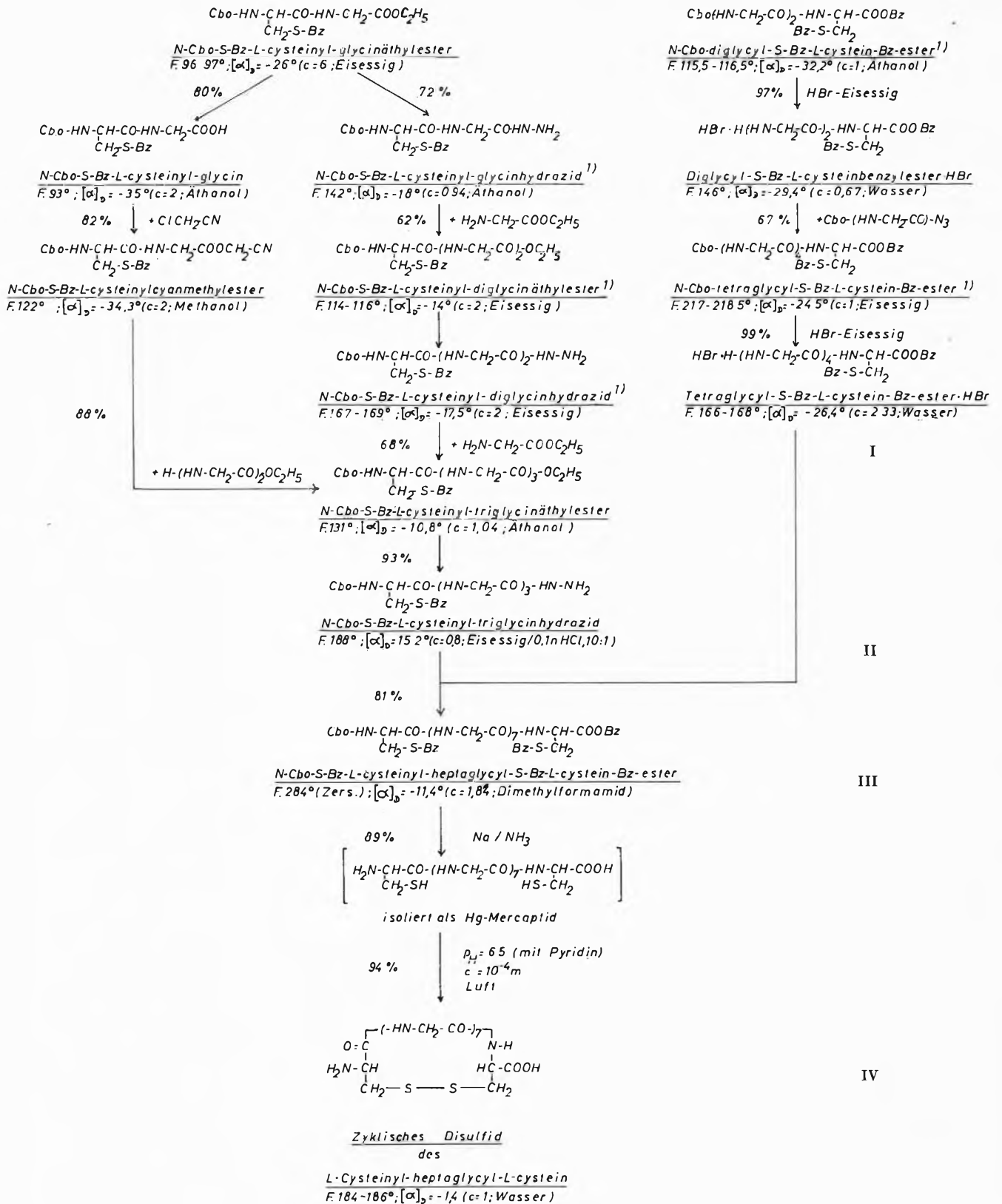


Abb. 22

¹ W. LAUTSCH und H. J. KRAEGER, Chem. Ber. 89 (1956) 737.

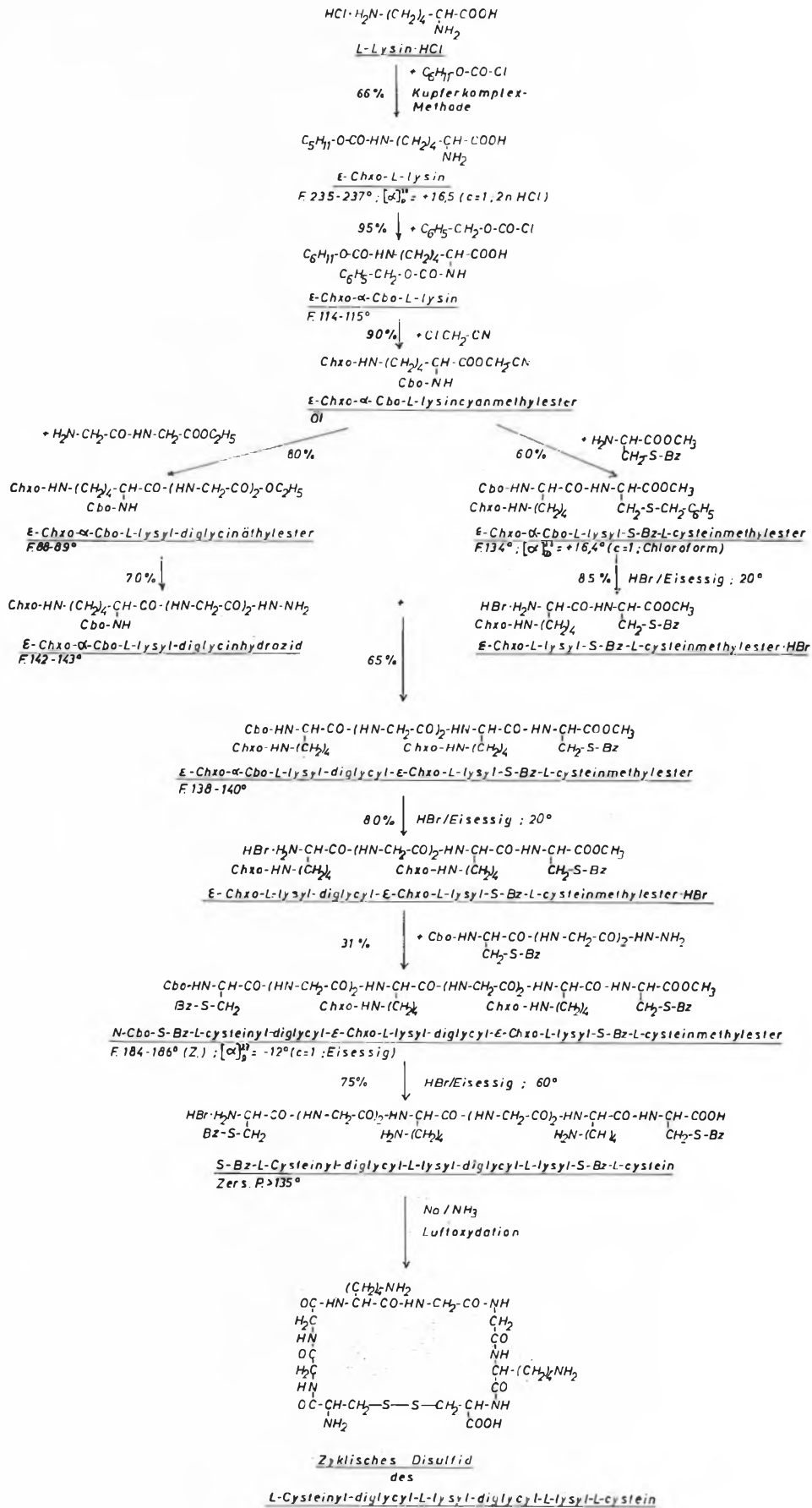


Abb. 23

zyklisierenden Agens verstehen. Es handelt sich demnach um «Einschlußkatalysen» auf Grund zwischenmolekularer Wechselbeziehungen, die bei der Verdopplung und Zyklisierung in Erscheinung treten. Eine Autokatalyse liegt vor, wenn die einschließungsbegünstigende Atomgruppe gleichzeitig als aktivierende Gruppe Bestandteil des Moleküls ist.

Möglicherweise entscheidet auch die Natur mit Hilfe der Seitenketten in der Sequenzfrage beim Aufbau der Polypeptidkette.

Als Vorstufe zu derartigen Untersuchungen werden Einschlußkatalysen bei Verdopplungs- und Zyklisierungsreaktionen von Wert sein.

4. Nachdem man die mannigfaltigen Funktionen der aromatischen und heterozyklischen Seitenketten von Aminosäuren (Bildung von Zwischenstoffen, Elektronen- bzw. energiefortleitende Eigenschaften, Komplexbildung usw.) erkannt, die Bedeutung der sterischen Anordnung in 1,4-Stellung begründet werden konnte, haben die zyklischen Disulfide vom *Glycin-Typ*, die der Ausgangspunkt unserer Untersuchungen waren, an Interesse eingebüßt. Die mit H. J. KRAEGER begonnenen Untersuchungen hatten zur Synthese der zyklischen Disulfide des L-Cysteinyl-Tetraglycyl-L-cysteins⁷⁰, der zyklischen Disulfide des L-cysteinyl-pentaglycyl- und -hexaglycyl-L-cysteins geführt⁷¹. Inzwischen wurde (mit M. RIMPLER) auch die Synthese des L-Cysteinyl-heptaglycyl-L-cystein-Disulfids durchgeführt. Bild 22 zeigt die Synthese-Schritte.

Das (als Hydrojodid bereits bekannte⁷²) Hydrobromid des Tetraglycyl-S-benzyl-L-cystein-benzylesters (I) wurde mit dem ebenfalls beschriebenen (*loc. cit.*) N-Cbo-S-benzyl-L-cysteinyl-diglycyl-glycin-hydrazid (II) als Azid zum N-Cbo-S-benzyl-L-cysteinyl-heptaglycyl-S-benzyl-L-cystein-benzylester (III) gekuppelt und nach Abspaltung der Schutzgruppen nach DU

⁷⁰ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 144 (1955) 82, vgl. insbesondere Abb. 18, S. 101.

⁷¹ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Österr. Chemiker-Ztg.* 58 (1957) 33, vgl. insbesondere Abb. 6, S. 37 und 38.

⁷² W. LAUTSCH und H. J. KRAEGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 89 (1956) 737.

VIGNEAUD, Isolierung des freien Peptids als Quecksilbermercaptid und anschließender Oxydation mit Luft bei pH = 6,5 in das zyklische Disulfid (IV) umgewandelt.

Die zyklischen Disulfide der L-Cysteinyl-tetra-, penta-, hexa- und hepta-glycyl-L-cysteine haben bisher keine isolierbaren oder nachweisbaren Addukte geliefert. Die zumindest in Lösung beliebig deformierbare, viele Konstellationen einnehmende Peptidkette des Glycin-Typs schließt offensichtlich die Möglichkeit zur Bildung von Ringeinschlußsystemen aus. Am Modell der α -Helix erkennt man, daß die Einstreuung von (*seitenkettenlosen*) Glycin-Einheiten in die Polypeptidkette aus räumlichen Gründen erforderlich ist.

Die genannten Glycin-Typen, wie überhaupt Polypeptide und zyklische Disulfide mit gehäuftem Glycin-Einheiten, sind jedoch an *planare aromatische Systeme* anlagerungsfähig, wie wir am Beispiel des *Mesochlorin-e-Addukts* des zyklischen Disulfids des L-Cysteinyl-diglycyl-L-lysyl-diglycyl-L-lysyl-L-cysteins zeigen konnten. Die mit G. SCHULZ und I. PAETZKE durchgeführte Synthese der L-Form zeigt Bild 23 aus dem Tri- und Pentapeptid; über die Synthese der DL-Form haben wir kürzlich berichtet⁷³.

Die Synthesen setzten die Verwendung von einander unabhängig abspaltbaren Schutzgruppen voraus. Durch Verwendung der Cyclohexyloxycarbonylgruppe waren diese Voraussetzungen gegeben. Mit Hilfe von HBr/Eisessig ließ sich die α -ständige Cbo-Gruppe selektiv abspalten (vgl. Bild 23, I und II). Die Adduktbildung mit Mesochlorin *e* (Bild 24) setzt offenbar die Starrheit und ebene Struktur des auch in den Dimensionen passenden Chlorin-Systems wie auch die Salzbildung der beiden ϵ -Aminogruppen der 1,4-ständigen Lysinreste mit zwei Carboxylgruppen des Chlorins voraus. Das – in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln – unlösliche Addukt wird im sauren Medium in die Komponenten zerlegt; das Mesochlorin *e* läßt sich mit Äther extrahieren. Das Addukt hat sich als *einzige* Methode zur Reindarstellung der L- und DL-Form des Peptids erwiesen.

⁷³ W. LAUTSCH und G. SCHULZ, *Naturwiss.* 45 (1958) 58, siehe auch W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 161 (1958) 1, Schema 11, S. 44.

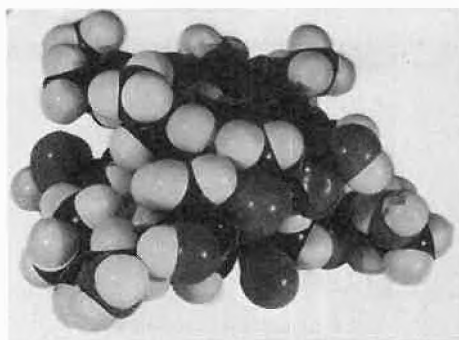


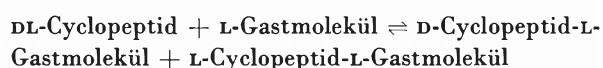
Abb. 24. Addukt des Mesochlorins- e_6 mit dem zyklischen Disulfid des L-Cysteinyl-diglycyl-L-lysyl-diglycyl-L-lysyl-L-cysteins

III. Oberflächenstruktur und sterische Spezifität

Zyklische Peptide und zyklische Peptiddisulfide mit konfigurativer Einheitlichkeit müssen mit DL-Formen einschließungsfähiger Gastmoleküle Diastereomere bilden und deshalb trennbar sein: L-Cyclopeptid + DL-Gastmolekül \rightleftharpoons L-Cyclopeptid-L-Gastmolekül + L-Cyclopeptid-D-Gastmolekül.

Derartige Untersuchungen haben wir bereits vor mehreren Jahren an vernetzten Polypeptiden, unter Verwendung der einschließungsbegünstigten *Trichloracetyl*-Derivate, von DL-Aminosäuren durchgeführt⁷⁴ und die Bedeutung der Seitenketten von aromatischen und heterozyklischen Aminosäuren als einschließungsbegünstigende Atomgruppen unterstrichen⁷⁵.

Auch die *umgekehrte* Versuchsanordnung muß infolge Diastereomerenbildung zur Racemat-Spaltung führen:



Die *mesoiden* Strukturen vom Tyrosin-Typ (zyklisches Disulfid des L-Cysteinyl-D(L)-tyrosyl-diglycyl-L(D)-tyrosyl-L-cysteins) werden zurzeit hergestellt mit W. KAMM und die Frage geprüft, ob *noch* Adduktbildung mit *o*- und *p*-Chinonen auftritt.

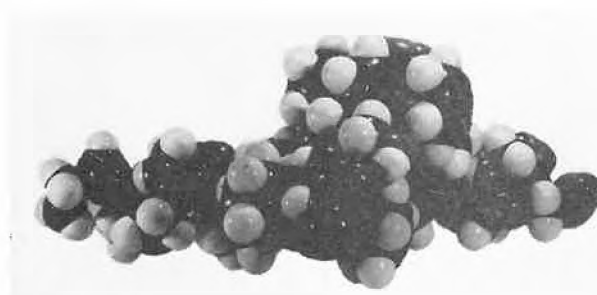
Die hohe *Spezifität biochemischer Vorgänge* läßt sich auf diese Weise nicht erklären und begründen, zumal wir zeigen konnten, daß bei den meisten bisher untersuchten Systemen eine bevorzugte Adduktbildung der natürlichen L-Formen in Gestalt der L-Aminosäuren mit den *unnatürlichen* D-Formen erfolgt.

Die sterische Spezifität biochemischer Vorgänge beruht bei Zugrundelegung der schon diskutierten Wechselbeziehungen zwischen der Enzym- α -Helix und einer darüber gelagerten Substrat-Helix auf der Tatsache, daß diese Wechselbeziehungen gestört werden, wenn es bereits zur *konfigurativen Umstellung* nur einer in 1,4-Stellung befindlichen Aminosäure-Einheit kommt (Bild 13a und 13b). Man erkennt deutlich, daß die räumliche Entfernung zweier aromatischer oder heterozyklischer Substituenten in 1,4-Stellung die Ausbildung des π -Komplex-Einschlußsystems, die eine dichte Packung voraussetzt und in der Überlappung der Amplituden-Funktion ihren Ausdruck findet, nicht mehr möglich ist.

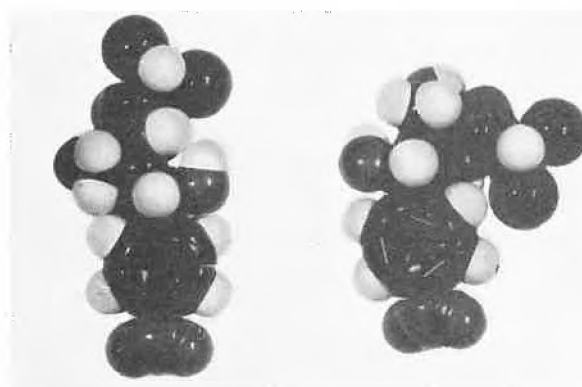
Betrachtungen am Modell (Bild 25, Chloramphenicol- α -Helix) zeigen, daß nur eine *Dreipunktfixierung* der das (die) asymmetrische(n) Kohlenstoffatom(e) substituierende(n) Atom(e) oder Atomgruppen *eindeutig* über die ausschließliche Bindung der L- und D-Form entscheidet. Modellreaktionen, die sich die hohe sterische Spezifität der Natur als Ziel gesetzt haben, müssen demnach auf den Aufbau einer derartigen Dreipunktfixierung und auf die Wahl entsprechender Substratmolekel als Gast-

molekel gerichtet sein. Bild 25 zeigt eine solche Anordnung, die die Wirkungssequenz 1,4,5(1),8(4) (H AS₁-(gly)₂-AS₁-AS₂(gly)₂-AS₂ OH) darstellt und mit deren Synthese wir zurzeit beschäftigt sind (AS₁ und AS₂ aromatische bzw. heterozyklische Aminosäure-Reste).

Im Modell erkennt man, daß die durch H-Brücken *gewinkelte* Struktur des D(-)Chloramphenicols (Drehungs-



α -Helix mit L-Phenylalanin in 1,4,5(1),8(4)-Stellung mit eingelagertem D-Threo-Chloramphenicol



D-Threo-

L-Erythro-Chloramphenicol

Abb. 25

änderung $[\alpha]_D^{25}$ von $-25,5^\circ$ (Essigester) auf $+19^\circ$ (Äthylalkohol)⁷⁶ sich unter Anpassung an die gewölbte Oberfläche der α -Helix in Übereinstimmung mit den Abständen der Phenylalanin-Seitenkettenpaare in 1,4- und 5,8-Stellung eingelagert. Diese Einlagerung ist *sterisch eindeutig*, vgl. Stellung der D(-)konfigurierten OH-Gruppe; diese stellt vermutlich H-Brücke zur benachbarten Helix-Carbonylgruppe her. Der Antipode L(+)-Erythro-Form ist dazu nicht befähigt, dies gilt auch für die stereoisomeren Formen. Auch die von der Natur gewählte *Dichlor-acetyl*- statt der von uns früher verwendeten *Trichlor-acetyl*-Gruppe als einschließungsbegünstigende Gruppe findet mit den Abständen der parallelgelagerten 1,4-ständigen aromatischen bzw. heterozyklischen Seitenkettenpaare ihre Erklärung.

⁷⁴ W. LAUTSCH und Mitarbeiter, *Kolloid-Z.* 161 (1958) 1, vgl. insbesondere Tab. 8.

⁷⁵ Ebenda, Tab. 7, S. 31.

⁷⁶ M. C. REBSTOCK und andere, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2458; ferner G. FODOR und andere, *J. Chem. Soc.* 1951, 1858, sowie J. P. DUNITZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 995.

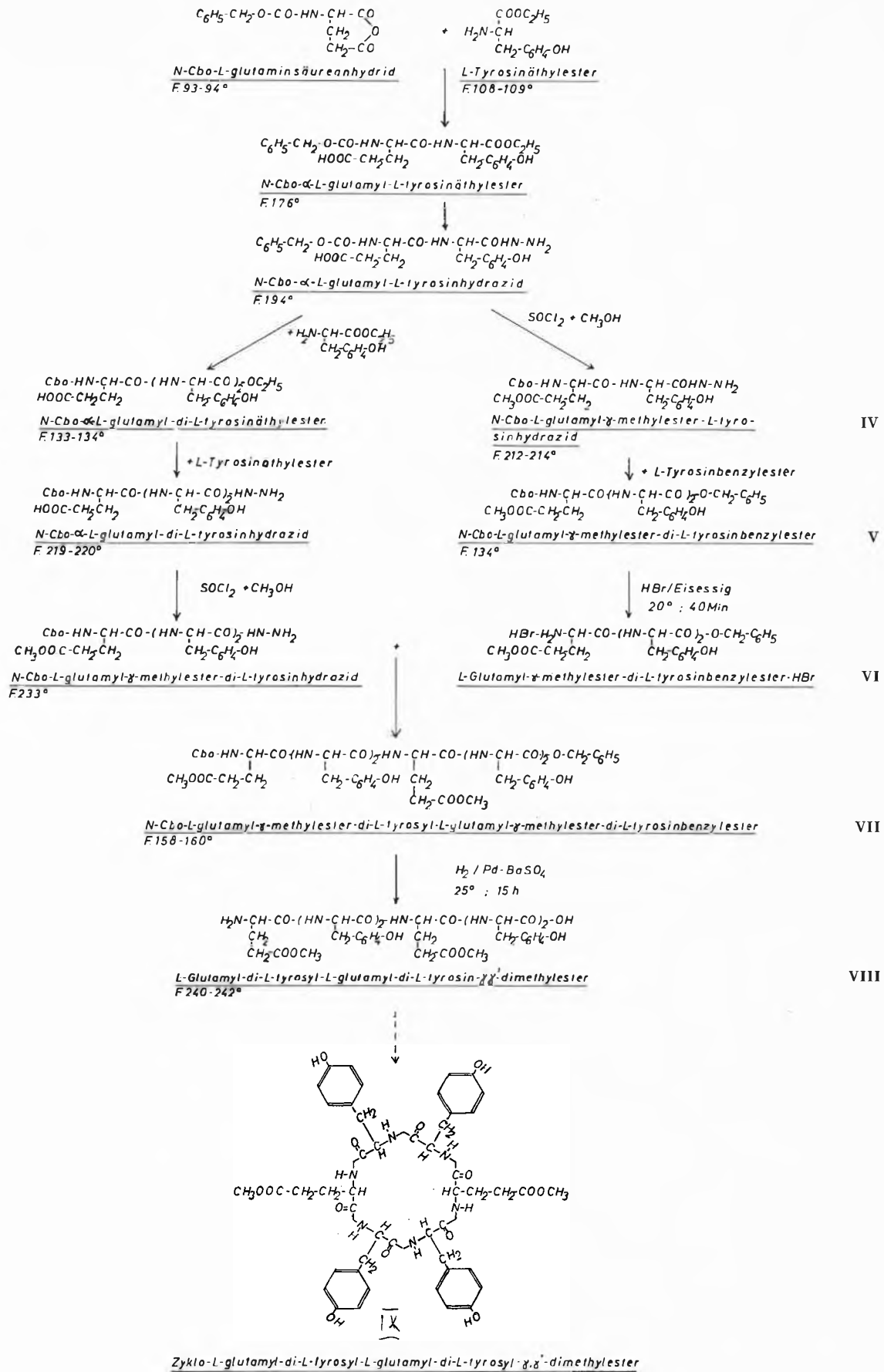


Abb. 26

Eine *Voruntersuchung* (Abstandsfrage!) zu dem angeschnittenen Problem stellt der Aufbau des noch *symmetrischen* Cyclo-L-glutamyl-L-tyrosyl-L-tyrosyl-L-glutamyl-L-tyrosyl-L-tyrosins mit zwei 1,4-ständigen Tyrosin-Anordnungen dar. Die mit (D. HEINICKE) durchgeführte Synthese (Bild 26) zeigt folgenden Verlauf:

Die Synthese des symmetrisch aufgebauten Hexapeptids IX wurde durch Verknüpfung der Tripeptide III und VI nach dem Azidverfahren zum Hexapeptid VII durchgeführt. Bei der Herstellung der Tripeptide III und VI ergab sich, daß die Veresterung der Carboxylgruppe der Glutaminsäure-Komponente Anlaß zu Umesterungen, vermutlich auch Umpeptidierungen, war. Deshalb erfolgte die Veresterung der γ -Carboxyl-Gruppe an den Hydraziden; nur so war es möglich, chromatographisch einheitliche Tripeptide III und IV sowie deren Vorstufen zu gewinnen. Zur Herstellung von III wurde demnach das N-Cbo-L-glutamyl-L-tyrosin-hydrazid nach Umwandlung in das Azid durch Umsetzung mit dem Tyrosin-Äthylester in das Peptid I verwandelt, letzteres in Gestalt des Hydrazids mit $\text{CH}_3\text{OH-SOCl}_2$ in das N-Cbo-L- γ -Methylglutamyl-L-tyrosyl-L-tyrosin-hydrazid (III) übergeführt. Entsprechend wurde das Tripeptid VI durch Veresterung mit $\text{CH}_3\text{OH-SOCl}_2$ des N-Cbo-L-glutamyl-L-tyrosin-hydrazids in den Hydrazid-Methylester IV verwandelt und letzteres nach der Azid-Methode mit dem L-Tyrosin-benzylester in den N-Cbo-L- γ -Methylglutamyl-L-tyrosyl-L-tyrosin-benzylester V übergeführt, aus welchem durch Einwirkung von HBr-Eisessig bei 20° der L- γ -Methylglutamyl-L-tyrosyl-L-tyrosin-benzylester bzw. dessen Hydrobromid VI gewonnen wurde. Aus dem nach dem Azid-Verfahren durch Verknüpfung von III und VI resultierenden N-Cbo-L- γ -Methylglutamyl-L-tyrosyl-L-tyrosyl-L- γ -methylglutamyl-L-tyrosyl-L-tyrosin-benzylester wurde durch katalytische Hydrierung des L- γ -Methylglutamyl-L-tyrosyl-L-tyrosyl-L- γ -methylglutamyl-L-tyrosyl-L-tyrosin (VIII) erhalten.

Die Zyklisierung zum L- γ -methylglutamyl-L-tyrosyl-L-tyrosyl-L- γ -methylglutamyl-L-tyrosyl-L-tyrosin verlief nach der Carbodiimid-Methode in verschiedenen Lösungsmitteln (Methanol, Tetrahydrofuran) unbefriedigend, u. a. wurden zwei Ninhydrin-Negative durch unterschiedliche R_f -Werte gekennzeichnete Zyklisierungsprodukte gewonnen.

Die Verbindung soll nach Reindarstellung in Gestalt der Cyclopeptid-Dicarbonsäure zur Racematspaltung basischer Gastmoleküle, insbesondere vom Chinon-Typ (DL-Adrenochrom usw.), dienen.

Ausblick

1. Aus der Erkenntnis von der Bedeutung polarer (und polarisierbarer) Atomgruppen mit elektronenanziehenden Substituenten (F, Cl, NO_2 usw.) als einschlußbegünstigende Gruppen folgt zwanglos das *antagonistische*

Verhalten entsprechender Stoffpaare (z. B. Phenylalanin-*p*-Fluor-phenylalanin⁷⁷, Tryptophan-Tryptazan⁷⁸. Zyklische Disulfide, Cyclopeptide und Polypeptide mit entsprechenden Seitenkettenanordnungen (1,4-Stellung) sollten biochemisch als Hemmstoffe und als Fermentmodelle von Interesse sein. Wir haben uns der Synthese solcher Körper zugewandt wie auch dem Aufbau *gemischter* Strukturen aus natürlichen Aminosäuren (z. B. Phenylalanin-Histidin, Tryptophan-Phenylalanin usw.).

2. Die Einbeziehung von (als Hemmstoffe bekannten) polarisierbare Atome und Atomgruppen enthaltenden Aminosäuren sollten Untersuchungen zur Klärung des von der Natur verwendeten Mechanismus beim Aufbau von Polypeptiden (Sequenzfrage) erleichtern (vgl. diesbezüglich Bild 21).

3. Die 1,4-Anordnung führt zur engen räumlichen Nachbarschaft der Seitenketten des Serins und Cysteins (vergleichbar mit der *o*-Stellung am Benzolring). *Acyl-Wanderungen* zwischen diesen Resten müssen in Betracht gezogen werden. Der «Anhydrid-Charakter» von O-Acyl- und S-Acyl-Anordnungen («Helix-Oberflächenanhydride») folgt zwangsläufig, da die Peptidkette sich wie ein *konjugiertes System* verhält, Acyl-Endiole⁷⁹ und Thio-Endiole Anhydride sind, Acyl-Wanderungen zeigen müssen und durch Umacylierung die *Zwischenlagerung* von Aminosäure-Einheiten ermöglichen müssen, haben doch M. BRENNER und Mitarbeiter⁸⁰ kürzlich gezeigt, daß sich O-(α -Amino-acyl)-Salicylsäuren in die N-Salicyl-Aminosäuren bzw. -amide unter dem Einfluß von OH-Ionen umlagern können.

Die Helix-Struktur sollte durch Schwingungsübertragung derartige Acyl-Wanderungen in 1,4-Stellung begünstigen, wie aus unserer Untersuchung der *Temperatur-Abhängigkeit* der *Dunkelgleichgewichte* von Kohlenoxydhämochromogenen zu folgern ist⁸¹.

Die «Chemie der Helix-Oberfläche» wird ein wichtiges Forschungsgebiet der Zukunft sein.

Herrn Dr. H. GNICHTEL sind wir für den Aufbau und die photographische Aufnahme der Kalottenmodelle zu Dank verpflichtet.

⁷⁷ H. HALVORSON und S. SPIEGELMAN, *J. Bacteriol.* 64 (1952) 207; ferner R. MUNIER und G. N. COHEN, *Biochim. Biophysica Acta* (Amsterdam) 21 (1956) 592.

⁷⁸ H. HALVORSON, S. SPIEGELMAN und R. L. HINMAN, *Arch. Biochem. Biophysics* 55 (1955) 512; E. W. DAVIE, V. KONINGSBERGER und F. LIPMANN, ebenda 65 (1956) 21; ferner G. BRAUERMAN und M. YCAS, ebenda 68 (1957) 112.

⁷⁹ H. V. EULER, *Reductone*, Stuttgart 1950.

⁸⁰ *Experientia* 11 (1955) 397.

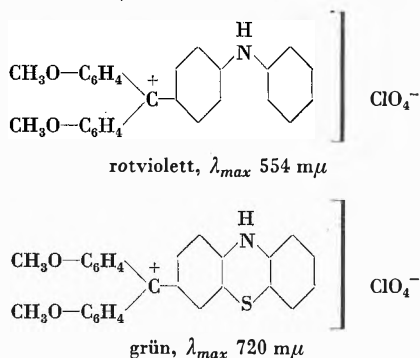
⁸¹ W. BROSER und W. LAUTSCH, *Z. Naturforsch.* 13b (1958) 48.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über Farbstoffe aus Thiodiphenylamin und deren farbentheoretische Bedeutung*

Vor einigen Jahren berichteten R. WIZINGER und S. CHATTERJEE über eine Untersuchung über Triphenylmethanfarbstoffe, welche durch Kondensation von aromatischen Ketonen mit Thiodiphenylamin bzw. Phenoxazin erhalten worden waren¹. Diese Farbstoffe zeigen ganz eigenartige Absorptionsverhältnisse. Gegenüber den Farbstoffen aus Diphenylamin wirkt bei den Farbstoffen aus Phenoxazin und Thiodiphenylamin der Ringschluß durch -O- und -S- außerordentlich stark farbvertiefend. Es wurden bathochrome Effekte bis über 160 m μ beobachtet, z. B.:



Außerdem erscheint bei diesen Farbstoffen die langwellige Absorptionsbande auffallend verbreitert; der absteigende Ast reicht stets ziemlich tief ins Ultrarot. Nur bei den Farbstoffen aus Michlerschem Keton ist die bathochrome Wirkung des Ringschlusses mit -O- und -S- sehr gering:

Farbstoff aus Michlerschem Keton + Diphenylamin
 λ_{max} 594 m μ

Farbstoff aus Michlerschem Keton + Phenoxazin
 λ_{max} 595 m μ

Farbstoff aus Michlerschem Keton + Thiodiphenylamin
 λ_{max} 605 m μ

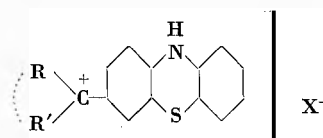
Immerhin ist auch hier bei den Farbstoffen aus Phenoxazin und Thiodiphenylamin die starke Verbreiterung der langwelligen Absorptionsbande zu bemerken.

Die starke bathochrome Wirkung der -O- bzw. -S-Brücke ist zunächst unverständlich, da dieselben zum zentralen C-Atom metaständig sind und deshalb mit dem Chromophor gar nicht in Konjugation stehen. Außerdem erhebt sich die Frage, warum bei den Farbstoffen aus Michlerschem Keton der bathochrome Effekt nur so schwach ist. So erschien es reizvoll, die Untersuchung wieder aufzunehmen.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Februar 1959 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

¹ S. CHATTERJEE, Diss. Basel 1950. - R. WIZINGER und S. CHATTERJEE, *Chimia* 5 (1951) 103, *Helv. Chim. Acta* XXXV (1952) 316.

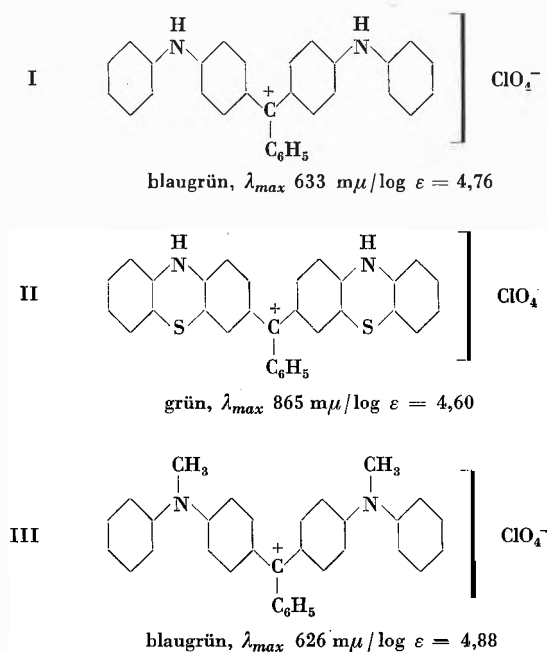
Zunächst ergab sich anhand des vorhandenen und neugeschaffenen Materials, daß die bathochrome Wirkung des S-Ringschlusses um so geringer wird, je basischer die Reste R und R' sind in den Verbindungen des Typus

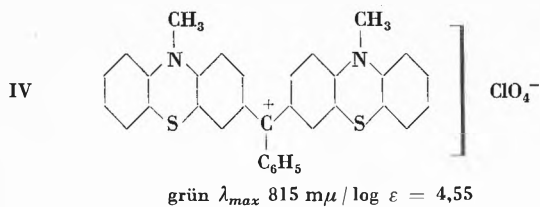


Zunehmende Basizität dieser Reste bedeutet Herabsetzung des Elektronenmangels am zentralen Carbeniumchromophor und damit Herabsetzung dessen elektronensaugender Wirkung auf den Thiodiphenylaminrest. Wir können die Regel auch umgekehrt formulieren: Die bathochrome Wirkung der O- bzw. S-Brücke steigt mit dem Elektronenmangel des chromophoren Systems. So gilt z. B. für

| R | R' | bathochromer Effekt der S-Brücke |
|---|---|----------------------------------|
| C ₆ H ₅ - | CH ₃ O-C ₆ H ₄ - | 166 m μ |
| C ₆ H ₅ - | (CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ - | 93 m μ |
| (CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ | (CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ - | 10 m μ |

Die bisher untersuchten Farbsalze enthalten den Thiodiphenylaminrest nur einmal. Um die optische Wirkung des zweimaligen -S- Ringschlusses zu erfassen, wurden folgende vier symmetrische Farbstoffe vom Malachitgrüntypus nach der Benzotrichloridmethode aufgebaut und ausgemessen (in Eisessig):



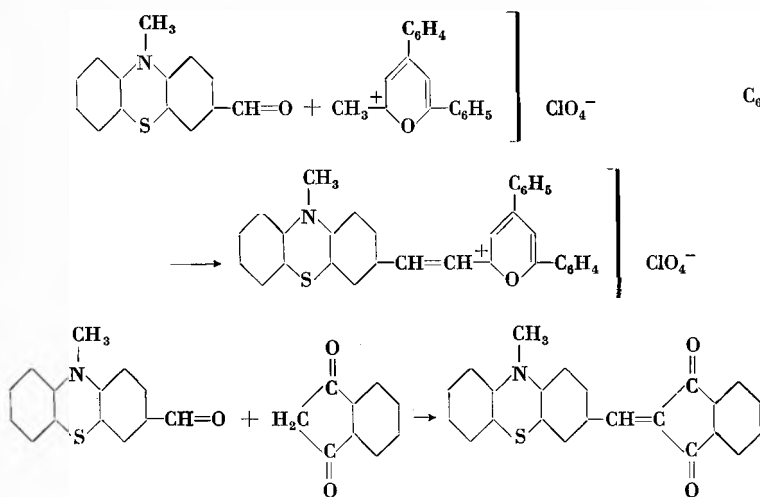


Die Absorptionskurven von I und III haben den gleichen Typus wie diejenige des Malachitgrüns. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei II und IV. Nicht nur sind die langwelligen Maxima um die ungeheuren Beträge von rund 230 bzw. 190 $m\mu$ nach längern Wellen verschoben, sondern es ist auch eine ganz gewaltige Verbreiterung der Absorptionsbande eingetreten; noch bei 960 $m\mu$ ist $\log \epsilon = 4,18$ bzw. = 3,68.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß Methylierung am N bei III und IV deutlich hypsochrom wirkt. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der – allerdings fast allgemein übersehenen – Regel, daß die Gruppe



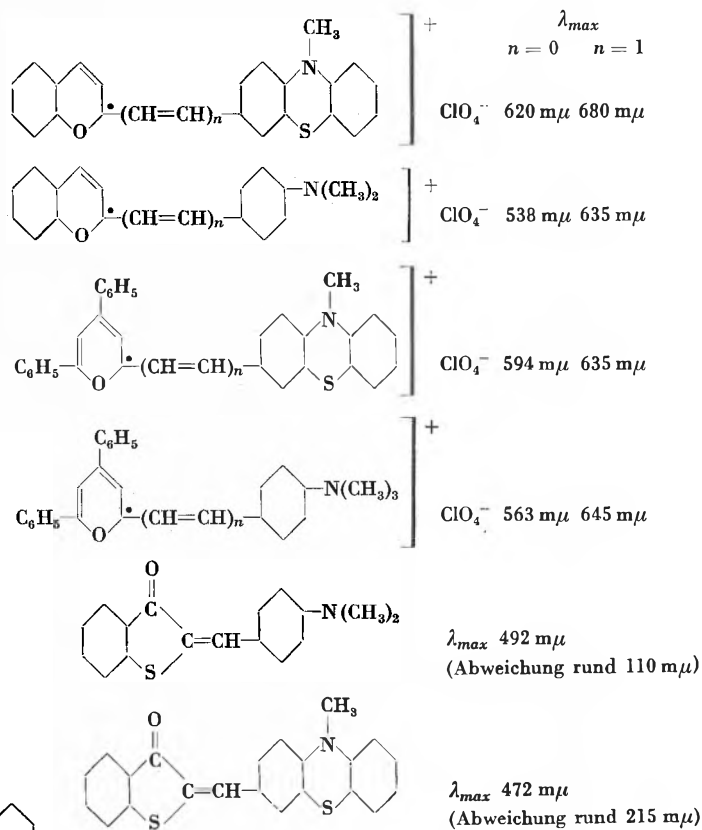
Mit Hilfe des bereits bekannten 3-Formyl-10-methylthiodipenylamins² wurden durch Kondensation mit Substanzen mit reaktiver Methyl- bzw. Methylengruppe eine Anzahl unsymmetrischer Cyanine und Merocyanine dargestellt, z. B.:



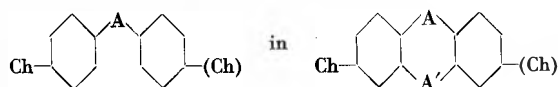
Das sich darbietende Bild sah zunächst recht verworren aus. Ein Teil der neuen Farbstoffe absorbiert bei viel kürzeren Wellenlängen als erwartet. Bei einigen liegt das Maximum sogar bei etwas kürzeren Wellen als bei den analogen Farbstoffen aus Dimethylaminobenzaldehyd. Dieser scheinbare Widerspruch hat sich aufklären lassen durch Berücksichtigung des Befundes, daß der Thioindiphenylamin- und Methylthiodiphenylaminrest nur eine recht schwache basizitätsverstärkende Wirkung ausübt.

² BUU-HOI und P. HOAN, *J. Chem. Soc.* 1951 (II), 1834.

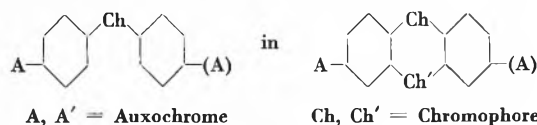
Bei unsymmetrischen Cyaninen fällt das Maximum nur dann mit dem aus den beiden entsprechenden symmetrischen Cyaninen berechneten Mittelwert zusammen, wenn die beiden Endglieder den gleichen basizitätsverstärkenden Einfluß ausüben. Bei verschiedener Basizität sinkt normalerweise das Absorptionsmaximum nach kürzeren Wellen ab, und zwar um so mehr, je größer der Unterschied der Basizitäten ist. Mit Verlängerung der Methinkette nimmt der hypsochrome Effekt noch stark zu. Infolge der geringen Basizität des Methylthiodiphenylaminrestes – sie ist geringer als beim Dimethylaminophenylrest – sind die Abweichungen von den Mittelwerten besonders groß, in manchen Fällen sogar so groß, daß die bathochrome Wirkung des S-Ringschlusses überkompensiert wird, z. B.:



Die hier aufgefundenen Beziehungen scheinen nicht beschränkt zu sein auf Farbstoffe aus Thioindiphenylamin und Phenoxazin. Das von uns bisher erfaßte Materialspricht dafür, daß analoge Effekte stets auftreten beim Übergang eines Systems



und umgekehrt beim Übergang eines Systems



Zur letztgenannten Gruppe gehören u.a. die Benzophenone mit *p*-ständigen Auxochromen einerseits und die entsprechenden Anthrachinone andererseits.

Es erscheint geboten, die Arbeit auf breiterer Basis fortzusetzen, um die Allgemeingültigkeit der aufgewiesenen Regeln zu prüfen, dies um so mehr als die theoretische Deutung beim

gegenwärtigen Stand unserer Erkenntnis über den Ausgleich der Elektronendichte in farbigen Substanzen nicht ohne weiteres möglich ist. Wir bitten, uns dieses Gebiet für einige Zeit zur ungestörten Bearbeitung überlassen zu wollen.

R. WIZINGER und H. REMBOLD

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

Histamine et cancérisation par les substances chimiques organiques*

Le mécanisme de la cancérisation est essentiellement caractérisé semble-t-il par une accélération locale de la croissance cellulaire avec régression de différenciation.

Les substances chimiques qui provoquent l'apparition des tumeurs malignes *in situ* auraient-elles la particularité de soustraire les cellules d'une région déterminée aux influences qui limitent leur croissance et ceci d'une manière irréversible au-delà d'un certain degré? Or, les facteurs les mieux connus de la régulation sont d'origine neurale ou se ramènent à une activité nerveuse^{1, 2, 3, 4}. Le rôle des intermédiaires chimiques dans l'action trophique des nerfs est bien établi^{5, 6}, l'histamine provoquant surtout, semble-t-il, des phénomènes de différenciation.

La note actuelle retrace un ensemble de travaux où il apparaît que les substances cancérigènes fixent cette histamine présente à l'extrémité des filets nerveux^{7, 8, 9}. Cette fixation modifiant le taux relatif des intermédiaires chimiques dans le protoplasme des neurones pourrait expliquer le désordre de croissance qui caractérise le cancer.

Cette étude porte sur les substances cancérigènes organiques et s'étendra aux substances cancérigènes minérales; l'examen *in vitro* est suivi d'une vérification faite *in vivo* avec le concours de C. CHAMPY.

Les substances cancérigènes organiques produisant des tumeurs *in situ* se rattachent à trois grandes familles connues: les carbures polybenzéniques, stilbéniques et azoïques.

Les substances examinées dans la série des polybenzéniques sont: le 3,4 benzopyrène, le 9,10 diméthyl-1,2-benzanthracène, le 1,2,5,6 di-benzanthracène, substances très cancérigènes.

Il a paru intéressant d'examiner parallèlement deux substances non cancérigènes mais dont la structure est très voisine de celle du benzopyrène: le pérylène et le pentacène, ainsi qu'un corps d'un aspect particulier: le 3,4 benzo-phénanthrène, substance cancérigène.

* Recu le 18 mars 1959.

¹ P. LOCATELLI, *Arch. Sci. Biol.* 1924, 362.

² C. CHAMPY et collaborateurs, *C. R. Acad. Méd.* 1948, n° 7-8, 115.

³ C. CHAMPY et collaborateurs, *C. R. Assoc. Anat. Louvain*, 2 Avril 1950.

⁴ C. CHAMPY et collaborateurs, *Bull. Biol. France Belgique* 89 (1955) 211.

⁵ C. CHAMPY et collaborateurs, *J. Physiol.* 41 (1949) 435-52.

⁶ C. CHAMPY et collaborateurs, *C. R. Assoc. Anat. Paris*, Juillet 1955.

⁷ S. HATEM, *C. R. Acad. Sci.* 244 (1957) 2113-5.

⁸ S. HATEM, *C. R. Acad. Sci.* 245 (1957) 1850-3.

⁹ S. HATEM, *C. R. Acad. Sci.* 246 (1958) 3136-9.

Décrivant sa molécule qui «dépourvue de région *L* mais dont la couche *K* n'est pas, en principe, assez réactive», A. et B. PULLMAN classent le 3,4 benzo-phénanthrène parmi les rares substances qui s'écartent de leur relation mathématique¹⁰.

A l'exception du 3,4 benzo-phénanthrène, qui est très légèrement hydrosoluble, toutes ces substances sont insolubles dans l'eau. Leur spectre ne peut être lu en phase aqueuse même sous une épaisseur de 10 cm. Seul, le 3,4 benzo-phénanthrène apparaît dans l'eau sous une épaisseur de 4 cm.

Si on introduit les substances cancérigènes dans une solution aqueuse d'histamine suffisamment concentrée, leur solubilisation se produit nettement en raison de la formation du complexe hydrosoluble. Le spectre est alors lisible sous l'épaisseur de 0,1 ou de 0,01 mm. Toutes les bandes sont décelables, la molécule est donc fixée toute entière. Ces bandes sont déplacées vers le visible; l'effet bathochrome est de 40 à 50 Å par rapport à la solution alcoolique ou aqueuse de la substance.

Il est intéressant de relever que le 3,4 benzo-phénanthrène n'est pas excepté du choix de l'histamine.

Les substances non cancérigènes de structure analogue à celle du benzopyrène ne forment le complexe qu'à l'état de traces difficilement décelables. Les courbes jointes illustrent les résultats acquis (fig. 1).

La densité optique observée sous une épaisseur de 0,1 mm atteint, pour la bande la plus intense: 1,98 pour le benzopyrène; 7,52 pour le 9,10 diméthyl-1,2 benzanthracène; 1,6 pour le 1,2,5,6 dibenzanthracène.

Pour le 3,4 benzo-phénanthrène, on observe dans l'eau sous la même épaisseur une densité optique de $1 \cdot 10^{-3}$ et dans l'histamine concentrée la valeur atteint $2,38 \cdot 10^{-3}$.

Les substances stilbéniques étudiées sont: le 4 amino-stilbène et le *p*-diméthyl-amino-stilbène, substances très cancérigènes.

Dans l'eau, les substances observées sous une épaisseur de 4 cm apparaissent à l'état de traces faibles. Si l'on introduit l'histamine dans l'eau, une solubilisation franche de la substance se produit et l'observation peut se faire sous une épaisseur de $1/100$ de millimètre. Toutes les bandes apparaissent alors. L'effet bathochrome observé par rapport aux solutions aqueuses est net (300 Å). Le phénomène s'intensifie lorsque la concentration en histamine augmente.

Ainsi, pour le diméthyl-amino-4-stilbène, la densité optique observée sous une épaisseur de 0,1 mm est de $2,68 \cdot 10^{-4}$ dans l'eau; 2,9 dans l'histamine très concentrée.

Pour le 4 amino-stilbène, on relève les valeurs: $4 \cdot 10^{-4}$ dans l'eau; 3,17 dans l'histamine très concentrée.

¹⁰ A. et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Paris 1955.

Les substances azoïques étudiées par de très nombreux chercheurs font apparaître des tumeurs dans le foie et aux endroits de l'injection.

En ce qui concerne les cancers du foie, il a été établi que les carbures azoïques complexaient une protéine de la glande même (HADDOW, 1958^{11,12}) peut être l'existence d'un complexe avec l'histamine expliquerait-il la naissance des tumeurs *in situ*.

Une difficulté apparaît du fait que le groupement azoïque et que la fonction amine sont déjà susceptibles à eux seuls d'assurer avec des amines la formation de complexes. Aussi, afin de mettre en évidence des particularités d'action de l'histamine sur les substances cancérigènes, l'observation est conduite à la fois sur d'autres amines et sur d'autres substances qui, toutes inactives, présentent, avec les corps cancérigènes azoïques, une parenté structurale.

L'étude s'étend aux composés suivants : l'azobenzène et le méthoxy-3-azobenzène, substances non cancérigènes; le *p*-amino-azobenzène substance peut cancérigène; le diméthyl-3,2' amino-4-azobenzène et le 3'-méthyl-4-diméthyl-amino-azobenzène, substances très cancérigènes.

Toutes ces substances ont été observées dans l'éthylamine, l'imidazol et l'histamine en phase aqueuse.

On vérifie que la solubilisation des substances cancérigènes dans l'eau, par formation de complexe, est plus considérable avec l'histamine qu'avec les autres amines. D'autre part, l'histamine se distingue à peine des autres amines sur le plan de l'effet bathochrome, lorsque les corps ne sont pas cancérigènes, l'effet bathochrome dans ce cas est faible. Par contre, l'effet bathochrome s'accuse dès que le caractère cancérigène apparaît et ce comportement semble spécial à l'histamine.

Le *p*-amino-azobenzène (\pm) légèrement hydrosoluble, présente dans l'eau une bande faible entre 3700 et 3740 Å. Cette bande apparaît vers 3900 Å dans les solutions de méthylamine, d'éthylamine, et d'imidazol; vers 3940 Å dans la solution d'histamine.

Le diméthyl-3,2' amino-4-azobenzène⁺⁺⁺⁺, légèrement hydrosoluble, présente dans l'eau une bande entre 3720 et 3750 Å. Cette bande apparaît vers 3860 Å dans les solutions de méthylamine, d'éthylamine et d'imidazol; vers 3960 Å dans la solution d'histamine.

Ainsi, l'affinité de l'histamine se trouverait-elle vérifiée pour les 3 types de substances organiques cancérigènes, en dépit de différence structurale profonde et ceci même pour un corps qui s'écarte de la relation mathématique de PULLMAN pourtant très générale.

Une réaction se produit qui met en jeu des molécules entières et l'on rejoint là une hypothèse déjà formulée à la fois par biologistes¹³ et mathématiciens de la Chimie théorique¹⁰. Une modification de la structure électronique de l'ensemble (hi-substance) se traduit par des

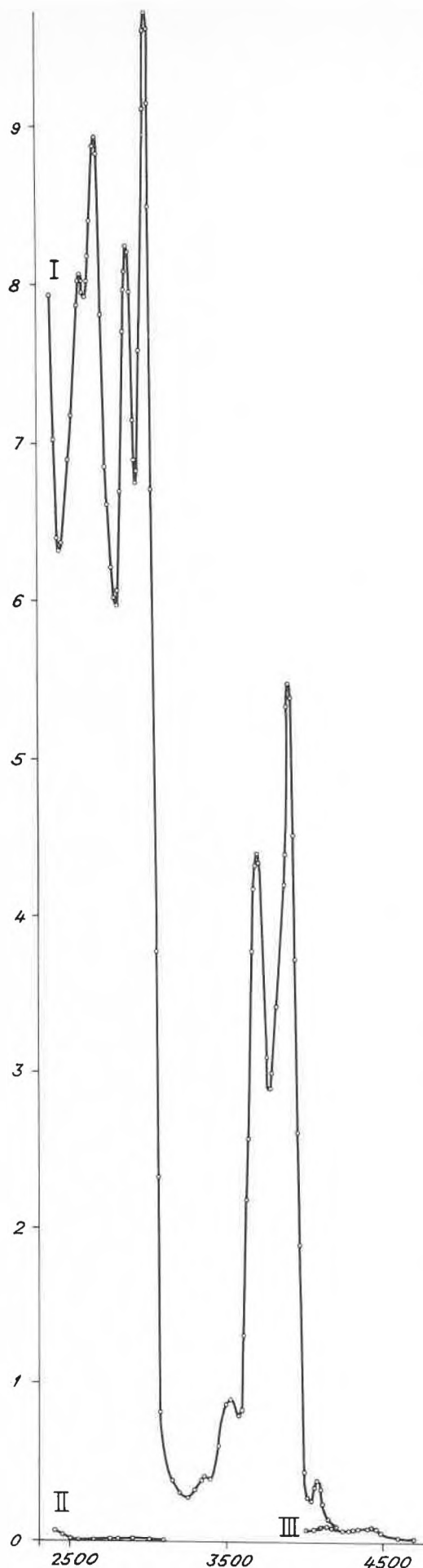
¹¹ A. HADDOW, *Brit. Med. Bull.* 4 (1947) 331.

¹² A. HADDOW, *Brit. Med. Bull.* 14 (1958) n° 2, p. 79.

¹³ F. BERGMANN, *Cancer Res.* 2 (1942) 660.

Fig. 1. Spectres comparés (adsorption dans l'UV)

Courbe I: benzopyrène dans l'histamine très concentrée
 Courbe II: perylène dans l'histamine très concentrée
 Courbe III: pentacène dans l'histamine très concentrée



changements corrélatifs dans les spectres d'absorption ultraviolet (accroissement du coefficient d'extinction et déplacement des bandes), une activation correspond à ce déplacement vers les grandes longueurs d'ondes, λ étant liée à l'énergie de transition ΔE par la relation $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$.

Si l'activité cancérogène n'est pas directement solidaire de l'effet bathochrome lorsque celui-ci est amené par la substitution *in vitro* d'un radical sur une molécule organique (une substance ne sera pas toujours plus

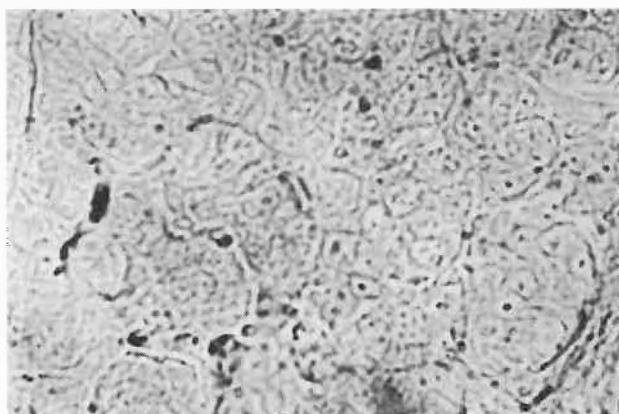
fortement cancérogène parce que ses bandes se situeront plus près du visible), il semble que l'effet bathochrome causé par un substrat constituant du protoplasme soit essentiel. Ce double phénomène : activation et fixation, activation par association avec un élément des neurones, est probablement une cause profonde de la perturbation qui deviendra l'origine du dérèglement de la croissance cellulaire.

SIMONE HATEM

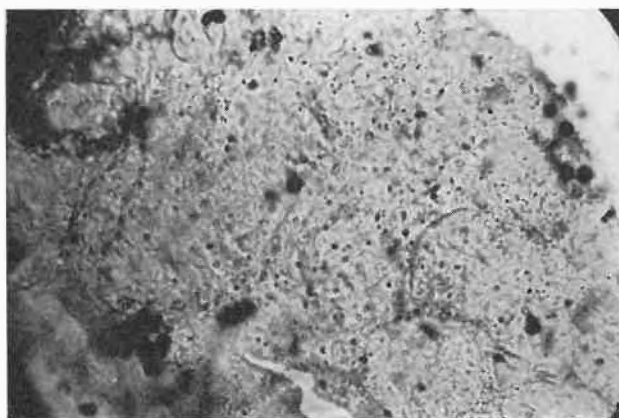
21, rue de l'École-de-Médecine, Paris VI^e
Laboratoire du C.N.R.S.

Vérification *in vivo* sur l'histamine des nerfs*

Nous avons utilisé la réaction histologique de l'histamine mise au point avec le nitrite mercurique et l'acide osmique¹, qui permet une bonne et fine coloration des filets nerveux.



a) Benzopyrène



b) 4-amino-stilbène

Fig. 1. Disparition des nerfs histaminiques par suite d'une application de substances cancérogènes

Nous avons employé la méthode suivante : un peu de substance à éprouver est portée au contact d'une glande facile à atteindre et riche en terminaisons nerveuses, par ex. : la sous-maxillaire d'un rat. On maintient le contact pendant 2 à 3 jours. On fait l'expérience témoin.

Avec tous les corps cancérogènes étudiés, nous avons vu que la réaction manquait à une certaine profondeur

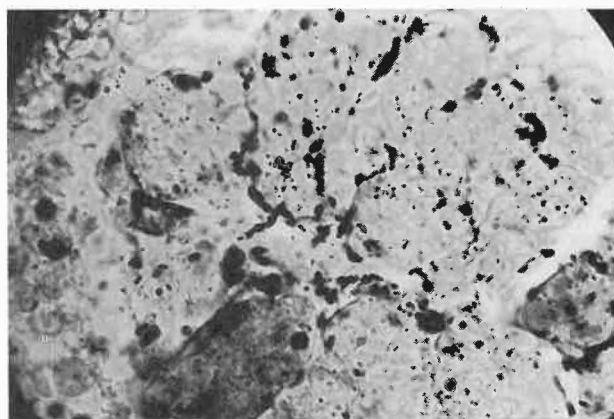


Fig. 2. Nerfs visibles à la suite d'une application de substances non cancérogènes, de structure analogue à celle du benzopyrène. Pérylène

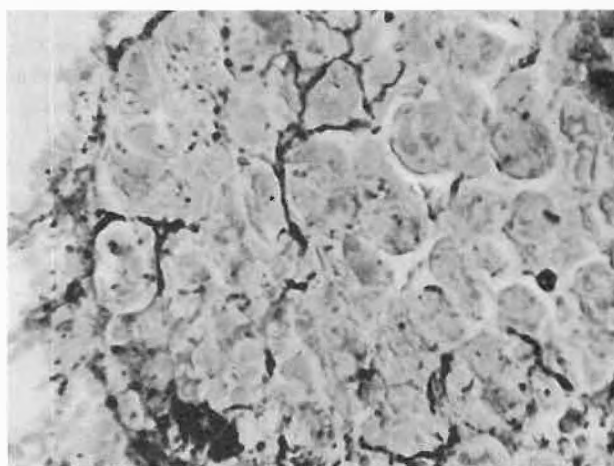


Fig. 3. Nerfs visibles sur le témoin glande vierge

¹ S. HATEM, C. R. Acad. Sci. 240 (1955) 2354.

au niveau des points ou on avait appliqué la substance sous une épaisseur de 5 à 10 acini. Il ne reste de colorable que de rares tronçons de filaments nerveux qui montrent que la réaction s'est bien faite. Cette réaction est d'ailleurs très régulière sur l'objet considéré. Nous avons observé très nettement le phénomène avec le benzopyrène, le 3,4 benzo-phénanthrène, le 4-amino-stilbène, le 2-amino-5-azotoluène ou diméthyl-3,2'-amino-4-azobenzène.

Le 3,4 benzo-phénanthrène, substance peu cancérigène, semble détruire les nerfs moins profondément.

La même expérience faite avec des corps voisins non cancérigènes, le pérylène, l'azobenzène, l'anthracène, le phénanthrène, le pentacène, permet une coloration histaminique des nerfs dès la surface comme dans les tissus normaux.

Il se produit donc *in vivo* comme *in vitro* une fixation de l'histamine par les substances cancérigènes.

On peut rapprocher l'ensemble de ces résultats des faits suivants:

1° – Sous l'action du 48/80, composé qui déplace l'histamine de ses localisations normales et la fait disparaître de la peau, on augmente la tumorigénèse^{2, 3, 4, 5}.

2° – L'histamine est absente ou très diminuée dans les tumeurs malignes^{6, 7}. Or, ces tumeurs sont riches en nerfs⁸; ces nerfs ne renferment donc pas un taux normal d'histamine. Peut être la variabilité de ce taux modifiant l'action trophique des nerfs est-elle à l'origine du dérèglement de croissance qui caractérise le cancer.

² P. O'B. MONTGOMERY, T. DILLON et ANDRES GOTH, *Texas Rep. Biol. Med.* 14 (1956) 432-9.

³ I. MOTA, W. T. BERALDO et L. U. C. JUNQUEIRA, *Proc. Soc. Exper. Biol. N. Y.* 1953, 83, 455.

⁴ J. F. RILEY et G. B. WEST, *J. Physiol.* 1953, 120, 528.

⁵ D. W. FAWCETT, *J. Exp. Med.* 1954, 100, 217.

⁶ S. M. ROSENTHAL, *J. Nat. Cancer. Inst.* 1949, 10, 89.

⁷ W. FELDBERG et A. LOESER, *J. Physiol.* 126 (1954) 286.

⁸ K. ITCHIKAWA et Y. UWATOKO, *C. R. Cancer*, Novembre 1924.

C. CHAMPY et SIMONE HATEM

21, rue de l'École-de-Médecine, Paris VI*
Laboratoire du C. N. R. S.

A Study of the Factors that Determine the Crystal Size and Shape of Precipitates of Organic Compounds from Mixed Solvent Systems*

Introduction

Many organic compounds are separated and purified by precipitation from mixed solvents¹ and industrial products of controlled crystal size and shape are also prepared by this method^{2, 3, 4, 5}; but no systematic quantitative study has hitherto been carried out on the factors that determine the properties of organic precipitates.

Crystal growth and precipitation from supersaturated solutions take place by consecutive nucleation and growth on nuclei; the final number of crystals deposited then depends on the ratio of the rate constants for these two processes. The crystal anisotropy on the other hand depends on the relative rates of growth onto the different faces^{6, 7, 8, 9}. Nucleation and crystal growth may in turn both be modified by the rate of diffusion of the solute molecules from the bulk of the solution to the interface of the growing crystal^{1, 10}.

* Received 18th March 1959.

¹ R. S. TIPSON, *Techniques of Organic Chemistry*, ed. by WEISSBERGER, Vol. 3, Ch. 6, New York 1950.

² H. R. SLAUGH, U.S. Pat. 2,209,019 (1941).

³ P. J. MALONEY, Canad. Pat. 479,403 (1951).

⁴ M. SWIETOSLAWSKI, U.S. Pat. 2,615,018 (1952).

⁵ Anon., Brit. Pat. 681,409; 694,161; 744,490 (1955).

⁶ W. J. DUNNING *et al.*, *Disc. Faraday Soc.* 5 (1949) 96.

⁷ F. R. DUKE and L. M. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1443.

⁸ A. PACKTER, *Z. physik. Chem.* 207 (1956) 210.

⁹ A. PACKTER, *J. Physic. Chem.* 62 (1958) 1025.

¹⁰ A. PACKTER, *J. Physic. Chem.* 59 (1955) 1140.

This note describes some preliminary studies on the precipitation of a representative series of simple organic compounds from supersaturated mixed solvent systems. We have investigated the effects of factors that modify the above processes, i.e. variation in the rate of stirring, solute concentration and supersaturation, and solvent polarity (cf.⁸).

Experimental

Materials

Organic solvents were of B.D.H. Analytical grade. Solids were of > 99 per cent purity; and were recrystallised, when necessary, from a suitable (non-solvating) solvent.

Methods

Precipitation has been carried out under standardised conditions. A concentrated solution of the organic compound in a good solvent was added rapidly to excess of bad solvent in a 600 ml beaker, to give a total volume of 100 ml of solutions of different concentrations and supersaturations in solvents of different composition. After the precipitation was completed, the precipitate suspension was filtered on a sintered glass Buchner funnel, washed free of the supernatant solution, and dried in air at 40°C.

Suitable combinations of concentrations and volumes to give different supersaturations (*s*) were predetermined from solubility curves of the organic compound in the mixed solvent^{11, 12}.

Stirring. The rate of stirring was kept constant throughout each precipitation by rheostat control¹ and measured stroboscopically.

¹¹ A. SEIDELL, *Solubilities of Organic Compounds*, 1940.

¹² A. PACKTER, Unpublished (1958).

Average Crystal Diameter and Weight, and Crystal Number. These properties have been determined by methods described fully in earlier work^{6,9,10,13}.

Crystal Habit. This property is described in terms of the anisotropy, i. e. the ratio of the longest crystal dimension to that of the shortest side¹⁰.

Results

I. Crystal Habit

a) Rate of Stirring

The anisotropy of precipitated crystals is generally reduced from 2 to 10 fold as the rate of stirring is raised from very low values to over 2000 revs per minute: the effect is specific for each solvent system.

b) Supersaturation

Anisotropy decreases slightly with increase in the supersaturation of the solution from which precipitation occurs.

c) Solvent Polarity

This factor has been studied in detail. We have obtained similar results to those observed by previous worker for crystal growth from hot supersaturated solutions of organic solvents^{14, 15, 16}. For example, Acetanilide crystals show "a" = 1-2 for precipitation from 90:10 Acetone-Hexane solution, 5-50 from 5:95 solution, and 20-100 from 2:98 solution. Sucrose crystals show "a" = 1 in Water, 2-3 in 10 per cent Ethanol, and 3-6 in 99 per cent Ethanol.

Naphthalene crystals show little variation in anisotropy for wide differences in solvent polarity.

This increase of anisotropy with decreasing solvent polarity suggests that strong interaction between organic solute and solvent molecules may markedly hinder or even inhibit completely the deposition of solute molecules onto one or more of the faces of the crystal precipitated, thereby modifying the relative rates of deposition.

We have not noted any regular variation of crystal habit with the solubility of the organic compound in the mixed solvent.

II. Crystal Size

a) Rate of Stirring

Generally the crystal size decreases some 10 fold, i. e. the number of crystals deposited increases about 1000 fold as the rate of stirring is increased from low values to above 1000 revs per minute and then approach some asymptotic values (cf.¹).

b) Supersaturation and Solute Concentration

At constant rate of stirring, the crystal size of precipitates is mainly determined by the supersaturation.

Crystal Size-Concentration Diagrams. We have studied the variation of crystal size of precipitates with the final solute concentration, for a series of simple organic compounds deposited from mixed solvent systems. Some typical results are presented in Fig. 1.

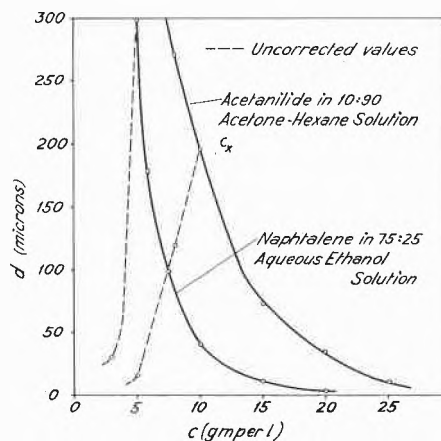


Fig. 1. Variation of Crystal Length with Solute Concentration (Rapid Mixing at 1000 r. p. m.: 20°C)

The average particle size (after 24 hours growth) (d) rises rapidly with decrease in the final solute concentration (c) to a maximum at c_x ; and then falls again at lower c values. The corrected d values however rise very rapidly to high values, as c approaches c_{ss} , the saturation solubility of the organic compound in the mixed solvent. The crystal size-concentration diagrams are similar to those obtained in the precipitation of insoluble metal salts in aqueous solution⁸.

Crystal Number—Supersaturation Diagrams. The average crystal size of a precipitate (deposited from mixed solvent) is actually determined by the number of nuclei that grow to the final crystals. We have therefore studied the variation of crystal number (N_s) with concentration (c) and final supersaturation (s). Some typical results,

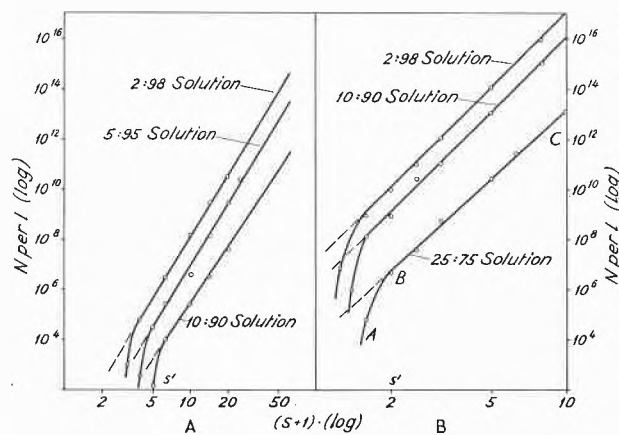


Fig. 2. Variation of Crystal Number with Supersaturation (Rapid Mixing at 1000 r. p. m.: 20°C)
A. Resorcinol in Acetone-Benzene
B. Acetanilide in Acetone-Hexane

¹³ A. PACKTER, *J. Chem. Soc.* 1956, 2393.

¹⁴ R. T. LESLIE, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 18 (1937) 639.

¹⁵ A. F. WELLS, *Phil. Mag.* 37 (1946) 184, 217, 605.

¹⁶ W. LINDENBERG, *Neues Jb. Mineral.* 89 (1956) 149.

plotted on logarithmic ordinates (cf. ^{6, 7, 8}), are presented in Figures 2 A, B.

The log N_s -log s curves generally consist of two parts ABC. Along AB, the rate of nucleation and hence the crystal number rises rapidly with supersaturation according to the Volmer-Weber relation ^{6, 8, 9}. As the rate of nucleation approaches its maximum value (at $s = s'$), the crystal number then becomes mainly dependent on the supersaturation; and along BC, N_s varies with s , according to the relation,

$$N_s = N_o s^\beta \quad (1)$$

N_o is the extrapolated value of N_s at $s = 1$; β is an integer that depends on the number of molecules that form the nucleus ^{7, 9}. In the systems that we have studied, β varies from 2 to 8, corresponding to nuclei of from 4 to 10 molecules.

c) Solvent Polarity, etc.

The variation of crystal number (at different supersaturations) with the solubility of the precipitate in the

mixed solvent, and with the physical properties of the solvent is conveniently studied by comparing N_o and β values in different systems (N_o is determined by extrapolation of the straight line part of the N_s - s graphs).

Solute Solubility. β values are to a first approximation constant for any compound precipitated in mixed solvent systems of different composition (refer to Fig. 2). N_o values tend to decrease with increasing solubility in the mixed solvent.

Solvent Polarity. Generally, the N_o values for simple organic compounds decrease with increase in polarity of either the solute or the solvent (refer to Fig. 2). It appears that increasing solute-solvent interaction leads to decrease in N_s values at any supersaturation: the rates of nucleation for organic compounds are obviously reduced by solvation effects more than the rate of growth onto nuclei ^{8, 9}.

A. PACKTER

Pharmacy Department, Chelsea College of Science and Technology, London

Ein neuer Extraktionsapparat für Flüssigkeiten für die Metallanalyse*

Die Notwendigkeit, in Metallen und Legierungen auch die Spurenelemente exakt zu bestimmen, hat in den letzten Jahren zu neuartigen Trennungsmethoden geführt, da die klassische Arbeitsweise des Ausfällens der Hauptkomponenten den erhöhten Anforderungen nicht mehr entspricht. Neben der Anwendung von Ionenaustauschern hat auch die Lösungsmittelextraktion ¹⁻⁶ in der analytischen Chemie stark an Bedeutung zugenommen, wobei die Möglichkeit, diese kontinuierlich und ohne manuellen Arbeitsaufwand durchzuführen, sie für Serienanalysen besonders geeignet macht.

Die Apparate für die Extraktion der üblicherweise sauren Metall-Lösungen mit organischen Lösungsmitteln wurden bisher aus der organischen Praxis übernommen. In der Mehrzahl der Fälle eignen sich diese Extraktoren aber für die spezifischen Aufgaben der Metallanalyse nicht. Im Gegensatz zur organischen Chemie, wo meist der Extrakt das Wesentliche ist, stellt in der anorganischen Analyse der extrahierte Rückstand das gewünschte Hauptprodukt dar. Aus den üblichen Extraktoren kann dieser Rückstand jedoch nur durch vollständiges Zerlegen der ganzen Apparatur und unter Verwendung beträchtlicher Mengen Spülflüssigkeit quantitativ entnommen werden. Gegenüber den bisher gebräuchlichen Extraktoren stellt der vom Chemikeraus-

schuß des VDEh vorgeschlagene Apparat ⁷ wohl einen Fortschritt dar, er erscheint uns aber wegen des komplizierten Aufbaues für Serienarbeiten ungeeignet. Außerdem hat er den Nachteil, daß die heißen Lösungsmitteldämpfe am Einsatzgefäß, welches die Probelösung enthält, vorbeistreichen und dabei die zu extrahierende Lösung erwärmen. Ist der Vorgang der Extraktion in der Anfangsphase exotherm, wie dies z. B. beim Ausäthern salzsaurer Lösungen der Fall ist, so kann die Probelösung zum Sieden kommen und aus dem Extraktionsgefäß überschäumen, ganz abgesehen davon, daß eine erhöhte Temperatur in vielen Fällen den Extraktionsvorgang ungünstig beeinflusst.

Der im chemischen Laboratorium der Georg Fischer AG entwickelte und nachstehend skizzierte Perforator vermeidet diese Nachteile. Sein Hauptmerkmal besteht darin, daß sich die zu extrahierende wässrige Lösung in einem von der übrigen Apparatur unabhängigen Extraktionsgefäß befindet, welches mit dem zugehörigen Sammeltrichter und der Verteilerfritte eine Einheit bildet. Sie kann leicht in den eigentlichen Extraktor eingesetzt und nach beendetem Ausziehen wieder entfernt werden.

Zur Extraktion mit spezifisch leichten Lösungsmitteln füllt man die wässrige Lösung in das Gefäß 5, wobei die Füllhöhe etwa $\frac{2}{3}$ bis zur Überlauföffnung 8 betragen soll. Dann setzt man den Sammeltrichter 6 mit der Verteilerfritte 7 derart ein, daß Trichter und Fritte durch den Zentrierstern in der Achse des Extraktionsgefäßes fixiert sind. Den vorbereiteten Einsatz stellt man in den Apparateaufsatz 2, welcher auf dem mit Lö-

* Eingegangen am 19. März 1958.

¹ *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, von G. H. MORRISON und H. FREISER, John Wiley & Sons, New York.

² Extraction (annual review), *Anal. Chem.* 26 (1954) 110.

³ E. BANKMANN und H. SPECKER, *Z. Anal. Chem.* 26 (1954) 110.

⁴ T. S. WEST, *Metallurgia* 53, Nr. 317 (1956) 132.

⁵ T. S. WEST, *Metallurgia* 53, Nr. 318 (1956) 185.

⁶ T. S. WEST, *Metallurgia* 54, Nr. 322 (1956) 103.

⁷ *Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium*, Band 4: *Schiedsanalysen*, Verlag Stahleisen, 1955, S. 37.

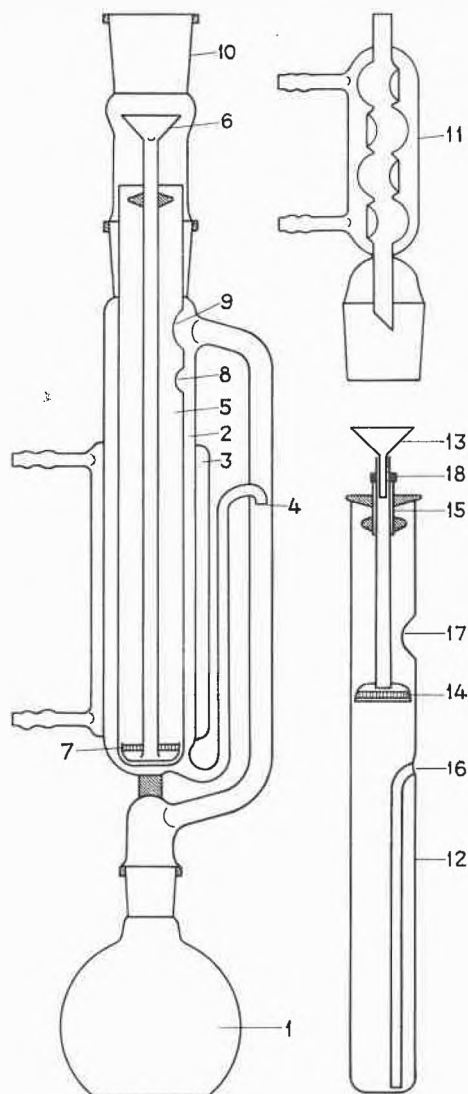


Abb. 1

1 Rundkolben, 2 Aufsatz, 3 Kühlmantel, 4 Überlauf, 5 Extraktionsgefäß, 6 Sammeltrichter, 7 Verteilerfritte, 8 Überlauföffnung, 9 Dampfdurchlaß, 10 Zwischenstück, 11 Kühler, 12 Extraktionsgefäß, 13 Sammeltrichter, 14 Verteilerfritte, 15 Führung, 16 Überlauf, 17 Dampfdurchlaß, 18 Teflonring

sungsmittel beschickten Rundkolben 1 sitzt. Das Zwischenstück 10 und der Kühler 11 vervollständigen die Apparatur.

Das aus dem Kolben 1 verdampfende Lösungsmittel gelangt durch das seitliche Rohr und die Dampfdurchtrittsöffnung 9 im Extraktionsgefäß in den Kühler 11, wo es sich verdichtet und in den Sammeltrichter 6 tropft. Durch die Fritte 7 tritt es in feinen Tröpfchen aus, steigt in der wässrigen Schicht nach oben und nimmt die auszuziehende Komponente mit. Damit auch der kapillare Raum zwischen Verteilerlöfchelchen und Boden des Extraktionsgefäßes ausgewaschen wird, besitzt ersteres an seiner unteren Seite eine haarfeine Öffnung. Kleine Mengen Lösungsmittel gelangen dadurch in den engen Zwischenraum unter dem Verteilerlöfchelchen und waschen die hier vorhandene Probelösung ebenfalls aus. Für eine quantitative Extraktion ist dies von ausschlaggebender Bedeutung. Durch die Überlauföffnung 8 fließt das Lösungsmittel in den Raum zwischen Extraktionsgefäß 5 und Wandung des Aufsatzes 2. Hat es hier die Höhe des Überlaufes 4 erreicht, so tropft es in den Kolben 1 zurück. Der Wassermantel 3 sorgt für eine gute Kühlung des Lösungsmittels im Aufsatz 2 und damit auch der Probelösung im Extraktionsgefäß 5.

Bei Verwendung eines spezifisch schweren Lösungsmittels gibt man soviel davon in das Extraktionsgefäß 12, daß das Überlaufrohr 16 etwa zu $\frac{1}{3}$ gefüllt ist. Die zu extrahierende Lösung schichtet man sorgfältig darüber, wobei natürlich die Höhe der gesamten Flüssigkeitsschicht nicht ganz bis zur Dampfdurchtrittsöffnung 17 reichen darf. Hierauf wird noch der Sammeltrichter 13 mit der Verteilerfritte 14 eingesetzt. Damit das Lösungsmittel in feinen Tröpfchen in der wässrigen Phase verteilt wird, muß die Verteilerfritte die Flüssigkeitsoberfläche gerade berühren. In dieser Lage wird sie durch den sattsitzenden Teflonring 18 auf der Führung 15 festgehalten. Das vorbereitete Extraktionsgefäß kann nun in analoger Weise wie bei leichten Lösungsmitteln in die Apparatur eingesetzt werden.

Ist eine Extraktion beendet, so hebt man den Kühler 11 und das Zwischenstück 10 ab, entfernt den Einsatz und kann sofort eine neue Probe in den Apparat einbringen. Wenn für die Dauer des Probenwechsels das seitliche Dampfrohr genügend gekühlt wird, ist ein Unterbrechen des Siedens im Kolben 1 nicht notwendig. Der geringe Anteil an Lösungsmittel, der mit der ausgezogenen Probe im Extraktionsgefäß verbleibt, kann ohne Mühe abgehebert oder abgesaugt werden. Die Lösung kann jetzt, falls sie nicht unmittelbar im Extraktionsgefäß weiter behandelt wird, leicht quantitativ ausgespült werden.

H. GUYER

Chemisches Laboratorium der Georg Fischer Aktiengesellschaft, Schaffhausen

Ein Beitrag zur photometrischen Bestimmung geringer Mengen Kupfer, Wismut, Antimon und Zinn in Metallen und Legierungen mit Na-Pyrrolidindithiocarbamat*

Zahlreiche substituierte Dithiocarbamatverbindungen wurden bis heute auf ihre Brauchbarkeit zur quantitativen Bestimmung der verschiedensten Metalle untersucht. Unter anderen hat speziell BODE¹ in einer umfangreichen Arbeit darauf hingewiesen, daß das Diäthylthiocarbamat nicht nur für eine Bestimmung von Kupfer, die an sich schon lange bekannt ist, sondern auch für eine solche von Wismut, Antimon und Zinn

grundsätzlich geeignet ist. Es existieren aber unseres Wissens bis heute für die Bestimmung von Antimon und Zinn in verschiedenen Metallen und Legierungen noch keine ausgearbeiteten Analysenverfahren, und die in der Literatur mitgeteilten Methoden für die Bestimmung von Kupfer und Wismut mit Dithiocarbamaten beschränken sich im wesentlichen auf einige Weißmetalltypen.

Wir haben nun in eingehenden Versuchen festgestellt, daß von den verschiedenen substituierten Dithiocarba-

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 19. März 1959.

¹ BODE, *Z. anal. Chem.* 144 (1955) 165.

matverbindungen vor allem das Na-Pyrrolidindithiocarbamat, welches auch in saurer Lösung verwendet werden kann, für die Bestimmung von Kupfer, Wismut, Antimon und Zinn in verschiedenen Grundmetallen sehr gut geeignet ist. Seine Verwendung ermöglicht meistens eine direkte Bestimmung der vier genannten Spurenelemente, unabhängig davon, um was für ein Grundmaterial es sich handelt, und ganz allgemein weist der Gebrauch dieser Verbindung gegenüber den gebräuchlichen Analysenmethoden zahlreiche Vorteile auf. Besonders bei den verschiedenen Eisen- und Stahlsorten ist eine vereinfachte Methode für die Bestimmung unerwünschter Spurenelemente, wie das Na-PDTC sie bietet, von außerordentlichem Interesse, da die klassischen Methoden für Wismut und Antimon, aber auch für Kupfer und Zinn, sehr zeitraubend und mühselig sind. Mit Na-PDTC dagegen lassen sich die vier genannten Elemente im Betriebslaboratorium nach eigentlichen Schnellmethoden bestimmen.

Die Pyrrolidindithiocarbamatkomplexe der verschiedenen Metalle lassen sich bei bestimmten pH-Werten mit organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) selektiv extrahieren, da gleichzeitig anwesende Störelemente mit verschiedenen Komplexbildnern maskiert werden können. Die organischen Extrakte lassen sich direkt photometrieren. Kupfer ist auf diese Art in den verschiedensten Grundmetallen ohne jegliche vorangehende Trennung zu bestimmen, desgleichen Wismut, Antimon und Zinn in bestimmten Größenordnungen.

Extrem kleine Mengen von Wismut, z. B. in Gußeisen (0,001 % und weniger), lassen sich nach einer Extraktion der Hauptmenge des Eisens mit Isobutylmethylketon bestimmen, Antimon und Zinn in derselben Größenordnung in Stählen nach einer Blumenthalschen Trennung in perchlorsaure Lösung.

Wir haben mit synthetischen Lösungen Eichkurven aufgestellt und gefunden, daß die organischen Extrakte der Metallkomplexe unter den nachstehenden Bedingungen dem Lambert-Beerschen Gesetz folgen:

Bi bei 365 m μ zwischen 0 und 300 μ g in CHCl₃ und CCl₄
 Cu bei 440 m μ zwischen 0 und 60 μ g in CHCl₃ und CCl₄
 Sb bei 365 m μ zwischen 0 und 400 μ g in CHCl₃
 Sn bei 390 m μ zwischen 0 und 600 μ g in CHCl₃

bei 10 mm Schichtdicke.

Die Reproduzierbarkeit der photometrischen Messungen beträgt bei höheren Gehalten der gesuchten Metalle etwa \pm 5 %, bei extrem niedrigen Gehalten etwa \pm 10 %.

Die Genauigkeit der Bestimmungsmethode, die wir mit synthetischen Lösungen und Testproben überprüft haben, liegt innerhalb der Reproduzierbarkeit.

Der Zeitaufwand für die Durchführung einer vollständigen Bestimmung eines der vier genannten Elemente beträgt etwa 30 Minuten, sofern keine vorgängige Trennung von den Hauptkomponenten notwendig ist, andernfalls ungefähr zwei Stunden.

Die vollständigen Ergebnisse unserer Untersuchungen sowie ausführliche Arbeitsvorschriften werden Gegenstand weiterer Mitteilungen sein.

E. KOVÁCS und H. GUYER

Chemisches Laboratorium der Georg Fischer Aktiengesellschaft,
Schaffhausen

Über Harnstoff-Einschlußverbindungen von Acrylsäure-*n*-alkylestern*

Zusammenfassung: Acrylsäure-*n*-alkylester mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente bilden bei Raumtemperatur stabile Harnstoffeinschlußverbindungen. Das Molverhältnis Harnstoff zu Ester im Addukt nimmt linear mit der Kettenlänge des Esters zu. Die verwendeten Acrylsäureester lassen sich zwar außerhalb, nicht aber innerhalb der Harnstoffkanäle polymerisieren, was durch die Anordnung der monomeren Estermoleküle im Addukt erklärt werden kann.

Seit der Entdeckung der Harnstoffeinschlußverbindungen durch M. F. BENGEN¹ sind zahlreiche Verbindungsklassen auf ihre Fähigkeit zur Bildung von solchen Einschlußverbindungen untersucht worden. Da sich bisher die üblichen Vinylverbindungen wie Vinylchlorid oder Styrol bei Raumtemperatur nicht in Harnstoff oder Thioharnstoff einschließen ließen, untersuchten wir die Möglichkeit der Herstellung von Harnstoffaddukten aus Acrylsäureestern mit langkettigen Alkoholen.

* Eingegangen am 23. März 1959.

¹ Vgl. F. M. BENGEN, *Angew. Chem.* 63 (1951) 207.

I. Darstellung der Einschlußverbindungen

Von einer Anzahl von Acrylsäure-*n*-alkylestern wurden mit methanolischen Lösungen von Harnstoff Einschlußverbindungen hergestellt. Sie sind aus Methanol umkristallisierbar und stellen feine Nadeln dar, deren Kristallstruktur auf Grund von Röntgengoniometeraufnahmen eindeutig von der des Harnstoffs verschieden ist. Acrylsäure-*n*-hexylester bildet bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ein stabiles Addukt; die Einschlußverbindung des *n*-Amylesters bildet sich zwar, zerfällt jedoch innerhalb weniger Stunden wieder.

Aus Stickstoffanalysen wurde die Zusammensetzung der Addukte berechnet. Das Molverhältnis Harnstoff zu Ester steigt linear mit der Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkoholkomponente, d. h. mit der Kettenlänge, was den Befunden verschiedener Autoren bei Harnstoffeinschlußverbindungen anderer Verbindungsklassen entspricht (siehe Abb. 1).

Die Betrachtung der Stuart-Briegleb-Kalottenmodelle der Acrylsäureester zeigt, daß sich die Moleküle ohne Schwierigkeit in eine gestreckte Lage bringen lassen.

In dieser Anordnung haben die Ketten annähernd die gleiche Länge wie Modelle der *n*-Paraffine, die drei C-Atome mehr enthalten als der Alkohol des betreffenden Acrylesters (siehe Abb. 2).

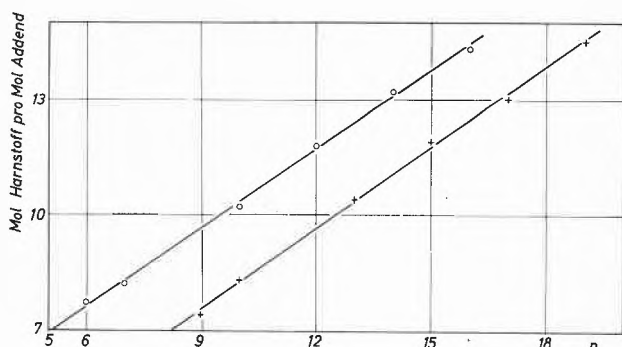


Abb. 1. Zusammensetzung der Harnstoff-Acrylester- (O) und der Harnstoff-Paraffin-Addukte (+) als Funktion der Kettenlänge *n*. Für die Gerade O bedeutet *n* die Zahl der C-Atome in der Alkoholkomponente des Acrylesters. Für die Gerade + bedeutet *n* die Zahl der C-Atome des Paraffins

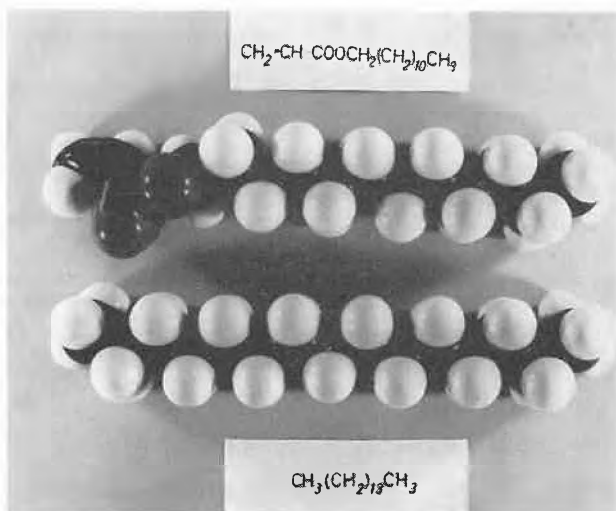


Abb. 2. Stuart-Briegleb-Kalottenmodelle von Acrylsäure-*n*-Dodecylester und von *n*-Pentadekan

Die Länge der Acrylsäuregruppierung



entspricht also etwa der von drei CH_2 -Gruppen. Tatsächlich stimmt auch das Molverhältnis Harnstoff: Ester mit dem Molverhältnis Harnstoff: Paraffin überein, wenn man zum Vergleich ein Paraffin wählt, das die gleiche Anzahl von C-Atomen hat wie der jeweilige Acrylester. Wie Tabelle 1 zeigt, ist diese Übereinstimmung mindestens zwischen Acrylsäure-*n*-hexylester ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$) bis -hexadecylester ($\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$) einerseits und Nonan (C_9H_{20}) bis Nonadecan ($\text{C}_{19}\text{H}_{40}$) andererseits gegeben.

Aus der Abb. 1 ist ersichtlich, daß sich für die Zusammensetzung der Harnstoffaddukte als Funktion der Kettengliederzahl bei Acrylestern und Paraffinen Geraden mit der gleichen Neigung ergeben.

II. Polymerisationsversuche

Die nicht eingeschlossenen Acrylsäure-*n*-alkylester sind in Substanz sowie in benzolischer Lösung radikalisch polymerisierbar durch Wärme, die üblichen Starter, wie Azoisobutyronitril oder Benzoylperoxyd, ferner mit UV-Licht sowie mit γ -Strahlen. Durch Hydrochinon lassen sich die Polymerisationen inhibieren.

Die Polymeren sind mit Methanol ausfällbar. Sie sind je nach Kettenlänge der Alkoholkomponente viskosflüssige bis hart-wachsartige Substanzen.

Interessant war die Prüfung der Frage, ob es auch gelingt, die Acrylsäureester innerhalb der Harnstoffkanäle zu polymerisieren. Während bei der stereospezifischen Polymerisation mit festen Katalysatoren, z. B. vom Ziegler-Typ, der orientierte Einbau des Monomeren in die Polymerketten vermutlich vom Katalysator ausgegelt wird, ist es denkbar, zu analogen stereospezifischen Polymerisaten auch durch Orientierung der Monomeren vor Beginn der Polymerisationsauslösung zu kommen. Solche Versuche wurden von CLASEN² an Einschlußverbindungen von Dimethylbutadien in Thioharnstoff durchgeführt, wobei teilweise hochschmelzende und kristalline Polymere erhalten werden³.

Wir untersuchten daher, ob die genannten Acrylsäureester in Form ihrer Harnstoffeinschlußverbindungen polymerisierbar sind. Dazu wurden Proben solcher Einschlußverbindungen sowohl unter Stickstoff wie auch an der Luft längere Zeit auf höhere Temperatur gebracht. So wurde z. B. die Einschlußverbindung von Acrylsäurecetylcylester 340 Stunden auf 45°C gehalten, ohne daß jedoch eine merkliche Polymerisation eintrat. In der gleichen Zeit war dagegen das nicht eingeschlossene Monomere vollständig polymerisiert.

Ebenso waren Versuche zur Polymerisationsauslösung durch Bestrahlung mit UV-Licht in Quarzrohren unter Stickstoff ohne Erfolg, auch dann, wenn bei der Herstellung der Einschlußverbindung Azoisobutyronitril in der methanolischen Lösung zugegen war, wodurch eventuell ein Teil dieser Verbindung in die Harnstoffkanäle eingeschleppt werden und später Radikale bilden sollte. Obwohl die Proben sich bei der Bestrahlung zwischen 20 und 50°C zum Teil beträchtlich braun verfärbten, waren sie anschließend in Methanol klar löslich; es konnte also keinerlei Polymerisation eingetreten sein.

Da bei diesen Versuchen der wirksame Wellenbereich eventuell vom Harnstoff absorbiert wird, untersuchten wir die Polymerisationsauslösung an Einschlußverbindungen des Acrylsäurehexyl-, -dodecyl- und -cetylcylesters auch mittels γ -Strahlen. Bei Bestrahlung mit etwa $4 \cdot 10^7$ r waren die nicht eingeschlossenen monomeren Ester vollständig polymerisiert, während die Einschlußverbindungen zwar schwach bräunlich gefärbt

² H. CLASEN, *J. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 60 (1956) 982.

³ Vergleiche auch die Polymerisation von Vinylverbindungen in Montmorillonit-Einschlußverbindungen (A. BLUMSTEIN, J. HERZ, V. SINN und C. SADRON, *C. R. Acad. Sci.* 246 [1958] 1856).

waren, aber keine Bildung von Polymeren festzustellen war. Beim Auflösen in Methanol gelegentlich gefundene, geringe Mengen von Polymerisat (2 bis 3% des gesamten eingeschlossenen Monomeren) entstanden wohl durch Zerstörung des Adduktes bei der Bestrahlung; sie zeigten im Erweichungspunkt und im sonstigen Verhalten (Löslichkeit, Doppelbrechung) keine Unterschiede gegenüber radikalisch in Lösung polymerisierten Estern.

III. Diskussion

Aus der Unmöglichkeit, die eingeschlossenen Ester selbst mit so wirksamen Methoden wie der γ -Bestrahlung zur Polymerisation anzuregen, muß man folgern, daß die eingeschlossenen Acrylsäureester in den Harnstoffkanälen geradezu gegen die Polymerisation stabilisiert sind, ähnlich wie ungesättigte Fettsäureester in ihren Harnstoffeinschlußverbindungen gegen Autoxydation geschützt sind⁴. Vermutlich sind die Monomeren in den Kanälen so angeordnet, daß sie aus räumlichen Gründen nicht in der Lage sind zu polymerisieren. Wie die Stuart-Briegleb-Modelle zeigen, können bei gestreckter Lage der Moleküle in den Kanälen höchstens zwei Doppelbindungen unmittelbar benachbart sein; dies macht die Bildung höhermolekularer Polymerer unmöglich. Die Bildung dimerer Produkte wurde wegen der schwierigen Unterscheidung vom Monomeren nicht untersucht.

Auch Versuche, außerhalb der Kanäle polymerisierte Ester durch Schütteln ihrer benzolischen Lösung mit

schließen linearer Polyester in Harnstoff sehr gut möglich⁵.

IV. Experimentelles

1. Die Acrylsäure-*n*-alkylester wurden nach REHBERG und FISHER⁶ durch Umesterung von Acrylsäuremethylester mit dem betreffenden Alkohol dargestellt. Zur Abtrennung des dabei entstehenden Azotrops aus Acrylsäuremethylester und Methanol ist ein kürzlich beschriebener, einfacher Fraktionierungsaufsatz⁷ gut geeignet.

2. Zur Herstellung der Einschlußverbindungen wurden zu 5 g Harnstoff etwa 15 ml Methanol und etwa 1 g des frisch destillierten, entstabilisierten Esters gegeben; es bildete sich sofort die Einschlußverbindung, die nach einigem Stehen zusammen mit überschüssigem Harnstoff abgesaugt wurde. Davon wurde in heißem Methanol eine konzentrierte Lösung hergestellt und die Einschlußverbindung durch langsames Abkühlen in langen Nadeln erhalten. Nach wiederholtem Umkristallisieren und Trocknen über Kieselgel wurde der Stickstoffgehalt der Einschlußverbindungen nach DUMAS bestimmt.

3. Die Polymerisationsversuche wurden unter Stickstoff in abgeschmolzenen Ampullen, bei den Bestrahlungsversuchen mit UV-Licht in Quarzreagensgläsern durchgeführt.

Wie uns nach Abschluß der Versuche bekannt wurde, ist es inzwischen amerikanischen Autoren gelungen, bei tiefen Temperaturen (etwa -50 bis -70°C) verschiedene kurzkettige ungesättigte Verbindungen in Harnstoff bzw. Thioharnstoff einzuschließen und auch zum Teil stereospezifisch zu polymerisieren (vgl. dazu⁸).

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. KERN für sein reges Interesse und für wertvolle Diskussionen. Herrn Dr. K. SCHMITT vom Mineralogischen Institut der Universität Mainz danken wir für die Herstellung der Röntgenaufnahmen, Herrn PD Dr. A. HENGLEIN für die Ausführung der γ -Bestrahlungen.

Tab. 1. Harnstoffeinschlußverbindungen von Acrylsäure-*n*-alkylestern und von vergleichbaren *n*-Paraffinen⁹

| Alkoholkomponente des Acrylesters | Stickstoffgehalt der Einschlußverbindungen in % | Mol Harnstoff pro Mol Ester | <i>n</i> -Paraffine | Mol Harnstoff pro Mol Paraffin |
|-----------------------------------|---|-----------------------------|---------------------|--------------------------------|
| <i>n</i> -Hexylalkohol | 34,7 | 7,7 | Nonan | 7,4 |
| <i>n</i> -Heptylalkohol | 34,5 | 8,2 | Dekan | 8,3 |
| <i>n</i> -Decylalkohol | 34,4 | 10,2 | Tridekan | 10,4 |
| <i>n</i> -Dodecylalkohol | 34,5 | 11,8 | Pentadekan | 11,9 |
| <i>n</i> -Tetradecylalkohol | 34,7 | 13,2 | Heptadekan | 13,0 |
| <i>n</i> -Hexadecylalkohol | 34,5 | 14,3 | Nonadekan | 14,5 |

sehr feingepulvertem Harnstoff einzuschließen, schlugen fehl. Röntgengoniometeraufnahmen des so behandelten Harnstoffs ergaben stets nur das für den Harnstoff charakteristische Bild, in keinem Falle aber neue, von einer Einschlußverbindung herrührende Interferenzen. In der Tat besitzen die Polymeren langkettiger Acrylsäureester wegen der langen Alkoholreste recht verzweigte Moleküle. Dadurch wird verständlich, daß sie sich nicht in Harnstoff einschließen lassen. Dagegen ist das Ein-

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten dankenswerterweise unsere Untersuchungen.

⁵ W. KERN, H. SCHMIDT und H. E. v. STEINWEHR, *Makromol. Chem.* 16 (1955) 74.

⁶ C. E. REHBERG und C. H. FISHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1203.

⁷ W. KERN und D. BRAUN, *Chem.-Ing.-Techn.* 30 (1958) 364.

⁸ *Angew. Chem.* 70 (1958) 416.

⁹ E. TERRES und S. N. SUR, *Brennstoff-Chem.* 38 (1957) 340.

⁴ H. SCHLENK und R. T. HOLMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 8001.

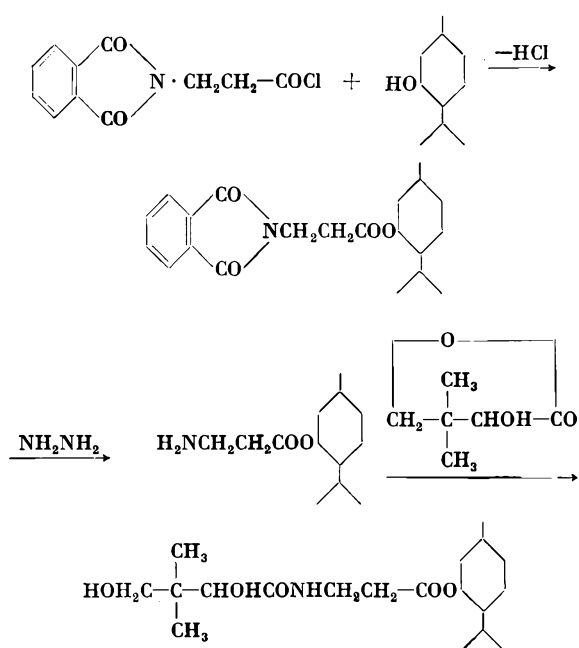
D. BRAUN und R. C. SCHULZ

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz
(Direktor: Prof. Dr. W. KERN)

Menthylester der Pantothensäure*

Die Ester der Pantothensäure sind im Gegensatz zu deren Salzen gut lipoidlöslich. Die bisher bekannten Methylester, Äthylester und Benzylester der Pantothensäure^{1,2,3} sind viskose Öle, welche nur schwer in reiner Form hergestellt werden können und sich für gewisse Arzneimittelformen wenig eignen. *In vivo* entspricht ihre Wirkung derjenigen der Pantothensäure. Im Verlaufe von Untersuchungen über Pantothensäureabkömmlinge^{4,5} haben wir die Ester der D- und der DL-Pantothensäure mit L- und DL-Menthol hergestellt. Der L-Menthylester der D-Pantothensäure und der DL-Pantothensäure sowie der DL-Menthylester der DL-Pantothensäure wurden kristallin erhalten, während der DL-Menthylester der D-Pantothensäure als Öl anfiel.

Die Herstellung erfolgte nach folgendem Schema:



Experimenteller Teil

L(-)-Menthylester der β -Phthaliminopropionsäure

11,5 g β -Phthaliminopropionsäurechlorid wurden mit 7,9 g L(-)-Menthol unter Rühren langsam auf 95° erhitzt und 15 min bei dieser Temperatur gehalten. Hierauf wurde abgekühlt und aus 250 cm³ 70prozentigem Äthanol umkristallisiert. Es werden 14,6 g L(-)-Menthylester der β -Phthaliminopropionsäure erhalten: Smp. 102°C.

$[\alpha]_D^{20} = -25,6$ (..) $c = 5$ in Benzol

| | | | |
|--|----------------|----------|----------|
| C ₂₁ H ₂₇ O ₄ N | Ber. C 70,56 % | H 7,61 % | N 3,92 % |
| | Gef. C 69,98 % | H 7,63 % | N 3,50 % |

* Eingegangen am 18. April 1959.

¹ T. REICHSTEIN und A. GRÜSSNER, *Helv. Chim. Acta* 23 (1940) 650.

² A. GRÜSSNER, M. GÄTZI-FICHTER und T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 23 (1940) 1276.

³ R. KUHN und T. WIELAND, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* 73 (1940) 971.

⁴ E. FELDER und D. PITRÉ, *Gazz. Chim. Ital.* 88 (1958) 401.

⁵ F. BONATI und D. PITRÉ, *Farmaco* 14 (1959) 43.

DL-Menthylester der β -Phthaliminopropionsäure

Die Schmelze von DL-Menthol mit β -Phthaliminopropionsäurechlorid erfolgte wie oben beschrieben. Nach Umkristallisation aus 75prozentigem Äthanol schmolz der DL-Menthylester bei 58 bis 60°C.

| | | | |
|--|----------------|----------|----------|
| C ₂₁ H ₂₇ O ₄ N | Ber. C 70,56 % | H 7,61 % | N 3,92 % |
| | Gef. C 69,97 % | H 7,91 % | N 4,15 % |

β -Alanin-L(-)-menthylester

In einem 750-cm³-Rundkolben, versehen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler, wurden 38,6 g L(-)-Menthylester der β -Phthaliminopropionsäure in 300 cm³ Amylalkohol unter Rühren auf 80°C erwärmt, wobei vollständige Lösung eintrat. Hierauf wurden 14,2 cm³ 59prozentige wässrige Hydrazinlösung hinzugefügt. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung von Phthalylhydrazid. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde während 30 min zum Sieden erhitzt und hierauf in Eis gestellt. Nach längerem Stehen wurde das Phthalylhydrazid abfiltriert und die Lösung im Vakuum (2 Torr) auf 70 cm³ eingengt. Nach Absaugen von nochmals ausgeschiedenem Phthalylhydrazid wurde im Vakuum fraktioniert. Bei 116 bis 119°C/2 Torr gingen 17,6 g β -Alanin-L(-)-menthylester als nahezu farbloses Öl über.

Zur Charakterisierung wurde das Oxalat hergestellt, welches in Wasser und Alkohol in der Kälte nur wenig löslich ist. Smp. 190 bis 195°C.

| | | | |
|--|----------------|----------|----------|
| C ₁₇ H ₂₇ O ₈ N | Ber. C 56,76 % | H 8,58 % | N 4,43 % |
| | Gef. C 56,76 % | H 8,81 % | N 4,64 % |

β -Alanin-DL-menthylester

Das Oxalat des β -Alanin-DL-menthylesters, welches analog dem L-Menthylester hergestellt wurde, schmolz bei 185 bis 186°C.

| | | | |
|--|----------------|----------|----------|
| C ₁₇ H ₂₇ O ₈ N | Ber. C 56,76 % | H 8,58 % | N 4,43 % |
| | Gef. C 56,04 % | H 8,15 % | N 4,55 % |

L(-)-Menthylester der D-Pantothensäure

5,20 g D(-)-Pantolacton wurden mit 9,08 g β -Alanin-L(-)-menthylester auf 50° erwärmt, wobei sich eine homogene Schmelze bildete. Unter Rühren wurde während 5 h bei 50° gehalten und dann abgekühlt. Die glasige Schmelze wurde in 100 cm³ Methanol gelöst und durch Zugabe der berechneten Menge Amberlite IR 120 neutralisiert. Nach Absaugen des Ionenaustauschers wurde im Vakuum eingengt. Es wurden 10,3 g L(-)-Menthylester der D-Pantothensäure vom Smp. 64°C $[\alpha]_D^{20} = -25$ ($c = 2$ in Äthanol) erhalten.

1 g des rohen Esters, aus 130 cm³ n-Hexan umkristallisiert, ergab 0,8 g vom Smp. 68 bis 69°.

$[\alpha]_D^{20} = -24,2$ ($c = 2$ in Äthanol)

| | | | |
|--|----------------|----------|----------|
| C ₁₉ H ₃₅ O ₅ N | Ber. C 63,83 % | H 9,87 % | N 3,92 % |
| | Gef. C 63,56 % | H 9,96 % | N 3,98 % |

L(-)-Menthylester der DL-Pantothensäure

Der L(-)-Menthylester der DL-Pantothensäure, welcher in analoger Weise durch Umsatz des β -Alanin-L-menthylesters mit DL-Pantolacton erhalten wurde, schmolz bei 65 bis 66°C.

$[\alpha]_D^{20} = -45$ ($c = 2$ in Äthanol)

| | | | |
|--|----------------|----------|----------|
| C ₁₉ H ₃₅ O ₅ N | Ber. C 63,83 % | H 9,87 % | N 3,92 % |
| | Gef. C 63,96 % | H 9,97 % | N 4,21 % |

DL-Menthylester der DL-Pantothensäure

Durch Umsatz von β -Alanin-DL-menthylester mit DL-Pantolacton wurde der optisch inaktive Pantothensäurementhylester vom Smp. 91 bis 92°C in 75prozentiger Ausbeute erhalten.

$C_{19}H_{35}O_5N$ Ber. C 63,83 % H 9,87 % N 3,92 %
 Gef. C 63,65 % H 9,96 % N 4,15 %

$C_{19}H_{35}O_5N$ Ber. C 63,83 % H 9,87 % N 3,92 %
 Gef. C 63,41 % H 9,86 % N 4,04 %

DL-Menthylester der D-Pantothensäure

Dieser Ester wurde als viskoses Öl erhalten.

 $n_D^{20} = 1,4810$ $[\alpha]_D^{20} = +20$ ($c = 2$ in Äthanol)

E. FELDER und D. PITRÉ

Forschungslaboratorien der Bracco Ind. Chim., Mailand

Chronique Chronik Cronaca

Universität Zürich. Auf den 15. Oktober 1959 tritt Prof. Dr. PAUL KARRER, Ordinarius für Chemie, altershalber zurück. – Dr. HANS STREULI hat sich für das Gebiet der Lebensmittelchemie habilitiert.

Dr. Arthur Wilhelm 60jährig. Am 1. Mai feierte in Bottmingen bei Basel Dr. h. c. ARTHUR WILHELM, Vizepräsident der CIBA Aktiengesellschaft, seinen 60. Geburtstag. 1939, bei Kriegsausbruch, übernahm Dr. WILHELM das Präsidium des Schweizerischen Chemie-Syndikates, das er mit Weitblick und Erfolg durch alle Fährnisse einer überaus schwierigen Zeit steuerte. Er trat auch zu dieser Zeit schon in den Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, wo seine Erfahrung und seine außerordentliche Kenntnis internationaler wirtschaftlicher Zusammenhänge ihm sehr bald das Präsidium dieser bedeutenden Organisation eintrugen, die er seit Jahr und Tag auch in der Schweizerischen Handelskammer vertritt.

Schweizerischer Verband für Materialprüfungen der Technik. In Zürich tagte die Generalversammlung des Schweizerischen Verbandes für Materialprüfungen der Technik (SVMT). Nach zehnjähriger Tätigkeit trat Prof. Dr. A. VON ZEERLEDER als Verbandspräsident zurück. Zu seinem Nachfolger wurde Pro-

fessor E. AMSTUTZ, Direktionspräsident der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt, gewählt. Professor VON ZEERLEDER wurde zum Ehrenmitglied ernannt. Zu neuen Vizepräsidenten wurden Dr. K. FREY, Basel, und Professor J. PASCHOD, Lausanne, gewählt. Neue Vorstandsmitglieder sind Direktor A. BESSON, Genf; Direktor K. GULER, Zürich; M. PORTMANN, Bern, und B. ZANOLARI, Zürich. Direktor Dr. R. SONTHEIM, Würenlingen, hielt ein Referat über die Entwicklung der Atomenergie in der Schweiz. Abschließend fand eine Besichtigung der Reaktoranlagen in Würenlingen statt.

† *Direktor Walter Rebsamen.* Am 3. April starb dipl. ing. WALTER REBSAMEN, Direktor des Kantonalen Technikums in Burgdorf, im Alter von 63 Jahren. Vor seiner 1951 erfolgten Wahl als Technikumsdirektor amte er von 1935 bis 1946 als Direktor der Basler Verkehrsbetriebe, und von 1946 bis 1951 stand er den Flug- und Fahrzeugwerken Altenrhein als Direktor vor.

P. Debye 75jährig. Am 24. März feierte P. DEBYE, Professor für Physik und Chemie an der Cornell-Universität in Ithaca, New York, der 1936 für seine Beiträge zur Kenntnis der Molekülstruktur den Nobelpreis erhielt, die Vollendung seines 75. Lebensjahres.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 21. Mai: Prof. Dr. G. STORK (Columbia University, New York), Recent Development in the Syntheses via Enamines. – 28. Mai: Prof. Dr. H. MEERWEIN (Marburg), Über Säureamidacetale und Lactamacetale, zwei neue Klassen von Orthosäurederivaten.

Berner Biochemische Vereinigung. 29. Mai: Prof. Dr. R. WEIDENHAGEN (Zentrallaboratorium der Süddeutschen Zucker-Aktiengesellschaft, Neu-Offstein/Pfalz), Die Papierchromatographie im Dienste der Zuck erforschung.

Berner Chemische Gesellschaft. 15. Mai: Dr. H. G. LEEMANN (Sandoz AG, Basel), Spektropolarimetrie und -fluorimetrie als analytische Meßmethoden. – 28. Mai: Prof. Dr. G. STORK (Columbia University, New York), Recent Development in the Syntheses via Enamines. – 30. Mai: Exkursion nach Schaffhausen, Besichtigung der Eisenbibliothek und des Werkmuseums der Georg Fischer AG. – 12. Juni: W. HESS (Adjunkt des Eidgenössischen Fabrikinspektorates) und eines Arztes der Suva), Unfallgefahr und Verhütung im chemischen Laboratorium und im Betrieb.

Chemische Gesellschaft Zürich. 20. Mai: Prof. Dr. G. STORK (Columbia University, New York), Recent Development in the Syntheses via Enamines. – 3. Juni: Referent und Thema noch offen.

Photographisches Kolloquium. 4. Juni: Dr. E. SUTTER (Naturhistorisches Museum, Basel), Zur photographischen Regi-

strierung von Vogelzugbewegungen auf dem Radarschirm (mit Filmvorführung) (Hörsaal 22f).

11. Tagung des «Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques» (CITCE). Die 11. Tagung des CITCE wird in Wien vom 29. September bis zum 2. Oktober 1959 stattfinden. Es sind Sitzungen der folgenden Kommissionen vorgesehen: 1. Spannungs-pH-Diagramme; 2. Nomenklatur und Definitionen; 3. Experimentelle Methoden; 4. Elemente und Akkumulatoren; 5. Korrosion; 6. Kinetik; 7. Elektrochemie fester Phasen (Halbleiter). Das Hauptthema der Tagung wird die Elektrokristallisation sein. Die Plenarsitzung vom 1. Oktober wird gemeinsam mit dem «Verein Österreichischer Chemiker» abgehalten. Korrespondenz bezüglich der Tagung ist zu richten an PD Dr. N. IBL, Generalsekretär des CITCE, Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der ETH, Universitätsstraße 6, Zürich 6.

Jahrestagung der Dechema 1959. Am 21./22. Mai 1959 findet im Palmgarten in Frankfurt am Main die Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen (Dechema) statt. Die Themen der Vorträge betreffen Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Laboratoriumstechnik, der Betriebstechnik und der Werkstofftechnik. Eine weitere Vortragsreihe wird sich mit der Bedeutung der technischen Chemie in Forschung und Lehre befassen. Das Programm ist erhältlich bei der Dechema, Frankfurt am Main 7, Postfach.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Sommertagung

Samstag und Sonntag, den 20./21. Juni, in St. Gallen

Thema: Aktuelle Prüfprobleme der EMPA-C

1. Teil: Im Hörsaal der EMPA-C, Unterstraße 11

10.00 Uhr Aufgabenbereich, Organisation und Tätigkeit der Hauptabteilung der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt St. Gallen (Prof. Dr. A. ENGELER)

Die Prüfung von Kunstharzausrüstungen von Baumwolle und Nylon (Dr. J. WEIBEL)

Zusammenhänge zwischen Lederstruktur, Ledereigenschaften und Prüfmethode (Prof. Dr. W. WEBER)

Der heutige Stand der Waschmittelprüfung (Ing. chem. G. WEDER)

Probleme der Materialprüfung der papierverarbeitenden Betriebe (Dr. P. FINK)

Die biologische Prüfung von Holzschutzmitteln (Dr. O. WÄLCHLI)

2. Teil:

15.00 Uhr Besichtigung der Laboratorien der EMPA-C. Demonstration neuer Prüfmethode und Prüfmaschinen

Für die Damen besteht ein besonderes Programm. Im Anschluß an den wissenschaftlichen Teil findet am Abend ein gesellschaftlicher Anlaß statt. Am Sonntag ist eine Bodensee-Rundfahrt vorgesehen. Die Einzelheiten sind im persönlichen Programm enthalten, das den Mitgliedern zugestellt wird. Weitere Interessenten wenden sich an die Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Société Suisse de Chimie Schweizerische Chemische Gesellschaft

Procès-Verbal de l'Assemblée d'hiver de la Société Suisse de Chimie du 28 février 1959, Berne

I. Partie Administrative

(Institut de Chimie minérale de l'Université)

La séance est ouverte à 9 h 30 par le président, M. POSTERNAK, qui salue les délégués des sociétés et organisations:

L'Union Internationale de Chimie pure et appliquée est représenté par son président, le professeur H. STOLL, et son secrétaire, le Dr R. MORF; la Société Suisse des Industries chimiques avait délégué le professeur A. GUYER et la Société Suisse de Chimie analytique et appliquée le Dr E. JAAG.

1. Le procès-verbal de la séance administrative de l'assemblée d'été, 13/14 septembre 1958, à Glaris, est accepté sans observations.

2. Le rapport du Comité pour l'année 1958, lu par le président, est adopté sans observations. Ce rapport sera publié en annexe dans les *Helvetica Chimica Acta*.

3. Le rapport du trésorier est résumé par ce dernier, le Dr WETTSTEIN; le rapport complet sera publié en annexe dans les *Helvetica Chimica Acta*. Le président lit le rapport des vérificateurs des comptes, MM. WIZINGER et SCHENKEL qui ont constaté la parfaite tenue des comptes. L'assemblée adopte ces rapports à l'unanimité et avec remerciements à leurs auteurs.

4. *Helvetica Chimica Acta*: Des extraits du rapport pour 1958 sont présentés par M. CHERBULIEZ, président du Comité de rédaction de *Helvetica Chimica Acta*. Le volume XLI des

Helvetica Chimica Acta contient 270 mémoires (+ 2 mémoires présentés en décembre 1957). Le comité de rédaction a du refuser 14 mémoires d'étranger par suite de la restriction statutaire que le Comité de rédaction veut maintenir, principalement pour deux raisons:

- a) les *Helvetica Chimica Acta* ne veulent pas faire de la concurrence aux périodiques qui, depuis fort longtemps, ont accueilli les travaux de savants suisses;
- b) la rapidité exceptionnelle de publication des *Helvetica Chimica Acta* fait craindre un tel afflux de travaux de l'étranger que les *Helvetica Chimica Acta* en seraient submergées.

A propos de cette rapidité, M. CHERBULIEZ pense qu'il faut maintenir cet avantage qui permet entre autres d'éviter des publications préliminaires, même aux risques d'un certain manque de critique éventuelle.

La diminution du nombre de pages (40) n'est pas réelle; elle est le résultat du changement de format.

En terminant, M. CHERBULIEZ relève la dette de gratitude de la Société envers la Ciba S.A. qui assume gracieusement toute la gestion financière des *Helvetica Chimica Acta*.

5. *Communications*. Le président annonce que dans sa séance du 27 février, le comité de la Société Suisse de Chimie a décidé de nommer membres d'honneur de la Société les savants suivants: F. FEIGL à Rio de Janeiro, C. N. HINSHELWOOD à Oxford (Angleterre), A. Quilico à Milan, CL. SCHÖPF à Darmstadt et J.-P. WIBAUT à Amsterdam.

Par ailleurs, la *Médaille Paracelse* a été attribuée à M. H. MEERWEIN, de Marburg.

Le président annonce que l'assemblée d'été aura lieu à Lausanne, le 12 septembre 1959.

M. CHERBULIEZ, président du Comité Suisse de la Chimie communique le rapport 1958 qui sera publié en annexe dans les *Helvetica Chimica Acta*.

M. A. STOLL donne quelques indications sur les dernières activités de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée. Il mentionne en particulier, outre le Congrès de Munich (30 août à 6 septembre 1959) les nombreux symposia organisés par cette Union.

6. Le président annonce que le comité, dans sa séance du 27 février, a décidé de décerner

- le prix *Werner* à M. H. ZOLLINGER, P. D. à l'Université de Bâle pour ses travaux sur les colorants;
- le prix de la *Société Suisse de Chimie* à M. R. JAUNIN, P. D. à l'Université de Lausanne pour ses travaux concernant la synthèse de molécules macrocycliques.

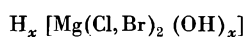
7. La parole n'ayant pas été demandé au sujet de «divers» le président lève la séance administrative à 10 h. 08.

II. Partie Scientifique

Conférence principale: Prof. D. H. R. BARTON (Imperial College of Science and Technology, London), *Some Photochemical Rearrangements*.

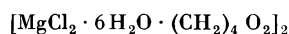
B. KASSNER (Göttingen), *Azidität, Ionenaustausch und Oxoniumverbindungen wässriger Magnesiumchlorid- und Magnesiumbromidlösungen*

Die Struktur wässriger Magnesiumchlorid- und Magnesiumbromidlösungen ist besonders interessant, weil diese Lösungen eine mit der Konzentration ansteigende Azidität besitzen. Potentiometrische Messungen, der Nachweis von Hydroniumionen nach der Jodid/Jodat-Methode und die Untersuchung derartiger Lösungen auf ihre Inversionsfähigkeit bei Saccharose ergaben, daß das Vorhandensein von Hydroniumionen in sehr verdünnten und in konzentrierten Magnesiumchlorid- und Magnesiumbromidlösungen nachgewiesen werden kann, während zwischen beiden Gebieten ein nahezu neutraler Übergang liegt. Diese Tatsache läßt sich so erklären, daß bei großen Verdünnungen eine Hydrolysetendenz besteht und daß bei den konzentrierten Lösungen eine Komplexbildung für die ansteigende Azidität verantwortlich zu machen ist. Ionenaustauscher ermöglichen bei gesättigten Lösungen den Nachweis von kathodischem Chlor und von anodischen Magnesiumkomplexen. Es wird in derartigen Lösungen eine mit der Konzentration gleichsinnig ansteigende Bildung einer komplexen Säure



angenommen.

Mit Dioxan lassen sich Oxoniumsalze aus den untersuchten Magnesium-Halogenid-Lösungen ausfällen. Das Oxoniumsalz aus Lösungen ab 25 Gewichts-% Magnesiumchlorid wurde röntgenographisch untersucht. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle, entsprechend der Formel



In gleicher Weise bildet sich aus Magnesiumbromidlösungen oberhalb von 42 Gewichts-% das entsprechende Oxoniumsalz des Magnesiumbromids.

Autoreferat

K. CLUSIUS, M. VECCHI, A. FISCHER und U. PIESBERGEN (Zürich), *Die Dampfdrucke im System $^{14}NO/^{15}NO$ zwischen Schmelz- und Siedepunkt* (kein Autoreferat eingegangen).

K. CLUSIUS und K. SCHWARZENBACH (Zürich), *Bildung und Zerfall von ^{15}N -markiertem Nitrosophenylhydrazin* (kein Autoreferat eingegangen).

G. BACK und H. ZOLLINGER (Basel), *Färbemechanismus von Säurefarbstoffen auf Polyamidfasern* (als vorläufige Mitteilung auf S. 100 veröffentlicht).

R. WIZINGER (Basel), *Über Farbstoffe aus Thiodiphenylamin und deren farbentheoretische Bedeutung* (als vorläufige Mitteilung auf S. 156 veröffentlicht).

H. HOPFF und P. THALMANN (Zürich), *Über Derivate des 2-Phenyl-naphthalins* (als vorläufige Mitteilung auf S. 101 veröffentlicht).

H. HOPFF und A. HEER (Zürich), *Zur Kenntnis des Triphenylbenzols und seiner Derivate (III)* (als vorläufige Mitteilung auf S. 105 veröffentlicht).

H. HOPFF und H. R. SCHWEIZER (Zürich), *Studien in der Perylen- und Coronenreihe* (als vorläufige Mitteilung auf S. 102 veröffentlicht).

H. HOPFF und J. VON DER CRONE (Zürich), *Untersuchungen in der Thiophenreihe* (als vorläufige Mitteilung auf S. 107 veröffentlicht).

H. JAGGI und W. NOWACKI (Bern), *Die Kristall- und Molekülstruktur des Lactons der β -Methyl (cis β)-Muconsäure* (als vorläufige Mitteilung auf S. 109 veröffentlicht).

G. F. BONSMAS und W. NOWACKI (Bern), *Die Kristallstruktur von 2,3-Diphenylbutan (Mesoform)* (als vorläufige Mitteilung auf S. 112 veröffentlicht).

M. SAMEC (Ljubljana), *Veränderung der Stärke unter dem Einfluß strahlender Energie*

Das vorliegende Referat beschreibt einige Veränderungen, welche Kartoffelstärke unter dem Einfluß folgender Bestrahlungen erleidet:

1. Ultraschall von 14 kHz,
2. ultraviolette Strahlen,
3. Röntgenstrahlung und
4. Gammastrahlung.

Ultraschall vernichtet innerhalb weniger Minuten die enorme Zähigkeit des Kleisters; hierbei tritt eine deutliche Trübung auf. Das feine Koagulum ist zentrifugabel. Mit Ultraschall behandelte Kleister erlauben im Gegensatz zu Kleistern nativer Stärke Messungen des osmotischen Druckes. Innerhalb von 7 Stunden ist die Molekulargröße auf etwa 57 000 gefallen. Die relative Menge der elektrodialytisch nicht fällbaren Form steigt; wir stehen vor einer notorischen Zertrümmerung der Amylopektinmolekel.

Ultravioletbestrahlung bedingt ebenfalls eine fortschreitende Peptisation, welche jedoch im Gegensatz zum Ultraschall einen großen Bruchteil der Substanz in sehr kleinemolekularen Zustand bringt. In Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit laufen Oxydations- und Hydrolyseprozesse einher. Der Phosphor bleibt in organischer Bindung. Die charakteristische Jodfarbe bleibt trotz der Peptisation im wesentlichen erhalten.

Röntgenstrahlen bedingen in den von uns untersuchten Intensitäten vor allem eine Abspaltung des Phosphors.

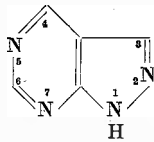
Aus einer großen Gruppe von Beobachtungen über die *Wirkung von Gammastrahlen* griffen wir nur die Wirkung von 100 000 rep und 1 700 000 rep heraus, weil die ersteren trotz einer enormen Brotverbesserung nur eine minimale Änderung der Stärke verursachen, die zweite Dosis aber eine chemikalienfreie Erzeugung von löslicher Stärke ermöglicht.

Autoreferat

P. SCHMIDT, K. EICHENBERGER, M. WILHELM und J. DRUEY (Basel), *Amino-pyrazolo-pyrimidine als Strukturalologe der Purine*

Im Rahmen unserer Untersuchungen von heterozyklischen Systemen wurde auch eine Reihe von Stickstoff-Biheterozyklen bearbeitet. Unter diesen zeichneten sich vor allem die Pyrazolo[3,4-d]pyrimidine durch ihre Ähnlichkeit mit den Purinen sowohl in ihren chemischen als auch in ihren biologischen Eigenschaften aus.

Da Amino-purine, vor allem Adenin, weitverbreitete und wichtige Naturprodukte sind, war es interessant, 3-, 4- und 6-Amine des purinähnlichen Pyrazolo [3,4-d] pyrimidins der folgenden Formel



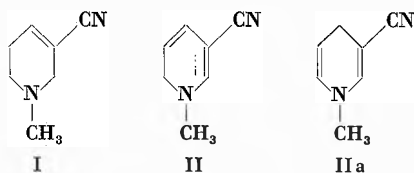
herzustellen.

Zur Bereitung der 3-Amino-Verbindungen ging man vom Pyrimidinring aus, an den der Pyrazolring nachträglich angegliedert wurde. Die in 1- oder 2-Stellung substituierten 4- und 6-Amino-pyrazolo-pyrimidine hingegen konnten ausgehend von Pyrazolen aufgebaut werden.

Einzelne dieser Amine hemmen das Wachstum von verschiedenen Tumoren. Die Ursache dieser Hemmung kann als Eingriff in den Purinstoffwechsel erklärt werden. *Autoreferat*

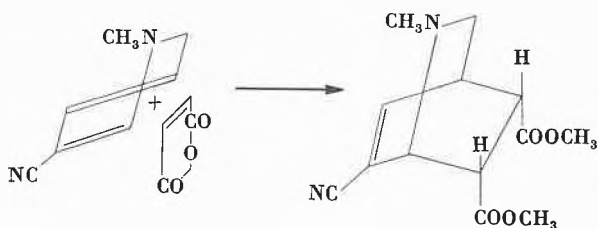
K. SCHENKER und J. DRUEY (Basel), Die Reduktion von 1-Methyl-3-cyan-pyridiniumjodid mit Natriumborhydrid

Bei der Reduktion von 1-Methyl-3-cyan-pyridiniumjodid mit Natriumborhydrid in wässrig-methanolischer Lösung entstand neben dem 1-Methyl-3-cyan-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin (I) auch 1-Methyl-3-cyan-1,6-dihydro-pyridin (II).



Während die Strukturaufklärung von I keine Schwierigkeiten bot, war es nicht leicht, zwischen den für die Dihydroverbindung in Frage kommenden Konstitutionen II und IIa zu unterscheiden.

Die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid, welche nach milder Verseifung und anschließender Behandlung mit Diazomethan zum bizyklischen Dimethylester III führte, erlaubte jedoch, die Alternativstruktur IIa auszuschalten.



Autoreferat

G. HUBER (Basel), Über 1-Aminozucker und ihre Derivate

Alkylbenzylamine reagieren mit D-Glucose unter Amadori-Umlagerung zu 1-Desoxy-1-benzyl-alkylamino-D-fructose. Nach katalytischer Hydrogenolyse der Benzylgruppe erhält man daraus 1-Desoxy-1-alkylamino-D-fructose (Alkyl-fructosamin). Das Methyl-, Äthyl- und Butylderivat des Fructosamins wurde auf diese Weise in kristalliner Form hergestellt.

Isocyansäure oder Rhodansäure ergeben mit 1-Desoxy-1-(aryl- oder alkyl)-amino-D-fructose wie andere α -Aminoketonverbindungen Imidazolderivate. Diese Derivate eignen sich zur Charakterisierung und Identifizierung von Amadori-Umlagerungsprodukten. *Autoreferat*

A. JÖHL und W. G. STOLL (Basel), Konstitution und Synthese des Dipeptides Hypoglycin B

Wie wir bereits in einer Publikation¹ mitteilten, konnten wir auf Grund der Bestimmung der aminoendständigen Amino-

säure (nach SANGER), VAN-SLYKE-Aminostickstoff- und VAN-SLYKE-Carboxylbestimmungen darlegen, daß es sich bei Hypoglycin B, isoliert aus den unreifen Früchten der Sapindaceae *Bhigia sapida*², um γ -L-Glutamyl-Hypoglycin A handelt.

γ -L-Glutamyl-Hypoglycin A wurde wie folgt synthetisiert³: Die Kupplung von N-Trifluoracetyl-L-Glutaminsäure- α -äthylester mit Hypoglycin A nach der Gemischten-Anhydrid-Methode mit Chlorameisensäureisobutylester lieferte N-Trifluoracetyl-L-Glutamyl-Hypoglycin-A- α -äthylester. Abspaltung der Trifluoracetyl-Schutzgruppe und Verseifung des Esters ergab γ -L-Glutamyl-Hypoglycin A. Vergleiche des synthetischen Dipeptides mit natürlichem Hypoglycin B bewiesen deren Identität.

¹ A. JÖHL und W. G. STOLL, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 156.

² C. H. HASSALL, K. REYLE und P. FENG, *Nature* 173 (1954) 356.
C. H. HASSALL und K. REYLE, *Biochem. J.* 60 (1955) 334. C. v. HOLT, W. LEPLA, B. KRÖNER und L. v. HOLT, *Naturwiss.* 43 (1956) 279.
C. v. HOLT und W. LEPLA, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 65 (1956) 113.
C. v. HOLT und W. LEPLA, *Z. physiol. Chem.* 313 (1958) 276.

³ A. JÖHL und W. G. STOLL, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959), im Druck. *Autoreferat*

W. FEITKNECHT, H. R. OSWALD und H. E. FORSBERG (Bern), Über die Struktur der Hydroxidchloride MeOHCl (als vorläufige Mitteilung auf S. 113 veröffentlicht).

W. SIMON, G. LYSSY und P. SOMMER (Zürich), Vollautomatische Anlage zur Mikro- und Ultramikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen (kein Autoreferat eingegangen).

E. GARTENMANN und A. GUYER (Zürich), Über Zinnalkyl-Katalysatoren

Es wurde gezeigt, daß aus $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{-TiCl}_4$ instabile Titanhalogenide gebildet werden. Der hierfür hypothetisch aufgestellte Reaktionsmechanismus wurde durch analytische Erfassung der Zersetzungsprodukte bewiesen. Eine weitere Bestätigung ergaben entsprechende IR-Spektren, in welchen eine starke Absorptionsbande bei der Wellenlänge $8,95 \mu$ der Titanmethylen-Gruppierung zugeordnet wurde.

Auf Grund der oben erwähnten Reaktion konnten mit dem System Zinntetraäthyl-Titantrichlorid bei Normdruck hochmolekulare, lineare Polyäthylene mit kristallinen Schmelztemperaturen bis 180°C erhalten werden, während andererseits Zinntriäthylchlorid-Titantrichlorid und Zinntetraäthyl-Titantrichlorid keine katalytische Wirkung zeigten.

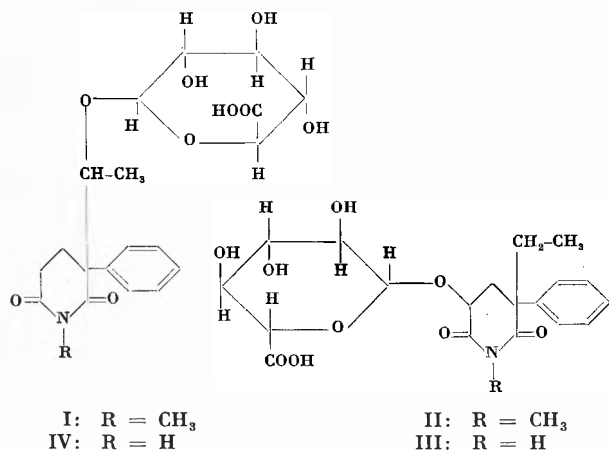
Es gelang ferner, die aktive Komponente durch Aluminiumbromid zu stabilisieren und damit die Ausbeute je Gramm Katalysator um mehr als das Zwanzigfache zu erhöhen. – Die Untersuchung des stabilisierenden Effektes des Aluminiumbromids ergab, daß sich letzteres an das Titantrichloräthyl unter Bildung eines Komplexes anlagert, wobei der negative Charakter der Chloratome zurückgedrängt und somit die Titan-Äthylbindung stabilisiert wird. *Autoreferat*

J. KEBRLE, K. SCHMID, K. HOFFMANN, J. P. VUILLEUMIER und K. BERNHARD (Basel), Isolierung und Strukturaufklärung der Metaboliten von α -Phenyl- α -äthyl-glutarimid

α -Phenyl- α -äthyl-glutarimid (α Doriden)¹ wird im tierischen Organismus in geringem Ausmaße zu α -Phenyl-glutarimid und α -Phenyl- α -äthyl-glutaconimid (4 % bzw. 1 bis 2 % des applizierten Doridens) abgebaut und mit dem Harn ausgeschieden.

Der Hauptteil der aufgenommenen Menge Doriden wird in der Leber mit Glucuronsäure zu physiologisch unwirksamen Metaboliten gepaart, die rasch ausgeschieden werden. Diese Glucuronide aus dem Harn, nach der Methode von WILLIAMS abgetrennt, führten nach Methylierung mit Diazomethan und Acetylierung mit Acetanhydrid zu einem Produkt, aus welchem durch fraktionierte Kristallisation drei einheitliche Substanzen (A, B und C) isoliert wurden. Die Struktur dieser

Stoffe wurde durch chemischen Abbau sowie Synthese der entsprechenden Agluconreste ermittelt. Die Glucuronide I, II und III, die sich aus den Verbindungen A, B und C ableiten, besitzen folgende Konstitution:



Das synthetisch hergestellte Aglucon des Glucuronids IV ist in schwach alkalischem Milieu instabil, indem es in Acetaldehyd und α -Phenylglutarimid zerfällt. Dies ist ein Hinweis auf den biologischen Abbaumechanismus von Doriden zu α -Phenylglutarimid.

¹ Geschützter Markenname.

Autoreferat

SIMONE HATEM (Paris), *Etude des systèmes histamine-argent (Ag⁺), histamine-thallium (Tl⁺), histamine-mercure (Hg⁺⁺)*

L'histamine (Hi), observée dans l'UV en phase aqueuse, fait apparaître avec différents sels d'argent l'ion complexe (Ag Hi₂)⁺.

Les sels complexes obtenus avec (NO₃, F, CH₃CO₂, etc...) existent à l'état de solution (constante de stabilité 3 · 10⁻¹⁰), de gels et de cristaux.

Le thallium (Tl⁺) donne, observé dans les mêmes conditions, l'ion complexe (Hi Tl)⁺. Les sels obtenus avec NO₃ et CH₃CO₂ sont solubles. Leur constante de stabilité est de l'ordre de 10⁻³.

L'histamine étant facilement révélabile à l'extrémité des terminaisons nerveuses, le caractère neurotoxique et cancérogène des deux métaux trouverait dans la formation de ces complexes une explication.

Le mercure (Hg⁺⁺) donne avec Hi dans le cas de Cl₂Hg un précipité amorphe où figurent des composés du type mCl₂Hg, nHi.

Avec (NO₃)₂Hg et (CH₃CO₂)₂Hg, on obtient un composé soluble où l'ion complexe (Hg Hi₂)⁺⁺ est mis en évidence. La constante de stabilité est environ K = 1,2 · 10⁻¹⁰.

Si l'on considère, d'autre part, que l'équilibre 2Hg⁻ → Hg⁰ + Hg⁺⁺ s'établit dans une solution diluée de nitrite mercureux, dans une telle solution cet équilibre se déplacera vers la droite en présence de histamine et le mercure se déposera aux points précis où l'amine existe dans les tissus.

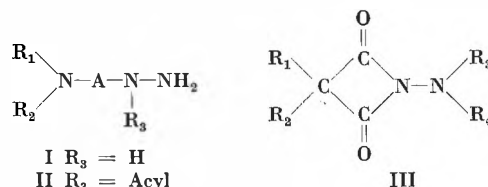
Autoreferat

A. LINDENMANN (Basel), *Über Synthesen von Scopin-benzhydryl-äthern* (als vorläufige Mitteilung auf S. 114 veröffentlicht).

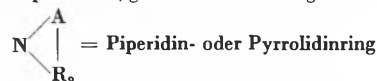
A. EBNÖTHER, E. JUCKER, E. RISSI, R. STEINER, R. SÜESS und A. VOGEL¹ (Basel), *Über Synthesen von neuartigen Azetidin-2,4-dionen*²

Die Synthese von neuartigen basisch substituierten Hydrazinen (I und II) wurde beschrieben. Die mono-substituierten Hydrazine (I) konnten z. B. durch Umsatz von Amino-ketonen mit Essigsäure-hydrazid, Hydrierung der Hydrazone und hydrolytische Abspaltung der Acetylgruppe dargestellt werden. Aus den Verbindungen I ließen sich die Acyl-derivate II durch Umsatz mit Aceton, Acylierung und Hydrolyse der Hydrazon-gruppierung gewinnen.

Bei der Einwirkung von disubstituierten Malonyl-dichloriden auf mono- und 1,1-disubstituierte Hydrazine in Gegenwart einer organischen Base entstehen, neben anderen Produkten, substituierte 1-Amino-2,4-dioxo-azetidine (III). Die Ausbeute hängt von den Substituenten R₁ bis R₄ ab. Eine große Zahl dieser Verbindungen wurde synthetisiert, und ihre Eigenschaften wurden untersucht. Sie zeigen im IR-Spektrum eine für den Dioxo-azetidinring charakteristische, sehr starke Bande bei 1735 bis 1770 cm⁻¹. Mit Wasser werden sie relativ leicht zu Malonsäure-monohydraziden hydrolysiert. Es war jedoch auch möglich, aus den Verbindungen (III), die eine Acetylgruppe (R₃) enthalten, durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure die acetyl-freien Substanzen mit intaktem Dioxo-azetidin-ring darzustellen.



A = aliphatische, gerade oder verzweigte Kette oder:



¹ Vorgetragen von Dr. A. VOGEL.

² Eine ausführliche Publikation erscheint demnächst in den *Helv. Chim. Acta*.

Autoreferat

H. DAHN und H. MOLL (Basel), *Eine neue Methode zur ¹⁸O-Bestimmung in organischen Substanzen*

Da keines der bisher angegebenen Verfahren, organisch gebundenen Sauerstoff in eine für den Massenspektrographen geeignete Form zu bringen, völlig zu befriedigen vermag, wurde eine neue Methode ausgearbeitet. Erhitzt man organische Verbindungen (etwa 10 bis 30 mg) mit *o*-Phenylendiamin-monohydrochlorid 3 h auf 300°, so geben die meisten ihren Sauerstoff praktisch quantitativ als Wasser ab. Hierzu gehören: primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole (→ Alkylierungs- und Eliminierungsprodukte); Aldehyde und Ketone (→ Azomethine oder Benzimidazole); Säuren, Ester, Amide, Anhydride (→ Benzimidazole); ferner Epoxyde und Nitroverbindungen. Das entstandene Wasser wird im gleichen Arbeitsgang mit unmarkierten CO₂ äquilibriert; im CO₂ wird das Isotopenverhältnis gemessen. Das neue Verfahren erfaßt in polyfunktionalen Verbindungen wie Glucose, Ascorbinsäure, Diglycylglycin und Steroiden jeweils sämtliche O-Atome; Phenole und Phenoläther reagieren nicht. – In der Estergruppe kann man zwischen Carbonyl- und Äthersauerstoff differenzieren, wenn man den Ester mittels Anilinnatriumbromid ins Anilid verwandelt: das so hergestellte Anilid enthält ausschließlich das Carbonyl-O des Esters.

Autoreferat

W. P. BURKARD und E. A. ZELLER (Chicago), *Über den Wirkungsmechanismus von Iproniazid und verwandten Hydrazin-derivaten auf Aminoxydasen*

Acetaldehyd reagiert nichtenzymatisch mit 1,2-Dimethyl-, 1,2-Diäthyl- und 1,2-Di-*n*-propylhydrazin, wenn die Reaktionsbedingungen den üblichen enzymatischen Versuchen entsprechen. 1,2-Diisopropylhydrazin bleibt dagegen unverändert. Diese Dialkylhydrazine verhalten sich daher gleichartig wie gegenüber Aminoxydasen: die *p*I₅₀-Werte der ersten 3 Dialkylderivate waren rund 4,7 für Monoaminoxydase (MO) und um 5,8 für Diaminoxydase (DO). Für 1,2-Diisopropylhydrazin waren die *p*I₅₀ für beide Enzyme viel kleiner.

Aus diesen Tatsachen und aus Berichten der Literatur über transannulare Bindung wird geschlossen, daß 1,2-Dialkylhydrazine dank ihrer nukleophilen Natur reagieren können.

Der elektrophile Teil am aktiven Zentrum des Fermentes scheint eine Aldehydgruppe an der DO und eine nicht aldehydische oder ketonische Carbonylgruppe bei der MO und DO zu sein.

Eine ausführliche Mitteilung ist in *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1883 erschienen.

Autoreferat

J. KISS und F. SIROKMÁN (Basel), *Eine stereospezifische Synthese von erythro-2-Amino-1,3,4-trihydroxybutan* (als vorläufige Mitteilung auf S. 114 veröffentlicht).

J. KISS (Basel), *Beiträge zur Struktur des Kerasins und der Synthese des Dihydrokerasins* (als vorläufige Mitteilung auf S. 115 veröffentlicht).

M. KOFLER, A. LANGEMANN und R. RÜEGG (Basel), *Die Struktur eines pflanzlichen Chinons mit isoprenoïder Seitenkette* (als vorläufige Mitteilung auf S. 115 veröffentlicht).

M. KOFLER, L. CHOPARD-DIT-JEAN und C. v. PLANTA, *Die Bedeutung spektroskopischer Methoden bei der Konstitutionsaufklärung natürlicher Chinone mit isoprenoïder Seitenkette* (als vorläufige Mitteilung auf S. 116 veröffentlicht).

A. STUDER et A. WINTERSTEIN (Bâle), *Méthodes chromatographiques et colorimétriques pour l'identification et le dosage des quinones naturelles à chaîne latérale isoprénique*

Parallèlement aux recherches sur la constitution et la synthèse de diverses quinones naturelles [vitamines K_1 , K_2 (30), K_2 (35), ubiquinones (30) et (50) etc.]. Les auteurs ont cherché une méthode permettant le dosage d'une seule de ces substances en présence des autres et ceci surtout pour les vitamines K_1 et K_2 , car le problème de la thérapeutique au dicoumarol demande de bonnes méthodes analytiques de ces vitamines.

Parmi les méthodes colorimétriques permettant le dosage des quinones à chaîne latérale isoprénique, celles de DAM-KARRER¹, d'IRREVERRE-SULLIVAN² et de DAM-SCHILLING³ ont été citées, cette dernière méthode ayant sur les deux autres l'avantage de la stabilité de la couleur produite. Malheureusement, pas plus que les deux premières, elle n'est spécifique de la vitamine K_1 et chacune des quinones naturelles citées précédemment peut être dosée à l'aide de cette méthode.

Il résulte de ceci que pour qu'un dosage colorimétrique de la vitamine K_1 ait quelque valeur, il est nécessaire de séparer cette vitamine des autres quinones naturelles qui l'accompagnent et en particulier de la quinone végétale décrite par KOFLER⁴. En effet, cet auteur a montré que cette dernière accompagne la vitamine K_1 dans la plupart des plantes et a suggéré en 1946 déjà que les dosages colorimétriques de cette vitamine pourraient être trop élevés.

Bien que précieuses pour opérer ici une première sélection en éliminant les ubiquinones, les méthodes chromatographiques habituelles se sont révélées insuffisantes pour séparer la vitamine K_2 (30) de la K_2 (35) et la vitamine de K_1 la quinone végétale décrite par KOFLER.

Au cours d'essais, les auteurs ont alors constaté que la vitamine K_1 était beaucoup moins sensible à l'action de l'alcali que la quinone végétale qui l'accompagne et ils ont trouvé des conditions permettant de détruire cette dernière tout en conservant plus du 90 % de la vitamine K_1 . Sur la base de ces résultats, ils ont alors développé une méthode analytique qui, procédant par dosages différentiels effectués selon DAM-SCHILLING, permet de doser séparément ces deux substances en présence l'une de l'autre. Appliquée à une série de mélanges artificiels, cette méthode a montré qu'il était possible de sortir des composants d'un mélange des valeurs pas trop éloignées de la réalité et ceci même dans le cas où la vitamine K_1 ne représente que le 1 % du mélange.

Lors du dosage d'une série de produits naturels, les valeurs trouvées pour vitamine K_1 avec cette nouvelle méthode ont pu être confirmées par dosages chromatographiques sur papier.

¹ H. DAM, A. GEIGER, J. GLAVIND, P. KARRER, W. KARRER, E. ROTHSCHILD und H. SALOMON, *Helv. Chim. Acta* 22 (1939) 310.

² F. IRREVERRE und M. X. SULLIVAN, *Science* 94 (1941) 497.

³ K. SCHILLING und H. DAM, *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 348.

⁴ M. KOFLER, *Festschrift Emil Bârell*, 1946, S. 199.

Autoréferé

CH. TAMM und ALICE GUBLER (Basel), *Mikrobiologische Umwandlung von herzaktiven Glykosiden und Aglykonen* (als vorläufige Mitteilung auf S. 116 veröffentlicht).

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionì

Reports on the Progress of Applied Chemistry, Vol. XLII, 1957. Herausgegeben von der Society of Chemical Industry, London 1958. 910 Seiten. Gebunden. – Der neueste Band dieser jährlich erscheinenden Berichte paßt sich in Umfang und Einteilung der langen Reihe der früheren Bände an. Die Gebiete umfassen in der Hauptsache anorganische und organische Chemie, Brennstoffe, biologische Produkte, Textilien, Kunststoffe, Verfahrenstechnik und Agrikulturchemie. Den mit Literaturzitaten belegten Übersichtsreferaten der einzelnen Gebiete folgen jeweils noch ergänzende Literaturangaben. Sorgfältig bearbeitete Personen- und Sachregister machen die «Reports» zu einem brauchbaren Nachschlagewerk der angewandten Chemie.

A. Bieler

Grundriß der chemischen Reaktionstechnik. Von W. BRÖTZ. 447 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1958. Gebunden DM 42.–. – Die Herausgabe eines deutschsprachigen Werkes über chemische Reaktionstechnik ist durchaus zu begrüßen, da dieses Spezialgebiet der chemischen Verfahrenstechnik bisher nur im Rahmen größerer Handbücher, wie zum Beispiel im «Eucken-Jakob», berücksichtigt worden war. Das vorliegende Buch ging einerseits aus Vorlesungen und Forschungstätigkeit an Hochschulen, andererseits aus praktischer Tätigkeit in der Industrie hervor und ist dementsprechend für Chemiker und Ingenieure bestimmt, die sich im Studium und in der Praxis mit Problemen der chemischen Reaktionstechnik zu befassen haben. – In logischem Aufbau werden zuerst als Grundlagen das chemische Gleichgewicht, die Reaktionskinetik, die Strömungsgesetze und der Stoff- und Wärmetransport behandelt. Als Hauptkapitel folgen die Ausführungen über die Dimensionierung von Reak-

tionsgefäßen, insbesondere über Umsatz und Verweilzeit bei isothermen Reaktionen und über die Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wärme- und Stofftransport. Die hauptsächlich bei der Dimensionierung von Reaktoren angewandten mathematischen Hilfsmittel setzen die Kenntnis der Differentialgleichungen, zum Teil in vektorieller Schreibweise, voraus. Die kurzen Schlußkapitel über Werkstoffe und Planung chemischer Anlagen enthalten wohl nützliche Angaben, sind aber im Rahmen des ganzen Werkes eher als Anhang zu betrachten. Die reichlichen Literaturhinweise zu den einzelnen Abschnitten erleichtern das tiefere Eindringen in spezielle Fragen der chemischen Reaktionstechnik.

A. Bieler

Précis de Chimie Organique. Von V. GRIGNARD. 4. Auflage. Herausgegeben von R. GRIGNARD und J. COLONGE. XII + 902 Seiten. Masson & Cie, Paris 1958. Gebunden fFr. 8000.–. – Bei dem großen Angebot an angelsächsischen und neuerdings auch deutschen Lehrbüchern der organischen Chemie kommt heute sehr oft das französische Unterrichtswerk zu kurz. Ein Musterbeispiel für Knappheit und Präzision des Ausdrucks liefert die vorliegende vierte Auflage von VICTOR GRIGNARD'S Lehrbuch der organischen Chemie, die durch ROGER GRIGNARD und JEAN COLONGE 1958 herausgegeben wurde. Trotz des altherkömmlichen Aufbaus: Kohlenwasserstoffe, Halogenderivate, Organometallverbindungen, Sauerstofffunktionen, Amine, Nitrile, Amide ist großer Wert darauf gelegt worden, neue Anschauungen, z. B. die der Reaktionsmechanismen, in den Stoff einzubauen. So finden sich unter den modernen Kapiteln sogar die CRAM'Schen Cyclane. Der Stoff ist sehr übersichtlich gegliedert. Ein entschiedener Nachteil des Buches ist die allzu summarische Behandlung der

heterozyklischen Chemie sowie der Naturstoffe, ist diese doch auf 60 Seiten zusammengedrängt, während für die aliphatische und aromatische Chemie rund 790 Seiten zur Verfügung stehen. So haben auch Vitamine, Alkaloide und Steroide wenig Eingang gefunden. Das Werk darf aber als Lehrbuch für aliphatische und aromatische Chemie sehr empfohlen werden.

A. Marxer

Das schweizerische Patentrecht. Kommentar zum Bundesgesetz vom 25. Juni 1954 betreffend die Erfinderpateute, Band I (Artikel 1–16). Von R. E. BLUM/M. M. PEDRAZZINI. 511 Seiten. Verlag Stämpfli & Co., Bern 1957. Fr. 79.–. – Seit 1954 hat die Schweiz ein neues Patentgesetz. Deshalb entspricht das Erscheinen eines der heutigen Gesetzgebung und namentlich auch dem heutigen Stand der Technik angepaßten Kommentars einem besonderen Bedürfnis. Das umfangreiche Werk von R. E. BLUM und M. M. PEDRAZZINI umfaßt vier Bände, von denen der zweite noch im Verlaufe dieses Jahres erscheinen wird. In einer nicht nur für den Juristen, sondern auch für den Chemiker verständlichen Sprache werden im Band I (Artikel 1–16) auch jene Probleme ausführlich behandelt, mit denen sowohl die chemische Industrie als auch der einzelne Chemiker täglich bei der Auswertung neuer Erkenntnisse in Berührung kommen. Es ist ein besonderes Verdienst der Autoren, daß sie sich bei ihren Ausführungen nicht der Tradition bedingungslos verpflichten, sondern unter Berücksichtigung der umwälzenden Fortschritte, die in den verflossenen Jahren in den Naturwissenschaften erzielt wurden, neue Gedanken äußern, die nicht ohne Beeinflussung auf die Rechtsprechung sein dürften. In diesem Zusammenhang sind die Betrachtungen über die chemische Erfindung im allgemeinen und im speziellen das chemische Arbeitsverfahren, das chemische Analogieverfahren und den technischen bzw. therapeutischen Effekt von besonderem Interesse. Verdienstvoll ist ferner die Art und Weise, wie die Autoren den Begriff Arzneimittel ausarbeiten, um zu einer wirklichkeitsnäheren und gut fundierten Definition zu gelangen. Mit dem Werk *Das schweizerische Patentrecht* haben R. E. BLUM und M. M. PEDRAZZINI auch dem Techniker ein außerordentlich wertvolles Hilfsmittel in die Hand gegeben, das ihm die Arbeit auf einem für ihn nicht sehr naheliegenden Gebiet erleichtert und von dem er die Gewißheit haben darf, daß es auch für die Zukunft wegweisenden Charakter aufweist.

H. Heusser

Methyl Glucoside. Von G. N. BOLLENBACK. 183 Seiten. Academic Press Inc., New York 1958. Gebunden \$ 5.50. – Das Werk von BOLLENBACK ist eine vorzügliche Zusammenstellung der Literatur über α -Methyl-D-Glucosid: Auf 183 Seiten werden 531 einschlägige Publikationen erwähnt. Das Material wird in drei Kapitel geordnet: Herstellungsmethoden, Physikalische Eigenschaften und Derivate. Die Daten sind übersichtlich in Kurven und Tabellen dargestellt. Theoretische Arbeiten werden erwähnt; auf eingehende Kritik der Theorie hat der Verfasser verzichtet. Wertvoll ist die umfassende Sammlung der experimentellen Werte: Die zitierten Verbindungen werden stets durch Schmelzpunkt und Drehung charakterisiert; eine gute Auswahl von Messungen über Hydrolyse, Viskosität, Oberflächenspannung, Dichte, Dialyse, Leitfähigkeit, Lichtabsorption usw. wird angegeben. Das Werk von BOLLENBACK ist ein Handbuch, das dem Kohlehydratchemiker gute Dienste leisten kann.

G. Huber

Chemie der Azofarbstoffe. Von H. ZOLLINGER. 308 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1958. Gebunden Fr. 36.35. – Vielleicht zeigt der Titel zu wenig deutlich, daß es sich nicht um ein Handbuch, etwa im Sinn der *Künstlichen Organischen Farbstoffe* von FIERZ-DAVID, sondern vielmehr um ein Lehrbuch handelt. Das Buch wendet sich sowohl an den erfahrenen Azofachmann, dem es die Bedeutung der reinen Forschung für die praktische Betätigung demonstriert, als auch an den jüngeren Chemiker, der an die vielen reizvollen, noch ungelösten Probleme herangeführt wird. Wer sich in das Gebiet der Azofarbstoffe einarbeiten will, findet hier die wesentlichen Grundlagen, die sonst oft nur mühsam zugänglich sind, mit vielen Literaturzitate belegt, in moderner Ausdrucksweise übersichtlich zusammengestellt. Behandelt werden hauptsächlich die wichtigsten Probleme, die sich im Verlauf der Herstellung und Anwendung der Azofarbstoffe ergeben: Die Diazotierung und deren Mechanismus, die Eigenschaften der Diazo- und Diazoaminoverbindungen, die Azokuppelung, deren Mechanismus und die Anwendung der Kupplungstheorie auf die Technologie der Azofarbstoffe. Die technischen Azofarbstoffe werden lediglich in ihren Grundtypen kurz gestreift; einzig die Metallkomplexe erfahren eine ausführlichere Behandlung. Den Abschluß bilden zwei Kapitel über die Anwendung der Azofarbstoffe in der Färberei und die diesen Prozessen zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Vorstellungen. ZOLLINGER behandelt die einzelnen Gebiete möglichst vom Standpunkt des physikalisch-chemisch orientierten Organikers aus. Das Denken in den Begriffen der Reaktions-

kinetik und der chemischen Gleichgewichte steht dabei im Vordergrund. Erfreulich, daß sich diese Betrachtungsweise immer mehr auch in den Bereichen der angewandten Chemie durchsetzt. Wie nützlich dies für die Verfahrenstechnik ist, zeigt der Abschnitt über die Technologie der Azokuppelung; darüber hinaus dürfte aber auch die industrielle Forschung wertvolle Impulse erhalten. Die meisten Abschnitte des Buches zeugen nicht nur von ausgezeichnetem Kenntnis der einschlägigen Literatur, sondern zeigen, daß sich der Autor in den verschiedensten Gebieten der Azochemie in eigenen Arbeiten mit den Problemen auseinandergesetzt hat. Etwas verworren und unbeholfen wirkt die – zum Glück kurze – Einführung über physikalisch-organische (wohl besser physikalisch-organisch-chemische) Betrachtungsweise. Einige allgemeine Übersichten, wie z. B. über Konstitution und Farbe, sind für eine Fachmonographie zu elementar. Recht häufig eingeflochtene chemische Grundbelehrungen wirken etwas schulmeisterlich. Wohl niemand wird aber dieses Buch aus der Hand legen, ohne wertvolle Anregungen erhalten zu haben, und es ist anzunehmen, daß in Zukunft dieses Lehrbuch die selbstverständliche Grundlage für jeden Azochemiker sein wird.

H. Ackermann

Einführung in die theoretische organische Chemie. Von H. A. STAAB. VIII + 760 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Gebunden DM 46.–. – Von kompetenter Seite ist bei der Besprechung eines neuerschienenen Buches über theoretisch-organische Probleme vor einigen Jahren gesagt worden, daß heute nur zwei Gruppen von Autoren dieses Gebiet erfolgreich behandeln könnten: Einerseits Forscher, die während Jahrzehnten in vorderster Linie und in maßgebender Weise die Entwicklung des Gebietes selbst bestimmt hätten, andererseits Vertreter der jüngsten Generation, die – noch nicht durch Skepsis gehemmt – mit jugendlichem Elan diese Aufgabe in Angriff nehmen. Das vorliegende Buch gehört zur zweiten Gruppe. Einem jungen Autor ist hier eine Darstellung gelungen, die meines Erachtens als außergewöhnlich gut bezeichnet werden kann. Das Buch wird eine seit langer Zeit empfundene Lücke im deutschen Sprachbereich schließen. In den ersten Kapiteln werden die Bindungsverhältnisse organischer Moleküle behandelt. Daran schließt sich eine Besprechung der physikalischen Methoden zur Strukturbestimmung an (Röntgenanalyse, Dipolmoment, optische Aktivität, Mikrowellen-, Infrarot-, Raman-, Ultraviolett- und sichtbare Spektren, Magnetochemie, Kernresonanz, Isotopeneffekte u. a.). Im letzten Drittel werden sterische und elektronische Wechselwirkungen intra- und intermolekularer Art besprochen. Insbesondere bei den theoretischen Grundlagen (Quantentheorie, physikalische Untersuchungsmethoden) ist großes Gewicht auf das Verständnis der Prinzipien gelegt. Diese für den Organiker an anderen Orten meist in schwerverständlicher Weise dargestellten Zusammenhänge werden von STAAB außerordentlich anschaulich und gut lesbar beschrieben. Daß etwa das Kapitel über Kernresonanz modern aufgebaut ist, versteht sich. Weniger selbstverständlich, aber um so beachtenswerter ist die Tatsache, daß auch ein klassisches Gebiet wie das der sichtbaren und Ultraviolett-spektren ebenso modern dargestellt ist: STAAB verliert keine unnötige Zeit mit der Darstellung chemiehistorischer wichtiger, aber überholter Auffassungen. Sehr eingehende Hinweise auf die Originalliteratur (wohl über 2000 einzelne Literaturzitate) erleichtern den Zugang zu einem eingehenderen Studium. Angesichts des Umfangs, der guten Ausstattung und besonders der Qualität des Inhaltes ist der Preis des Buches sehr günstig. Es ist jedem Chemiker und Studenten warm zu empfehlen. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß dieses Buch innert kurzer Zeit als ein Standardwerk der theoretischen organischen Chemie betrachtet werden wird.

H. Zollinger

Radioaktive Isotope. Ihre Herstellung und Anwendung. Von K. SCHMEISER. XI + 246 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. DM 48.50. – Im ersten Teil des Buches werden kurz die Grundbegriffe des Atomaufbaues und der Radioaktivität sowie die verschiedenen Möglichkeiten zur Produktion von radioaktiven Isotopen behandelt. Den Wechselwirkungen und Nachweismethoden der Kernstrahlen, deren Kenntnis für das Arbeiten mit aktiven Isotopen unerlässlich ist, sind mehr als hundert Seiten reserviert. Die Erfahrungen des Verfassers vom Max-Planck-Institut für Medizin fanden ihren wertvollen Niederschlag in den Abschnitten über Autoradiographie, Strahlenwirkung und -schutz sowie den geschickt ausgewählten Anwendungsbeispielen für radioaktive Methoden (Tracer-Beispiel, Verdünnungsanalyse, Aktivierungsanalyse, Papierchromatographie mit radioaktiver Markierung.) Das sehr klar aufgebaute Werk ist ein außerordentlich nützliches Werkzeug in den Händen des Materialprüfers, Chemikers, Biologen und Physiologen.

E. Lüscher

Die Methoden der Mikroanalyse. 2., umgearbeitete Auflage. Von J. MIKA. Die Chemische Analyse, Band 42. XV + 375 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1958. Gebunden DM 66.-. – Die zunehmende Verwendung mikroanalytischer Methoden hat auch der Mikroanalyse ein beträchtliches Anwendungsgebiet eingeräumt. Es ist das Verdienst von Professor MIKA, das Schrifttum über mikroanalytische Methoden gesichtet und in einem Leitfaden 1939 behandelt und publiziert zu haben. Die inzwischen erreichten Fortschritte und neuen Arbeitsmethoden werden in der 1958 erschienenen zweiten Auflage berücksichtigt, so daß ein völlig umgearbeitetes neues Werk vorliegt. Die Einfachheit und Genauigkeit der Maßanalyse im allgemeinen wird den Mikroanalytiker veranlassen, sich der mikroanalytischen Methoden zu bedienen, wobei ihm das Buch von MIKA ein wertvoller Leitfaden bzw. Berater sein wird. Das Buch kann jedem Chemiker, der sich mit mikroanalytischen Problemen zu befassen hat, empfohlen werden.

P. Urech

Richtlinien für die Aufbereitung von Kesselspeisewasser und Kühlwasser. 5. Auflage. Herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer. 267 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1958. Gebunden DM 46.-. – Die neue Ausgabe der «VGB-Richtlinien» hat gegenüber der vorangehenden eine wesentliche Umgestaltung und Erweiterung erfahren. Das Buch bietet in seiner jetzigen Fassung einen ausgezeichneten Überblick über alle wesentlichen Fragen (mit Ausnahme der Analysenvorschriften, die in einem gesonderten Band erscheinen sollen), die mit der Aufbereitung von Kesselspeise- und Kühlwasser zusammenhängen. Der umfangreiche Stoff ist klar gegliedert: Der erste Teil des Buches betrifft die Verfahrenstechnik der Wasseraufbereitung, wobei alle wichtigen Aufbereitungsprozesse und deren apparatetechnische Realisierung wohl knapp, aber sorgfältig beschrieben werden. – Im zweiten Teil werden Verfahren und Geräte zur Überwachung der Dampf- und Wasserkreisläufe behandelt, wobei insbesondere auch die Richtwerte für Speise- und Kesselwasser auf den neuesten Stand gebracht worden sind. Lediglich die für Höchstdruckkessel zu fordernden bzw. von den entsprechenden Entgasern zu verlangenden Sauerstoffgehalte im Speisewasser erscheinen gegenüber der Praxis in anderen europäischen Ländern sowie in den USA relativ hoch. – Im dritten Teil sind erstmalig die früher über den ganzen Buchtext verstreuten Richtlinien für die Bestellung von Wasseraufbereitungsanlagen bzw. für deren Gewährleistungen zusammengefaßt. Die vom Herausgeber diesem Abschnitt beigegebene Empfehlung, künftige Bestellungen auf der Grundlage dieser Richtlinien auszugeben, ist sicher am Platz. – Das auch äußerlich sorgfältig ausgestattete Buch enthält in knapper Form eine Fülle wertvoller im praktischen Betrieb erprobter Angaben und Ratschläge. Es kann als zuverlässiger Ratgeber bei der Planung sowie für den Betrieb von Dampfanlagen sehr empfohlen werden.

P. Profos

Brandlehre und chemischer Brandschutz. Von L. SCHEICHL. 2., verbesserte und erweiterte Auflage. XXIV + 424 Seiten. Verlag Dr. Alfred Hüthig, Heidelberg/Frankfurt am Main 1959. Gebunden DM 28.-. – In diesem Buch werden die physikalischen und chemischen Grundlagen, die sich bei Oxydationsvorgängen und Bränden abspielen, wissenschaftlich-systematisch geordnet dargestellt. Eine solche Zusammenfassung der Erkenntnisse und Erfahrungen auf dem Gebiet des Brandgeschehens und Brandschutzes hat bis heute völlig gefehlt und wurde vom Brandschutzfachmann schon lange gewünscht. Das Buch bedeutet aber auch für den Betriebsingenieur und -chemiker, der sich täglich mit solchen Problemen befassen muß, eine wert-

volle Hilfe und vermittelt ihm in klarer Weise die theoretischen Grundlagen dieser Vorgänge. Wie sein Titel besagt, befaßt es sich mit der Brandlehre und dem chemischen Brandschutz, während der vorbeugende bauliche und betrieblich-technische Brandschutz sowie die Brandbekämpfung, weil den Rahmen des Buches überschreitend, bewußt außer acht gelassen wird. – Im ersten Teil wird der Chemismus der Brände, die brennbaren Stoffe, die Sauerstoffträger und ihre Verbrennungsprodukte behandelt. Gestützt auf die drei Hauptsätze der Thermodynamik werden die chemischen Reaktionen und physikalischen Zustandsänderungen, die bei Verbrennungsvorgängen auftreten, speziell im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit bei Bränden, besprochen. Im weiteren wird eingehend auf die reaktionskinetischen Grundlagen der Zündvorgänge, ihrer Fortpflanzung und die Verlaufsphasen der Brände, Flammen-, Glut- und Schmelzbrand eingegangen. – Der zweite Teil ist dem vorbeugenden Brandschutz, insbesondere der Wirkungsweise der chemischen Flammenschutzmittel und der Verhütung elektrostatischer Aufladungen, Schlagwetterexplosionen, Gruben- und Mineralöltankbränden, gewidmet. – Im dritten Teil wird die Chemie und Physik der Löschvorgänge durch Verdünnung, Kühlung, Erstickung und Antikatalyse besprochen, wobei besondere Kapitel dem Wasser als vorwiegend durch Kühlung, dem Wasserdampf, der Kohlensäure und den Löschpulvern als erstickenden und den Halogenkohlenwasserstoffen als hauptsächlich antikatalytisch wirkenden Löschmitteln zugeeignet sind. – Gesondert werden die Probleme der Löschmittel beim Brand besonderer Stoffe, wie Leichtmetalle, Celluloid, Phosphor, komprimierter Gase und Flüssigkeiten, Grubenbrände und elektrischer Anlagen sowie die Brandgefahren bei der technischen Ausnützung der Atomkernenergie behandelt.

K. Bürgi

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Handbook of Chemistry. Von N. A. LANCE. 9. Auflage. XVI + 1969 Seiten. Handbook Publishers Inc., Sandusky (Ohio) / McGraw-Hill Book Company, London 1956. Gebunden 77 s. 6 d.

Monographien aus dem Gebiete der qualitativen Mikroanalyse, I. Band: *Anorganische qualitative Mikroanalyse*. Von H. MALISSA und A. A. BENEDETTI-PICHLER. VII + 333 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1958. Gebunden Fr. 50.20.

Dechema-Monographien, Band 30, Nr. 411–425: *Kern-Wissenschaft und -Technik*. Herausgegeben von H. BRETSCHNEIDER und K. FISCHBECK im Auftrage der Dechema. 260 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Broschiert DM 30.-, Dechema-Mitglieder DM 24.-.

Dechema-Monographien, Band 31, Nr. 426–450: *Laboratoriums-Technik*. Herausgegeben von H. BRETSCHNEIDER und K. FISCHBECK im Auftrage der Dechema. 297 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Broschiert DM 30.-, Dechema-Mitglieder DM 24.-.

A Short Guide to Chemical Literature. Von G. M. DYSON. 2. Auflage. 157 Seiten. Longmans, Green & Co., London/New York/Toronto 1958. Gebunden 15 s.

Crystal Structures, Supplement IV. Ergänzungen zu Kapitel IX, X, XIII–XV. Von R. W. G. WYCKOFF. Interscience Publishers Inc., New York 1959. Ungeheftet \$ 22.00.

Trabajos de la Tercera Reunión Internacional sobre Reactividad de los Sólidos, vom 2. bis 7. April 1956, Vol. II. 693 Seiten. C. Bermejo, Madrid 1958. Broschiert o. P.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im März 1959, verglichen mit März 1958, sowie kumulativ für Januar bis März 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende in Tabelle 1 enthaltenen Ausfuhren zu verzeichnen.

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat März 1959, verglichen

Zu Tabelle 1: * ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b

** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Tab. 1

| Warengruppen | März 1959 | März 1958 | Januar bis März (kumulativ) | |
|---|-----------|-----------|-----------------------------|---------|
| | | | 1959 | 1958 |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 57 423 | 51 999 | 157 784 | 153 293 |
| b) Chemikalien* | 18 822 | 17 596 | 54 537 | 46 038 |
| c) Farbwaren | 26 924 | 21 310 | 74 479 | 62 902 |
| d) Fette, Öle usw.** | 2 724 | 2 930 | 8 185 | 7 646 |
| Total | 105 893 | 93 835 | 294 985 | 269 879 |

mit März 1958, sowie kumulativ für Januar bis März 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Tab. 2

| Kategorien | März 1959 | März 1958 | Januar bis März (kumulativ) | |
|--|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Maschinen | 127 897 | 139 712 | 373 081 | 372 257 |
| Fahrzeuge | 7 927 | 9 307 | 18 916 | 25 657 |
| b) Uhren | 79 275 | 100 504 | 212 026 | 247 917 |
| Instrumente und Apparate | 39 933 | 45 045 | 120 310 | 121 040 |
| c) Chemische Erzeugnisse | 105 893 | 93 835 | 294 985 | 269 879 |
| d) Textilien | 86 542 | 95 740 | 244 247 | 260 095 |
| e) Erzeugnisse diverser Industrien | 118 944 | 109 320 | 342 076 | 299 397 |
| Total | 566 411 | 593 463 | 1 605 641 | 1 596 242 |

Libanon: Ein kürzlich veröffentlichtes Dekret des libanesischen Gesundheitsministeriums begrenzt die auf den Einstandspreisen zulässigen Gewinnmargen der Grossisten und Detailisten. Dieser Erlaß bezieht sich grundsätzlich auf alle Pharmazeutika, mit Ausnahme von einigen Antibiotika, und wird Reduktionen der Detailpreise von 30 bis 60 % zur Folge haben. Eine besondere Schikane liegt darin, daß der Importeur für die Einhaltung dieses Dekrets verantwortlich gemacht wird.

Saudi-Arabien: In Saudi-Arabien werden die Verkaufspreise für pharmazeutische Erzeugnisse von einem staatlichen Preisbureau festgesetzt. Die Berechnung erfolgt auf Grund der von den Importeuren dem Preisbureau einzureichenden Fakturen der ausländischen Lieferanten.

Spanien: Spanien hat die Hälfte der in der Liste A vorgesehenen Vertragskontingente für das Jahr 1959 freigegeben. Zu

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat März 1959, verglichen mit März 1958, sowie kumulativ für Januar bis März 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

Tab. 3

| Warengruppen | März 1959 | März 1958 | Januar bis März (kumulativ) | |
|---|-----------------------------|-----------|-----------------------------|---------|
| | Importwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 12 217 | 10 693 | 33 906 | 32 978 |
| b) Chemikalien* | 33 032 | 29 553 | 91 552 | 80 362 |
| c) Farbwaren | 4 433 | 4 181 | 12 606 | 12 535 |
| d) Fette, Öle usw.** | 6 781 | 5 909 | 17 890 | 18 357 |
| Total | 56 463 | 50 336 | 155 954 | 144 232 |

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b

** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Lasten dieser Kontingente können aber nur dann Visierungen vorgenommen werden, wenn im Jahre 1959 erteilte Einfuhrbewilligungen vorliegen.

Belgien: Der belgische Wirtschaftsminister hat mit Dekret vom 8. April 1959 neue Höchstpreisvorschriften für Pharmazeutika erlassen. Auf Grund dieser Verfügung werden die Preise verschiedener schweizerischer Exportprodukte bis zu 10 % gesenkt werden müssen. Dieses neue Dekret ersetzt die entsprechenden früheren Erlasse vom 14. Januar/27. Februar 1953 und 4. April 1957. Der neue Beschluß tritt am 1. Juni 1959 in Kraft. Grossisten und Apotheker dürfen die bisher geltenden Preise höchstens zwei Monate über diesen Termin hinaus, d. h. bis Ende Juli 1959, beibehalten.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

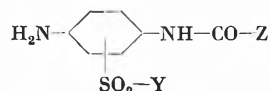
A. Azofarbstoffe

1. Saure Monoazofarbstoffe

Ciba AG, Basel:

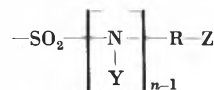
332482 (53). Azokomponente und Diazoverbindung werden so gewählt, daß eine davon eine acylierte Sulfonsäureamidgruppe und die andere eine Gruppe der Formel $-\text{SO}_2-(\text{NH})_{n-1}-\text{RX}$ aufweist, worin n höchstens 2, R einen aliphatischen Rest und X einen labilen, unter Mitnahme des Bindungselektronenpaares leicht abspaltbaren Rest bedeuten. Für N-haltige Natur- und Kunstfasern.

333177 (54). Kupplung von 2-Aminonaphtalin-sulfonsäuren mit Diazoverbindungen von Aminen der Formel



worin Y Alkyl, Aralkyl oder Aryl oder eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe und Z einen aliphatischen Rest bedeuten. Echte Töne auf Wolle, Seide und Nylon.

333923 (53). Diazoverbindung und Azokomponente werden so gewählt, daß eine davon eine saure wasserlöslichmachende Gruppe, jedoch keine N-acylierte Sulfonsäureamidgruppe, und die andere eine Gruppe der Formel



aufweist, worin R einen Alkylrest, Z den Rest einer organischen Sulfonsäure, Y einen Kohlenwasserstoffrest oder H und n höchstens 2 bedeutet. Echte Töne auf animalischen und Superpolyamidfasern.

333926 (55). Kupplung von in 4-Stellung durch eine tert. Aminogruppe substituierten 1-Diazobenzolen mit 1,3-Diaminobenzolen, deren beide N-Atome zusammen 1 bis 3 Substituenten aufweisen. Beide Ausgangsstoffe sind frei von löslichmachenden Gruppen. Besonders zum Färben von Polyacrylnitrilfasern.

2. Dis- und Polyazofarbstoffe

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt:

332137 (P 54). Aus der Tetrazoverbindung eines aromatischen Diamins, 1 Mol einer 1,8-Aminonaphtolsulfonsäure (sauer), 1 Mol einer beliebigen Diazoverbindung (alkalisch) und 1 Mol einer 1,2- oder 1,4-Diamino- oder Aminooxyverbindung der Benzolreihe. Gut geeignet für Leder, blauschwarze Töne.

334317 (P 54). Aus einem Tetrazodiphenyl, 1 Mol H-Säure, 1 Mol einer Dioxynaphtalinsulfonsäure und 1 Mol einer Diazoverbindung der Benzol- oder Naphtalinreihe. Echte blaue Töne auf Leder.

335780 (P 54). Kupplung des Farbstoffes aus Tetrazodiphenyl und 1 Mol einer 1-Amino-8-naphtolsulfonsäure mit 1 Mol einer Diazobenzolcarbonsäure und 1 Mol einer kupplungsfähigen Amino- oder Oxyverbindung. Farbstarke Grün-, Blau- und Schwarztöne auf Leder, zum Teil auch auf Cellulose.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

332483 (P 54). Aus einem tetrazotierten Diamin, 1 Mol Farbstoff aus 1-Amino-8-oxynaphtalin-sulfonsäure und einer Diazokomponente und Vereinigung des Kupplungsproduktes mit einem 3,3'-Dioxy-diphenylamin bzw. einem Azofarbstoff daraus. Echte, tiefe und volle Töne auf Leder.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

335517 (P 54). Man diazotiert Aminomonoazofarbstoffe der Benzol- und Naphtalinreihe, kuppelt mit 3-Aminophenylharnstoffen und führt die Aminodisazofarbstoffe mit Phosgen in die Harnstoffe über. Auf Baumwolle echte rötliche Töne.

335547 (P 54). Kupplung von 4-Nitro-1-diazobenzol mit 1-Amino-8-oxynaphtalin-3,6-disulfonsäure, Diazotierung und Kupplung mit 1,3-Dioxybenzol, Kupplung mit 4,6-Dinitro-2-diazo-1-oxybenzol und hierauf mit 4-Nitro-1-diazobenzol. Braune Töne auf Leder.

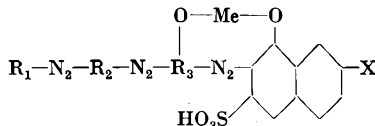
J. R. Geigy AG, Basel:

333928 (55). Tetrazotierung eines von *o*-Amino-benzolsulfonsäuren abgeleiteten Diacylderivats einer organischen Diaminoverbindung, einer aromatischen Dioxyverbindung oder einer Amino-oxyarylverbindung und Kupplung mit 2-Aminonaphtalin-sulfonsäuren. Auf Wolle echte Orange- bis Rottöne.

333929 (55). Kondensation von 2 Mol eines Amino-disazofarbstoffes mit einem Benzol-*p*-dicarbonsäurehalogenid zum Tetrakisazofarbstoff. Echte Gelb-, Rot- und Brauntöne auf Cellulose.

Ciba AG, Basel:

335074 (54). Polyazofarbstoffe, durch Entmetallisieren von Verbindungen der Formel



R_1 = Rest der Salicylsäure,

R_2 und R_3 = Benzolreste

X = NH_2 oder $-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{acyl} \end{matrix}$

Für alle Arten von Fasern.

3. Beizenfarbstoffe

a) Für Baumwolle

Ciba AG, Basel:

332484 (54). Man kuppelt 4,4'-Tetrazodiphenyl-harnstoff-3,3'-dicarbonsäure mit 2 Mol 2-Phenylamino-5-naphtol-7-sulfonsäuren. Metallisierbar. Echte reine Töne.

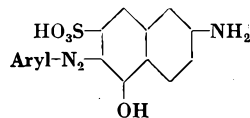
335777 (55). Kupferung des Farbstoffes aus 4,4'-Tetrazo-3,3'-dialkoxydiphenyl, 2-Oxy-6,8-disulfonsäure und 2-Amino- (gegebenfalls substituiert) -5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure. Echte blaue Töne.

335781 (55). Verknüpfung von 2 Mol Farbstoff aus 4-Chlor-2-amino-benzol-4-carbonsäure \rightarrow 1(4'-Amino-2,2'-disulfostilbenyl)-3-methyl-5-pyrazolon mit Phosgen oder Fumarsäure-dihalogenid. Metallisierbar. Echte Gelbtöne.

335782 (55). Wie oben, aber mit 2-Amino-1-oxybenzol-4-carbonsäure-phenylamid.

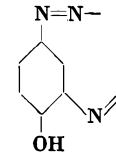
Imperial Chemical Industries Ltd., London:

332485 (P 53). Kupplung einer diazotierten Aminoazoverbindung der Formel



mit einer Kupplungskomponente, wobei sowohl letztere als auch der Arylrest metallisierbare Gruppen tragen und der Farbstoff nicht mehr als 2 Sulfonsäuregruppen enthält. Nachgekupfert echte Färbungen mit hoher Leuchtkraft.

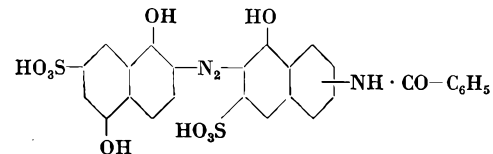
333924 (P 53). Sulfatierung von Verbindungen, welche die Gruppierung



aufweisen, in der das N-Atom in *o*-Stellung zur HO-Gruppe ein Glied eines heterozyklischen Ringes ist. Nachgekupfert sehr waschechte Färbungen, auch auf Nylon.

Sandoz AG, Basel:

333178 (55). Kupplung von 1 Mol 4,4'-Tetrazo-3,3'-dimethoxy-1,1'-diphenyl mit 2 Mol von Farbstoffen vom Typ



Gekupfert graue, licht- und waschechte Töne.

334318 (55). Aus 1 Mol eines Tetrazodiphenyls, 1 Mol des Azofarbstoffes Aminobenzol \rightarrow J-Säure und 1 Mol einer in *o*-Stellung zu einer enolisierbaren Ketogruppe kuppelnden Verbindung. Nachgekupfert graue bis schwarze, echte Töne. Acetatseide wird reserviert.

335778 (54). Metallisierung des Farbstoffes aus 4,4'-Diazo-3,3'-dialkoxydiphenyl und 2 Mol Farbstoff aus einer Diazoverbindung und J-Säure. Echte Blautöne.

335779 (54). Kupplung der Tetrazoverbindung aus 4,4'-Tetrazo-3,3'-dialkoxydiphenyl mit dem Farbstoff aus J-Säure und 2-Diazo-1-oxy-6-carboxybenzol. Blaue Töne, nachgekupfert sehr echt werdend.

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt:

335546 (P 53). Kupferung von Farbstoffen aus einem Tetrazodiphenyl, einer *o*-Oxybenzoesäure und einer Oxynaphtalinsulfonsäure. Echte Braun-, Rot- und Grüntöne; gutes Ziehvermögen.

b) Für Wolle

J. R. Geigy AG, Basel:

332486 (55). Kupplung einer Aryldiazoniumverbindung mit einem in 6-Stellung durch R-SO_2 -substituierten 1-Acylamino-8-oxynaphtalin ($\text{R} = \text{Kohlenwasserstoffrest}$ oder $-\text{NH}_2$) und Metallisierung. Echte, klare Töne.

333930 (55). Kupplung von Diazoniumverbindungen der Benzolreihe mit *N*-Aralkyl-5-pyrazolonen und Metallisierung. Gelbe, braune oder rote Töne, auch auf Nylon.

334635 (55). Kupplung eines diazotierten *o*-Oxy-amino-benzols mit einem 4-Methyl-1-oxybenzol, das noch eine Acylamino- und eine weitere Methylgruppe trägt, und Metallisierung. Braune Töne.

336139 (54). Diazotierung von *o*-Oxy- bzw. *o*-Alkoxyaminen und Kupplung mit 2-Aminonaphtalinen, welche in der Aminogruppe einen metallisierbaren Substituenten tragen, und Metallisierung. Rote bis violette Töne auf Wolle und Polyamiden; auch für Celluloseester in der Masse.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

333516 (P 53). Kupplung von 1 Mol einer Diazo-, Diazoazo- bzw. Tetrazoverbindung mit 1 bzw. 2 Mol solcher Azokomponenten, die eine Oxygruppe und in *o*-Stellung dazu eine Oxim- oder eine Carboxylgruppe tragen, und Überführung der letzteren in die Oximgruppe. Metallisierbar. Je nach Aufbau für Wolle, Nylon, Cellulose oder als Pigment verwendbar.

333927 (P 54). Kupplung von 1-Diazo-2-oxy-3,5-bis-acylamino-benzolen mit Oxyverbindungen, die frei von HOOC- und $\text{HO}_3\text{S-}$ Gruppen sind. Echte egale Färbungen.

334634 (P 54). Kupplung von diazotierten 1-Oxy-2-aminobenzol-4-alkylsulfonen mit 1-Alkyl-sulfonylamino-7-oxynaphtalinen. Nachchromiert echte blaugraue Töne.

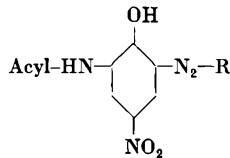
Compagnie Française des Matières Colorantes S.A., Paris:

333518 (P 54). Man kuppelt eine Diazoverbindung mit einer Verbindung der Formel $\text{R}_1-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_2$, worin R_1 Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl und R_2 einen heterozyklischen Rest bedeutet, und metallisiert. Für Lacke und Celluloseester sowie Wolle und Nylon.

333931 (P 54). Kupplung einer Diazoverbindung mit einem in 3-Stellung durch eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe substituierten Oxybenzol und Metallisierung. Für Lacke, Celluloseester, Wolle, Seide und Nylon.

Ciba AG, Basel:

334633 (55). Behandeln von Farbstoffen der Formel



(R = 1-Alkylsulfonamino-7-oxynaphtalinrest) mit chrom- oder kobaltabgebenden Mitteln. Gute Licht-, Naß- und Dekaturechtheit.

4. Dispersionsfarbstoffe

Sandoz AG, Basel:

332136 (55). Aus einem 1-Diazophenyl-4-carbaminsäureester und einer in *o*- oder *p*-Stellung zur HO-Gruppe kuppelnden aromatischen Oxyverbindung. Für Kunstseide, Lacke und Harze. Orange Töne.

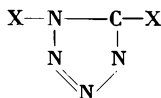
Ciba AG, Basel:

332809 (54). Oxdiazole, aus N(1), N(2)-Diacylhydrazinen (beide Acylreste leiten sich von Carbonsäuren ab), bei denen mindestens eine der CO-Gruppen an ein Arylkohlenstoffatom eines Restes mit einer Oxy- und einer Azogruppe gebunden ist, durch Ringschluß. Für Pigmentdruck und Lacke.

332810 (55). Man setzt komplexe Metallverbindungen von Monoazofarbstoffen, die frei von löslichmachenden Gruppen sind und die eine Sulfon- oder Sulfonsäureamidgruppe enthalten, mit basischen Farbstoffen um. Zum Färben von Harzen, Lacken, plastischen Massen und Polymeren; sehr lichtecht.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

333176 (P 54). Kupplung von Diazoverbindungen von Aminen der Formel



worin ein X den Aminophenylrest und das andere X einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten, mit Azokomponenten der Eisfarbenreihe. Für Farblacke, plastische Massen und Pigmentdruck.

336142 (P 54). Umsetzung von Farbstoffen aus diazotiertem 4-Amino-1,1'-azobenzol und 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäuren mit organischen Basen. Für Lacke, Holzbeizen und Gummidruckfarben; lichtechte Gelb- bis Orangetöne.

J. R. Geigy AG, Basel:

333925 (55). Kupplung einer diazotierten Aminobenzolsulfonsäure mit mindestens 2 sauer dissoziierenden, löslich machenden Gruppen mit einem *o*-Oxyarylcarbonsäurearylamid und Verlackung mit mehrwertigen Metallen. Für Einbrennlacke und Polyvinylchlorid.

E. I. Du Pont de Nemours & Comp., Wilmington:

336140 (P 54). Kupplung einer diazotierten Amino-benzoyl-alkylammoniumverbindung mit einem Arylamin. Echte Orange- bis Rottöne auf «Orlon».

5. Stilbenfarbstoffe

Sandoz AG, Basel:

335783 (55). Einwirkung von 4,4'-Dinitro-1,1'-stilben- bzw. -dibenzyl-2,2'-disulfonsäure auf eine Mono- oder Disazoverbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe in alkalischem Milieu und Reduktion der noch vorhandenen Nitrogruppe.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Küpenfarbstoffe

a) Acylaminoanthrachinone

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

335075 (P 54). Acylierung von 1,5-Diamino-4,8-dioxyanthrachinonen mit einem Gemisch von zwei isomeren Chlorbenzoesäuren. Klare Töne auf Cellulose.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

335785 (P 54). Acylierung von 1-Amino-4-chloranthrachinon mit 1-Halogenanthrachinon-2-carbonsäurehalogeniden und Überführung des 1-ständigen Halogens in die Aminogruppe. Echte rote Töne.

b) Carbazole

Ciba AG, Basel:

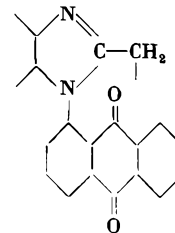
332488 (54). Carbazolierung von Aminopolyanthrimiden, welche durch Oxydation von 1-Aminoanthrachinonen erhalten wurden. Echte Grautöne auf Cellulose.

c) Andere

Ciba AG, Basel:

332487 (54). Direktziehende Farbstoffe durch Austausch der Halogenatome eines Cyanhalogenides gegen Aminogruppen mit Aminen, von denen wenigstens eines eine 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure ist, welche in 4-Stellung über ein Brückenglied an einen von Substituenten mit Doppelbindungen freien Aminoarylrest gebunden ist. Echte Töne auf animalischen und pflanzlichen Fasern.

333180 (55). Ringschluß in Verbindungen der Formel



Reine, kräftige Gelbtöne, besonders geeignet für Cellulose.

332811 (55). Acedianthrone, durch Erhitzen von Bis-(anthronyliden)-äthanen mit einem Anhydrid einer niedrigmolekularen Carbonsäure und Schwefelsäure. Auf Baumwolle rotbraune Töne.

334319 (55). Halogenierung von höchstens 7 gegebenenfalls kondensierte Benzolkerne enthaltenden Verbindungen mit Carbonylgruppen, in wasserfreiem Medium.

334637 (54). 5-Oxyanthrone, aus 5-Aminoanthrachinonen durch Diazotierung und Verkochung. Für Celluloseester, «Terylene» und «Dacron». Echte Gelbtöne.

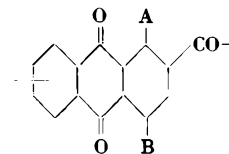
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

332489 (P 54). Aus 2 Mol wasserlöslichen Aminen der Anthrachinonreihe und 1 Mol eines 2,4-Dihalogenchinazolins, das eine Sulfonamidgruppe trägt, oder 1 Mol eines 2,4-Dihalogen-7-trifluormethylchinazolins. Echte Töne auf Baumwolle.

2. Dispersionsfarbstoffe

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

333138 (P 54). Derivate des 1,4-Aminoanthrachinons, durch Behandeln von Verbindungen mit der Gruppierung



worin A und B entweder HO-, ON- oder O₂N- bedeuten, mit Reduktionsmitteln. Blaue Töne auf Acetatseide.

Sandoz AG, Basel:

333179 (55). Kondensation einer 1-Amino-4-halogenanthrachinon-2-sulfonsäure mit einem Alkyl- oder Aralkylsulfonsäureamid. Besonders geeignet für Polyacrylnitrilfasern nach der Cu-Ionen-Methode; leuchtend rote Töne.

E. I. Du Pont de Nemours & Comp., Wilmington:

333932 (P 53). Kondensation von 1,4-Diamino-2,3-anthrachinon-dicarbonsäureimid mit einem Amin der Formel R-O-(CH₂)_n-NH₂. Echte Blautöne auf Fasern aus «Dacron».

Ciba AG, Basel:

333933 (55). Acylierung von 1-Oxy-2-aminoanthrachinonen mit einer mindestens 3 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure. Für Fasern aus «Terylen», «Dacron», Celluloseestern und Polyamiden; echte Gelbtöne.

335548 (55). Acylierung von β -Amino-polyoxyanthrachinonen an der Aminogruppe mit einer niedrig molekularen Carbonsäure. Rote lichtechte Töne auf «Terylene» und «Dacron».

General Aniline & Film Corp., New York:

334636 (P 52). Kondensation eines in β -Stellung unsubstituierten, von Sulfonsäuregruppen freien Anthrachinons mit einer von Sulfonsäuregruppen freien aromatischen Verbindung, welche eine $-\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppe aufweist, von welchen Stoffen der eine eine Aminogruppe und der andere ein Halogenatom trägt. Echte, rote bis grüne Töne, auch auf vollsynthetischen Kunststoffen.

C. Andere Farbstoffe

1. Triphenylmethanfarbstoffe

Sterling Drug Inc., New York:

335549 (P 54). Lacton des Kristallvioletts, durch Oxydation von 2-[4,4'-bis (dimethylamino) benzhydryl]-5-dimethylamino-benzoesäure in wässriger Phase und Ausschütteln des Lactons mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff.

2. Phthalocyanine

J.R. Geigy AG, Basel.

332139 (54). Farbstarke, nicht ausflockende Phthalocyaninpigmente, durch Behandeln von Cu-, Co- oder Ni-phthalocyaninen mit Phthalocyaninen des Zinns oder Aluminiums.

334320 (55). Oxydation von unsulfierten o-Amino-azofarbstoffen zu Triazolverbindungen und Erhitzen der letzteren in Gegenwart von Ammoniak und Schwermetall abgebenden Mitteln. Für Lacke und Pigmentdruck; grüne Töne.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

332813 (P 54). Gegen Lösungsmittel beständige, metallfreie Phthalocyanine, durch Vermischen unbeständiger Formen von Phthalocyaninen mit negativ substituierten Phthalocyaninen.

Ciba AG, Basel:

333934 (55). Erhitzen von Tetrazaporphinen mit einem Gemisch aus AlCl_3 und SO_3 oder Chlorsulfonsäure. Verwendbar als Pigment oder, sofern wasserlöslich, für Baumwolle.

E. I. Du Pont de Nemours & Comp., Wilmington:

334638 (P 53). Blaues Pigment, direkt einem Lithofirnis einverleibbar. Durch Umsetzung von Cuprichlorid, Harnstoff, einem unchlorierten und einem chlorierten Phtalsäurederivat, in bestimmten Mengenverhältnissen.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

335786 (P 54). Blaue Chromierungsfarbstoffe, durch Umsetzung von Phthalocyaninsulfochloriden mit N-alkylierten Aminosalicylsäuren. Klare lichtechte Töne.

3. Schwefelfarbstoffe

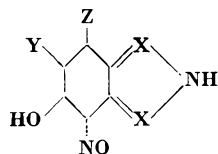
Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt:

332812 (P 54). Man chloriert Decacyclen mit Sulfurylchlorid und behandelt die erhaltenen, 8 bis 10 Chloratome enthaltenden Produkte bei über 240°C mit Schwefel. Echte Brauntöne.

4. Andere

Compagnie Française des Matières Colorantes S.A., Paris:

333935 (P 54). Grün färbender, wasserlöslicher Komplex aus Indazolen der Formel



worin bedeutet: ein X = CH oder -C-Halogen, das andere N; Y und Z = H oder Halogen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure und Behandlung der Nitrosoverbindung mit einem Ferrosalz. Für Wolle, Seide, Leder und Superpolyamide.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

335550 (P 54). Sensibilisierungsfarbstoffe, durch Kondensation von 1,2,3,4-Tetrazolen mit heterozyklischen Basen, die eine Acetanilino-methylengruppe enthalten. Die Sensibilisierungsmaxima liegen zwischen 4900 und 5300 Å.

Pigmente und Leuchtstoffe

Eltro GmbH & Co., Bremen:

332140 (P 53). Infrarotpigment, enthaltend Mischkristalle aus 2 Verbindungen eines Elementes der 2. Gruppe mit Ordnungszahl unter 88 und einem Element der Gruppe 6b mit Ordnungszahl unter 84.

Karl W. Lange, Zürich:

333181 (54). Luminophor, dessen Partikel-Leuchtzentren durch spurenweise im Kristallgefüge eingeordnete Aktivatoratome gebildet werden und in dem weiterhin radioaktive Atome als Erregerstrahlungsquellen enthalten sind, welche keine α -Strahlung emittieren.

Internationale Gas-Ruß AG, Vaduz:

335076 (54). Gasruß; gasförmige Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff werden getrennt komprimiert, hierauf in eine Reaktionskammer geleitet und dort verbrannt.

Kunstseide

American Cyanamid Comp., New York:

332095 (P 53). Orientierte Polyacrylnitrilfäden werden in der Wärme um mindestens 20% kontrahieren gelassen.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

332096 (P 54). Spinnlösung, enthaltend Polyacrylnitril in einem Gemisch aus Dimethylformamid und einem Acetal. Gibt bessere Fadenausbildung.

Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke:

332763 (P 54). Verspinnen von Viscoselösungen mit einem Xanthogenierungsgrad von 0,25 bis 0,45 und einer Cellulose mit einem PG von mindestens 400, in 50prozentiger Natronlauge bei 50 bis 100°C .

E. I. Du Pont de Nemours & Comp., Wilmington:

332762 (53). Fälen von Viscose in einem zinkhaltigen Schwefelsäurebad, welches noch ein nicht aromatisches Diamin enthält. Gibt Fäden mit niedrigen Quellwerten.

333865 (P 53). Noch nicht gereckte Fadenbündel werden unterteilt, die Teilbündel mit Schmierstoff versehen, wieder zusammengefaßt und dann kalt gereckt.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

333864 (49). Stapelfasern aus Polyamiden aus Resten der Aminocapronsäure. Das Kabel wird stark verstreckt und bei weniger als 10% Wassergehalt bei erhöhter Temperatur gekräuselt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

333869 (P 52). Aufgehellte Fäden, durch Zusatz von 4-Aminonaphthalin-1,8-dicarbonensäureimiden zur Spinnmasse.

Sandoz AG, Basel:

333870 (55). Mit sauren Farbstoffen echt anfärbbare Fäden aus Celluloseestern. Den Spinnmassen werden zweikernige aromatische Oxyverbindungen einverleibt.

335796 (55). Verwendung von wasserunlöslichen Phthaloperinonen und Naphtaloperinonen zum Färben von Viscosekunstseide in der Masse.

North American Rayon Corp., New York:

334269 (P 53). Naßspinnverfahren. Dem Fadenband strömt Badflüssigkeit in turbulenter Bewegung entgegen. Nach dem letzten Bad werden die Fäden einzeln vom Band abgesondert, unter Spannung getrocknet und aufgewickelt.

Rayonier Inc., Shelton:

334271 (P 53). Viscosefäden aus einer Spinnlösung, enthaltend Cellulose mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 300 bis 800, sowie 0,1% eines Block-Co-Polymerisats aus Äthylen- und Propylenoxyd. Das Fällbad weist einen hohen Zinkgehalt auf.

334272 (P 53). Viscosefäden aus einer Spinnlösung, enthaltend Cellulose mit einem Polymerisationsgrad von 300 bis 800. Das Fällbad enthält als Verzögerer Dimethylformamid oder Dimethylamin.

Phrix-Werke AG, Hamburg:

334579 (P 51). Trockenspinnen von Acrylnitrilpolymerisaten unter Schachtverzug, Verstrecken der Fäden außerhalb des Schachtes und Behandeln mit Wärme in spannungsfreiem Zustand.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem:

334580 (P 54). Verspinnen von chinolinhaltiger Viscose mit einem Verhältnis von Cellulose zu Alkali von mindestens 1,3 und einem Gehalt von 0,05 bis 0,25% Chinolin in ein Zinksulfat enthaltendes Bad. Geeignet zur Herstellung von Cord-Fäden.

E. Meyer

Die Chemie der Aminonaphtochinone*

Von ERNEST MERIAN

Sandoz AG, Basel

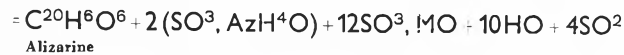
Ausgehend von einem Überblick über die Chemie des Naphtazarins und des Naphtazarinzwischenprodukts wird über einige neuere synthetische Arbeiten in dieser Farbstoffklasse berichtet, welche zu violetten, blauen und grünen Dispersionsfarbstoffen geführt haben. Außerdem wird die Konstitutionsaufklärung des als erstes rauchgasechtes Acetatseidenblau bekanntgewordenen Artisilblaus GFL besprochen. Aus einigen spektrographischen Aufnahmen, aber auch aus chemischen Erwägungen kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß die Resonanzstrukturen des Naphtazarinzwischenprodukts und seiner Abkömmlinge der Grenzformel 4,8-Di(gegebenenfalls subst.)amino-1,5-naphtochinon nahekommen könnten, womit die Existenz von 1,5-Naphtochinonen erstmals nachgewiesen wäre.

I. Einleitung

1861 versuchte M.Z. ROUSSIN¹ aus Dinitronaphtalin Alizarin herzustellen und entdeckte dabei das Naphtazarin, welches später als Alizarinschwarz eine gewisse Rolle spielen sollte (Formel 1). Zahlreiche Patentschrif-



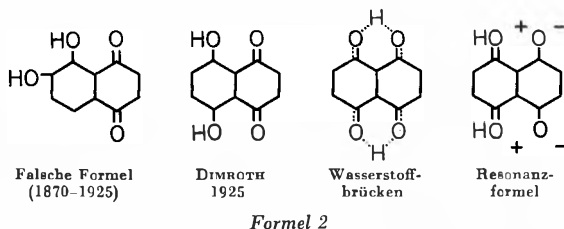
Binitronaphtaline



Alizarine

Formel 1. Von M.Z. ROUSSIN, 1861

ten² befaßten sich mit der Herstellung dieser Verbindung, deren Konstitution jedoch erst 1925 von O. DIMROTH und FR. RUCK³ mit Hilfe der Borsäureesterreaktion als 5,8-Dihydroxy-1,4-naphtochinon erkannt wurde (Formel 2). Ein weiterer Beweis dieser Konstitution ist



Formel 2

* Vortrag, gehalten am 23. April 1959 vor der Basler Chemischen Gesellschaft.

¹ C. R. Acad. Sci. 52 (1861) 1033.

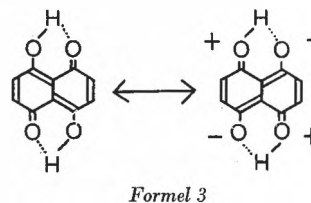
² DRP 71386 (Bayer, 1892). DRP 76922 (BASF, 1893). DRP 77330 (Bayer, 1893). DRP 79406 (BASF, 1894). DRP 84892 (Ösinger, 1895).

³ Liebigs Ann. Chem. 446 (1925) 123. Ferner P. PFEIFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 60 (1927) 111. – Über das entsprechende o-Naphtazarin vgl. O. DIMROTH, Liebigs Ann. Chem. 456 (1927) 177. J. F. GARDEN und R. H. THOMSON, Chem. & Ind. 37 (1954) 1146; J. Chem. Soc. 1957, 2483–9.

die Synthese des Naphtazarins aus Hydrochinon und Maleinsäureanhydrid⁴. Hingegen ist die Oxydation von Juglonen zu Naphtazarinen bisher nicht gelungen. In Wirklichkeit enthält das Naphtazarinmolekül in den *peri*-Stellungen Wasserstoffbrücken. Das Molekül ist jedoch nach D. HADZI und N. SHEPPARD⁵ nicht spiegelsymmetrisch gebaut, wie J. PALACIOS und R. SALVIA⁶ und andere⁷ annahmen. Erwähnenswert sind die außerordentlich starken Verschiebungen der Hydroxyl- und Carbonylfrequenzen (siehe Abb. 1).

| | normal | Naphtazarin | Chinizarin |
|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| ν (OH) | 3620 cm^{-1} | 3070 cm^{-1} | 3030 cm^{-1} |
| ν (C=O) | 1680 cm^{-1} | 1614 cm^{-1} | 1632 cm^{-1} |
| ν (C–O) | 1350 cm^{-1} | 1340 cm^{-1} | 1312 cm^{-1} |
| δ (OH) | 1200 cm^{-1} | 1230 cm^{-1} | 1220 cm^{-1} |

Auf die beträchtlichen Unterschiede der Lage der Frequenzen zwischen Naphtazarin und Chinizarin wurde unseres Wissens bis jetzt nicht hingewiesen. Sie sind nicht allein durch den Übergang vom Naphtalinderivat zum Anthracenderivat zu erklären. Zum Beispiel beträgt die Carbonylfrequenz von α -Naphtochinon 1675 cm^{-1} und jene von Anthrachinon lediglich 3 cm^{-1} mehr. Wir möchten die Frage aufwerfen, ob nicht die über die Struktur des Naphtazarins bestehenden Widersprüche erklärt werden könnten, wenn angenommen wird, daß die Formel 3 wesentliche Beiträge zur Grundstruktur des Naph-



Formel 3

tazarins leistet. Bekanntlich fallen Carbonylfrequenzen niedriger aus, wenn zwei chinoide Ketogruppen in ver-

⁴ K. ZAHN und P. OCHWAT, Liebigs Ann. Chem. 462 (1928) 72, siehe auch Engl. P. 315331 (G. H. ELLIS, H. CH. OLPIN, British Celanese, 1928) und G. BADDELEY, S. M. MAKAR und M. G. IVINSON, J. Chem. Soc. 1953, 3963.

⁵ Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 911.

⁶ Anales Fis. Quim. 32 (1934) 49.

⁷ Siehe insbesondere M. L. JOSIEN, N. FUSON, J. M. LEBAS und T. M. GREGORY, J. Chem. Physics 21 (1953) 331–40. Ferner H. BROCKMANN und B. FRANCK, Naturwiss. 42 (1955) 45–6.

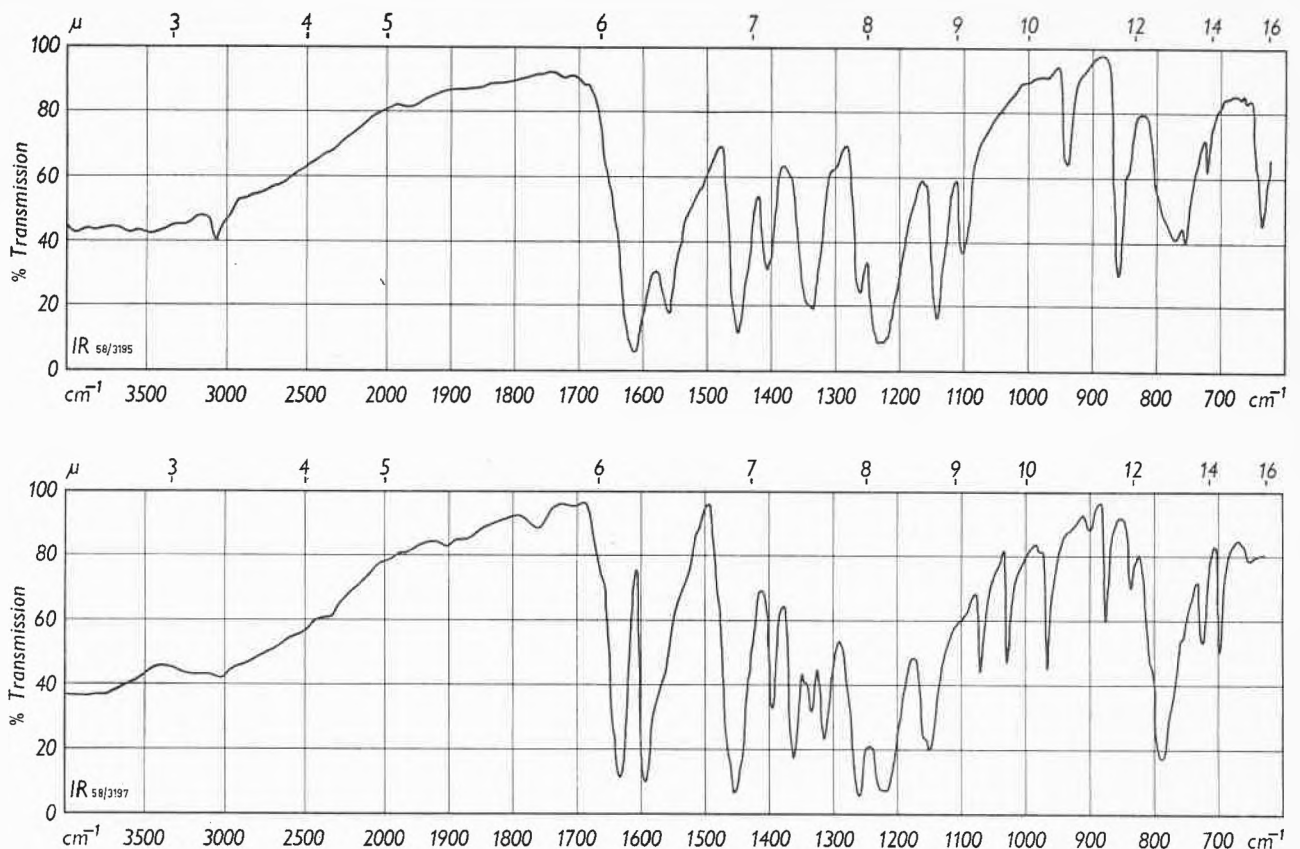
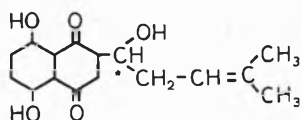


Abb. 1. Infrarotspektren von Naphtazarin (oben) und Chinizarin (1,4-Dioxyanthrachinon) (unten)*

schiedenen Ringen, als wenn sie in demselben Ring stehen. Die neuen Formeln bringen gleichzeitig zum Ausdruck, daß Naphtazarin eine symmetrische Struktur besitzt und trotzdem ein Hydroxychinon darstellt. Obschon bis jetzt keine 1,5-Naphtochinone bekannt sind, ist deren Bildung nach L.F. FIESER⁸ theoretisch möglich. Allgemein stabilisieren Hydroxy- und Aminogruppen chinoide Strukturen.

Ausgehend vom Naphtazarin wurden in den letzten sechzig Jahren zahlreiche Verbindungen hergestellt. Einige Naphtazarinabkömmlinge sind als Naturfarbstoffe in Pflanzen, Pilzen und Seeigeln aufgefunden worden. Zwei derselben, das Alkannin und das Shikonin, wurden in früheren Zeiten zum Färben von Textilmaterialien verwendet (Formel 4). Es sind dies die Farb-



Formel 4. Alkannin: linksdrehend, Shikonin: rechtsdrehend

* Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Infrarotspektren wurden auf dem Apparat Perkin-Elmer Modell 21 aufgenommen. Verwendet wurden Kaliumbromidpreßlinge. Aufnahmen in Nujolpasten verhielten sich analog, insbesondere waren die Hydroxyl- und die Carbonylfrequenzen auf gleiche Weise zu erkennen.

⁸ J. Amer. Chem. Soc. 52 (1930) 5220.

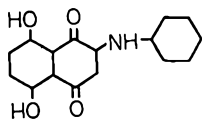
stoffe aus den Wurzeln der in Südeuropa, Ungarn und Kleinasien vorkommenden Falschen Alkanna (*Anchusa tinctoria* L.) oder Roten Ochsenzunge und andererseits der in Japan gedeihenden Pflanze *Lithospermium erythrorhizon* (Tokioviolett). Demgegenüber enthalten die Blätter der Echten Alkanna (*Lawsonia inermis* L.) oder Hennastrauch aus Nordafrika, Ostindien und dem Orient als färberisches Prinzip Lawson (2-Oxy-1,4-naphtochinon), welches als kosmetische Farbe für Haare, Fingerspitzen und Handflächen diente und im Orient immer noch ausgedehnt verwendet wird. Im *Papyrus Graecus Holmiensis* finden sich Vorschriften zum Färben mit Alkannin. Der mit Öl oder Alkohol der Wurzel entzogene Farbstoff färbt alaugebeizte Wolle und Seide in violetten Tönen von guter Echtheit gegen Licht und Wäsche**. Auch Pomaden, Polituren, Leder und Käse wurden mit Färberechsenzunge seit dem vierten vorchristlichen Jahrhundert gefärbt.

Zu wesentlich farbtiefere Verbindungen gelangte man in der Folge durch Kondensation des Naphtazarins und

** Ich verdanke diese Angaben Herrn Dr. KARL MENZI, Basel⁹.

⁹ Vgl. auch K. MENZI, *SVF Fachorgan Textilveredlung* 11 (1956) 547-76: Die Kunst des Färbens vor Perkin; ferner J.C. LEUCHS, *Beschreibung der färbenden und farbigen Körper mit genauen Angaben ihrer Eigenschaften und ihres Gebrauchs*, S. 456-8, Nürnberg 1825; L. REINHARDT, *Kulturgeschichte der Nutzpflanzen*, Band IV, 2. Hälfte, S. 123, München 1911; sowie R. PRISTER, *Teinture et Alchimie dans l'Orient Hellénistique*, S. 13, Seminarium Kondakovianum, Praha 1935, und R.H. THOMSON, *Naturally Occuring Quinones*.

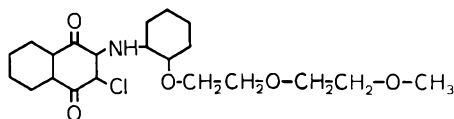
seiner Abkömmlinge mit aromatischen Aminen (Formel 5). Schon Ende des letzten Jahrhunderts wurden Kon-



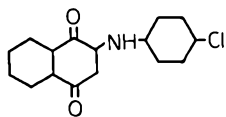
Formel 5. Alizarinschwarz SRA (BASF, 1897/STOCKAR, 1942)

densationsprodukte aus Naphtazarin und aromatischen Aminen durch Sulfurieren wasserlöslich gemacht¹⁰. Man kann aber auch das Naphtazarin direkt mit Sulfosäuren aromatischer Amine umsetzen¹¹. Die erhaltenen Farbstoffe waren einst geschätzte, aber wenig pottingechte Nachchromierungsschwarz. Ihre Konstitution wurde erst viel später durch W. STOCKAR¹² aufgeklärt, welcher feststellte, daß im wesentlichen Monokondensationsprodukte entstehen.

Nach C. METTLER¹³ färben die erwähnten Monokondensationsprodukte Acetat Kunstseide in lichtunechten, unbrauchbaren Bordeauxtönen. Allgemein läßt sich sagen, daß β -substituierte Naphtazarine keine technische Bedeutung erlangt haben. Auch β -substituierte α -Naphthochinone sind bereits ungenügend lichtecht, wie z. B. der rotbraune Acetatseidenfarbstoff aus 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon und 2-Aminophenyl-1[β -(β -Methoxy)-äthoxy]-äthyläther, welcher eine Lichtechtheit von 1 aufweist (Formel 6). Eine Ausnahme machen einige Kuponfarbstoffe, wie Helindonrot CR (Formel 7).

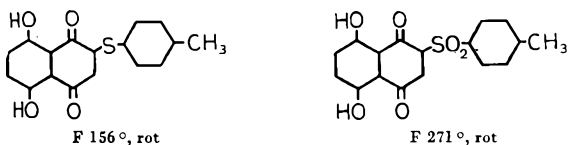


Formel 6. Rotbrauner Acetatseidenfarbstoff (Sandoz, 1954)



Formel 7. Helindonrot CR (Hoechst, 1916)

Neuerdings haben D. B. BRUCE und R. H. THOMSON¹⁴ zusammenfassend über die Chemie des Naphtazarins berichtet (Formel 8). Außer neuen O-Acetyl- und O-Alkyl-



Formel 8. (BRUCE, 1955)

¹⁰ DRP 94395 (Bayer, 1896). DRP 101525 (BASF, 1896). DRP 101152 (BASF, 1897).

¹¹ DRP 157684 (BASF, 1904).

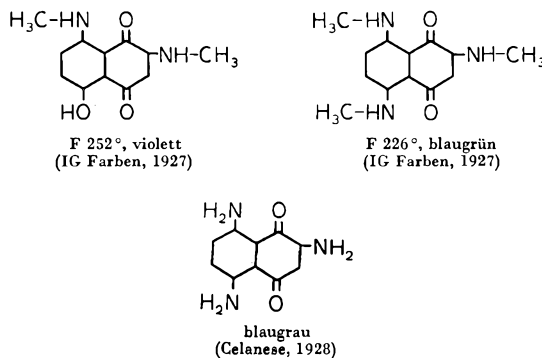
¹² Dissertation ETH, Zürich 1942, Auszug *Helv. Chim. Acta* 26 (1943) 82.

¹³ DRP 636267 = USP 2066119 (Geigy, 1934).

¹⁴ *J. Chem. Soc.* 1955, 1089-96.

abkömmlingen gelang ihnen die Addition von *p*-Toluyll-mercaptan und von *p*-Toluyllsulfat. Diese Umsetzung erfolgt bedeutend leichter als mit Anilin, während mit Blausäure überhaupt kein Additionsprodukt erhalten werden konnte¹⁵.

1927 fanden P. NAWIASKY und A. KRAUSE¹⁶, daß durch Kondensation mit aliphatischen Aminen eine oder zwei α -ständige Hydroxylgruppen ersetzt werden konnten. Die erhaltenen Verbindungen (Formel 9) färbten Acetat-kunstseide blaugrün bzw. blaustichig rot, allerdings mit völlig ungenügender Lichtechtheit¹.



Formel 9. Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Naphtazarins

Ähnliche Farbstoffe wurden später durch Umsetzung mit Ammoniak¹⁷, mit gegebenenfalls hydriertem Furfurylamin¹⁸, mit sulfoesterhaltigen Aminen¹⁹ und mit phosphorsäureesterhaltigen Aminen²⁰ hergestellt. 1943 erkannte D. X. KLEIN²¹, daß die Reaktion auf andere Weise geführt werden kann, wenn man Leukoverbindungen oxydiert.

2. Das sogenannte Naphtazarinzwischenprodukt

Schon 1871 stellten A. A. DE AGUIAR und AL. G. BAYER²² fest, daß bei der Herstellung von Naphtazarin aus 1,5-Dinitronaphtalin in Gegenwart von Schwefelsäureoxyd intermediär ein Zwischenprodukt entsteht, welches sich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser violett (Absorptionsmaxima in Äthanol bei 609, 562 und 521 $m\mu$) und in konzentrierter Schwefelsäure gelb löst, während sich Naphtazarin im letzteren Lösungsmittel karminrot löst. Da dieses Zwischenprodukt in saurem Medium beträchtlich wasserlöslich ist, bereitet seine Isolierung in reiner Form ziemliche Schwierigkeiten, und es sind viele Patente bekannt, nach welchen es möglich sein soll, dasselbe rein zu erhalten²³. Dieses Naphta-

¹⁵ CH. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 2 (1935) 1809.

¹⁶ DRP 485265 = USP 1759273 (IG Farben, 1927).

¹⁷ Engl. P. 327860 (British Celanese, 1928).

¹⁸ USP 2275741 (Eastman, 1939).

¹⁹ USP 2301382 (Eastman, 1940).

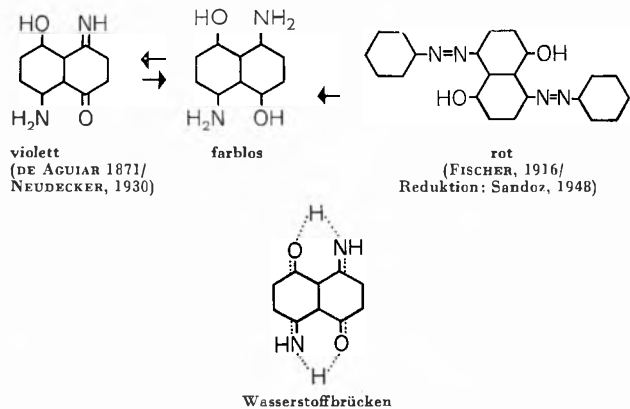
²⁰ USP 2311032 (Eastman, 1940).

²¹ USP 2399355 (Du Pont, 1943).

²² *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 4 (1871) 439.

²³ DRP 101372, 108552 (R. BOHN, BASF, 1898). DRP 101371, 108551 (R. BOHN, BASF, 1898). DRP 111683 (A. HESS, Hoechst, 1899). DRP 138105 = USP 673640 (A. HESS, Hoechst, 1900). DRP 507347, 520089, 524503 (G. KRÄNZLEIN, IG Farben, 1928). DRP 695084, 706461, 716813 (R. ROBL, IG Farben, 1937). USP 2238938, 2238959 (D. X. KLEIN und M. S. WHELEN, DuPont, 1939). DRP 134705 = USP 667486 (R. BOHN, BASF, 1900).

zarinzwischenprodukt sollte möglichst rasch aus der schwefelsauren Lösung gefällt werden, da sonst Hydrolyse und Zersetzungsreaktion eintreten. Die Konstitution des Naphtazarinzwischenproduktes wurde erst 1930 von C. NEUDECKER²⁴ aufgeklärt. Er formulierte diese Verbindung als 5-Amino-8-hydroxy-1,4-naphtochinon-1-imin, welches auch durch die bei Sandoz gefundene Darstellung aus 1,5-Bisphenylazo-4,8-dihydroxynaph-



Formel 10. Das Naphtazarinzwischenprodukt *

alin durch Reduktion und Reoxydation²⁵ erhältlich ist. Das Naphtazarinzwischenprodukt ist, einmal isoliert, relativ stabil und muß daher innerlich abgesättigt sein, was für das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken spricht (Formel 10), und zwar aus folgenden Gründen:

1. Das Zwischenprodukt ist in verdünnten Alkalien unlöslich.
2. Die violette alkoholische Lösung schlägt weder auf Zusatz von Alkalien noch auf Zusatz von Säuren im Farbton um.
3. Das Zwischenprodukt läßt sich weder sauer noch alkalisch kuppeln.
4. Das Zwischenprodukt läßt sich nicht diazotieren.
5. Das Zwischenprodukt ist, auf Acetatkunstseide ausgefärbt, überraschenderweise viel echter gegen Verbrennungsgase (*Gas Fumes*) als 1,4-Diaminoanthrachinon.
6. Das Zwischenprodukt ist verhältnismäßig schwer sulfierbar.

Wir haben die Infrarotspektren des Zwischenprodukts mit jenen des 1,4-Diaminoanthrachinons verglichen. Die Infrarotspektren des letzteren wurden bereits vor zehn Jahren von M. ST. C. FLETT²⁶ untersucht. In den in Abb. 2 abgebildeten Absorptionskurven haben wir von diesem Verfasser nicht erwähnte Banden festgestellt, und wir möchten die beobachteten Absorptionsmaxima wie folgt zuschreiben:

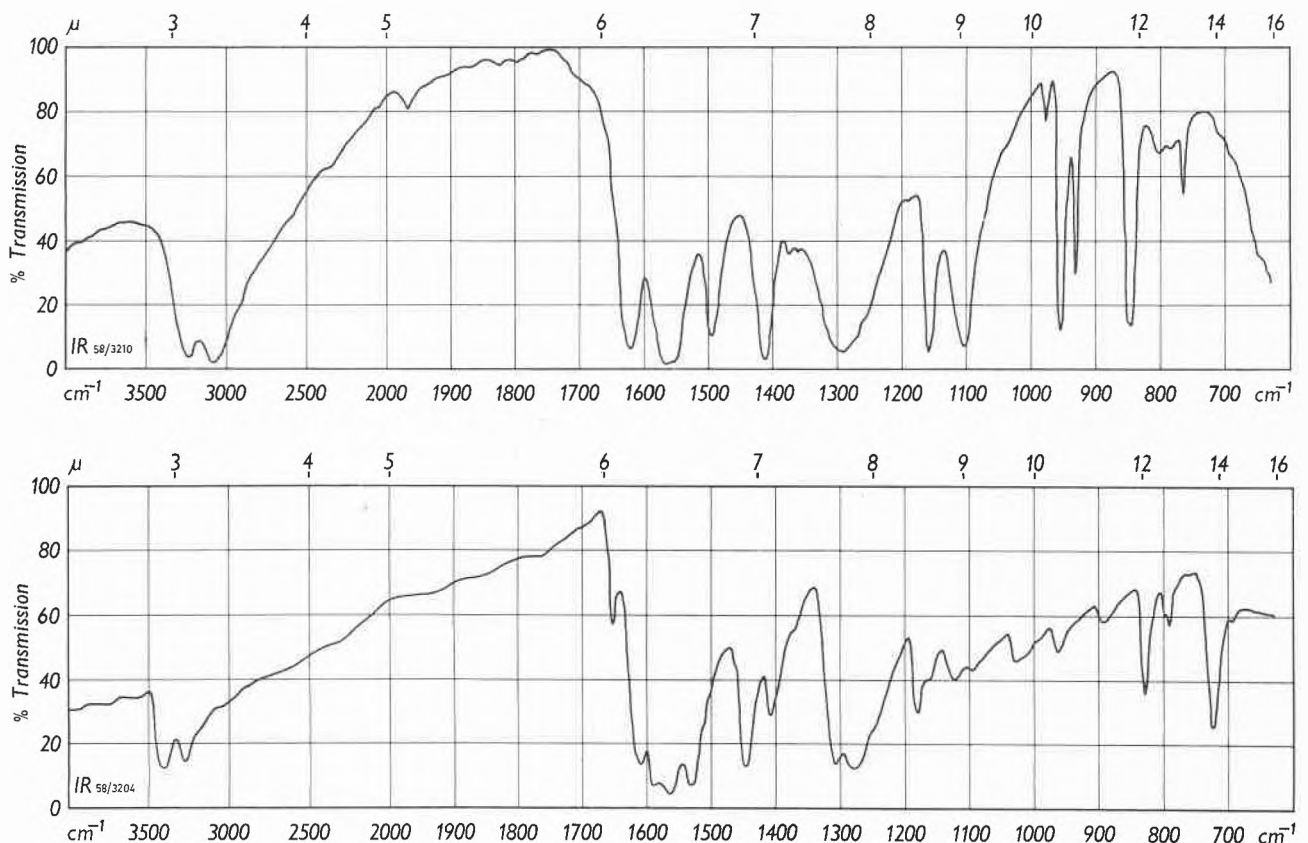


Abb. 2. Infrarotspektren des Naphtazarinzwischenprodukts (oben) und von 1,4-Diaminoanthrachinon (unten)

* Mit der Darstellung der Wasserstoffbrücke in dieser und den folgenden Formeln sollen die Bindungsverhältnisse und Elektronenverteilung offengelassen werden, d. h. die wiedergegebenen Formeln sollten nicht als symmetrische aufgefaßt werden.

²⁴ Inauguraldissertation, Würzburg 1930.

²⁵ DRP 807211 = USP 2623872 (E. MERIAN, Sandoz, 1948). Diese Synthese stellt gleichzeitig die Stellung der Phenylazogruppen im 1,x-Bisphenylazo-4,8-dioxynaphthalin von O. FISCHER und C. BAUER, *J. Prakt. Chem.* 94 (1916) 23, sicher.

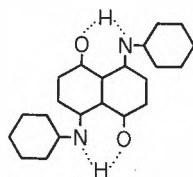
²⁶ *J. Chem. Soc.* 1948, 1445.

| | Naphtazarin- zwischenprodukt | 1,4-Diamino- anthrachinon |
|---------------|------------------------------------|------------------------------|
| ν (NH) | 3230 cm^{-1} | 3400 cm^{-1} |
| | 3080 cm^{-1} | 3260 cm^{-1} |
| ν (C=O) | 1620 cm^{-1} | 1652 cm^{-1} |
| δ (NH) | 1552 cm^{-1} | 1560 cm^{-1} |
| ν (C-CO) | etwa 1290 cm^{-1} (breit) | 1305 cm^{-1} |
| | 1158 cm^{-1} | 1178 cm^{-1} |
| ν (C-N) | etwa 1290 cm^{-1} (breit) | 1275 cm^{-1} |

Die starken Verschiebungen gegenüber der Normallage deuten auch hier auf starke Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die zusätzlichen Verschiebungen der Carbonylfrequenz und der NH-Valenzschwingungen im Naphtazarinzwischenprodukt könnten wiederum dadurch erklärt werden, daß man diese Verbindung als 4,8-Diamino-1,5-naphtochinon interpretiert. Diese Formulierung würde auch die symmetrischen chemischen Eigenschaften verständlich machen. Tatsächlich konnten wir in diesen Verbindungen keine OH-Deformationsschwingungen und keine C-O-Valenzschwingungen finden. Nimmt man aber an, daß diese Farbstoffe tatsächlich im Grundzustand keine Hydroxylgruppe besitzen, so können sie notwendigerweise auch keine Iminogruppe enthalten. Die allgemeinen Kenntnisse über die Lage und die Intensität der C=N-Valenzabsorption sind bis jetzt noch gering. Auf Grund der unpräzisen bekannten Angaben kann ihre Existenz deshalb auf Grund der Infrarotspektren allein nicht entschieden werden. Es ist aber nach unserer Auffassung nicht ausgeschlossen, daß diese Bande tatsächlich fehlt. Die Maxima bei 1552 bzw. 1560 cm^{-1} könnten somit als NH-Deformationsschwingungsfrequenzen angesehen werden.

3. Kondensationsprodukte des Naphtazarinzwischenprodukts

Während bei der Kondensation von Naphtazarin mit Aminen in erster Linie β -Substitution eintritt, hat es sich gezeigt, daß im Falle der Kondensation des Naphtazarinzwischenprodukts mit Aminen in erster Linie die wesentlich wertvolleren α -Substitutionsprodukte entstehen. Bereits R. BOHN²⁷ setzte 1899 das Naphtazarinzwischenprodukt mit aromatischen Aminen in Eisessig um. Die Konstitution der erhaltenen Reaktionsprodukte (Formel 11) wurde 1930 von C. NEUDECKER²⁴ aufgeklärt. Diese Dikondensationsprodukte kristallisieren



Formel 11. Grün (BASF, 1899/NEUDECKER, 1930)

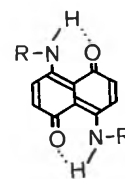
²⁷ DRP 118078 = USP 647370 (R. BOHN, BASF, 1899).

sehr schön und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure grünblau und färben Öle und Fette in grünen Tönen. Als Acetatseidenfarbstoffe sind sie wegen zu geringen Ziehvermögens nicht brauchbar. Hingegen färben sie Polyesterfasern in grünen Tönen mit einer Lichtechtheit von 4 an. Wir haben das Infrarotspektrum des Dianilids aufgenommen und es mit jenem des 1,4-Dianilidoanthrachinons verglichen (siehe Abb. 3).

Aus sterischen Gründen (die Arylkerne stehen im Kollatenmodell praktisch senkrecht zur Ebene des Naphthalinkerns) sind in diesen Verbindungen die 1,5-Naphtochinon- bzw. die Anthrachinonstrukturen stabilisiert, und es sind keine Iminogruppen zu erwarten. Tatsächlich konnten wir auch in diesen Verbindungen keine Banden von OH-Deformationsschwingungen und C-O-Valenzschwingungen feststellen. Die übrigen Banden möchten wir wie folgt zuschreiben:

| | Naphtazarin- zwischenprodukt- -dianilid | 1,4-Dianilido- anthrachinon |
|---------------|---|--------------------------------|
| ν (NH) | 3040 cm^{-1} | 3080 cm^{-1} |
| ν (C=O) | 1608 cm^{-1} | 1638 cm^{-1} |
| δ (NH) | 1555 cm^{-1} | 1580 cm^{-1} |
| | 1530 cm^{-1} | 1560 cm^{-1} |
| ν (N-) | 1366 cm^{-1} | 1368 cm^{-1} |
| ν (C-CO) | 1280 cm^{-1} | 1305 cm^{-1} |
| | 1140 cm^{-1} | 1150 cm^{-1} |
| ν (C-N) | 1285 cm^{-1} | 1270 cm^{-1} |

Die Carbonylfrequenzen sind noch niedriger als jene in den nichtarylierten Verbindungen, und wiederum ist eine Differenz von 30 cm^{-1} zwischen dem Naphtalin- und dem Anthracenderivat festzustellen. Das Auftreten von Doppelbanden als Folge der NH-Deformationsschwingungen deutet ebenfalls eher auf das Vorhandensein von Phenylamino- als von Phenyliminogruppen hin. Die kurzwelligere zusätzliche aromatische Ketonfrequenz wird wie im Falle der nicht arylierten Verbindungen von der Bande der C-N-Valenzschwingung überlagert. Im übrigen verhalten sich die arylierten und nicht arylierten Verbindungen im Infrarotspektrum ähnlich, so daß das Naphtazarinzwischenprodukt und seine Derivate in ihrem Grundzustand durchaus Chinonstrukturen im Sinne der Formulierung (Formel 12) aufweisen könnten.



Formel 12

Für diese zentrumsymmetrische Konstitution spricht auch die Tatsache, daß beide Stickstoffatome äquivalent zu sein scheinen, indem einheitliche Dikondensations-

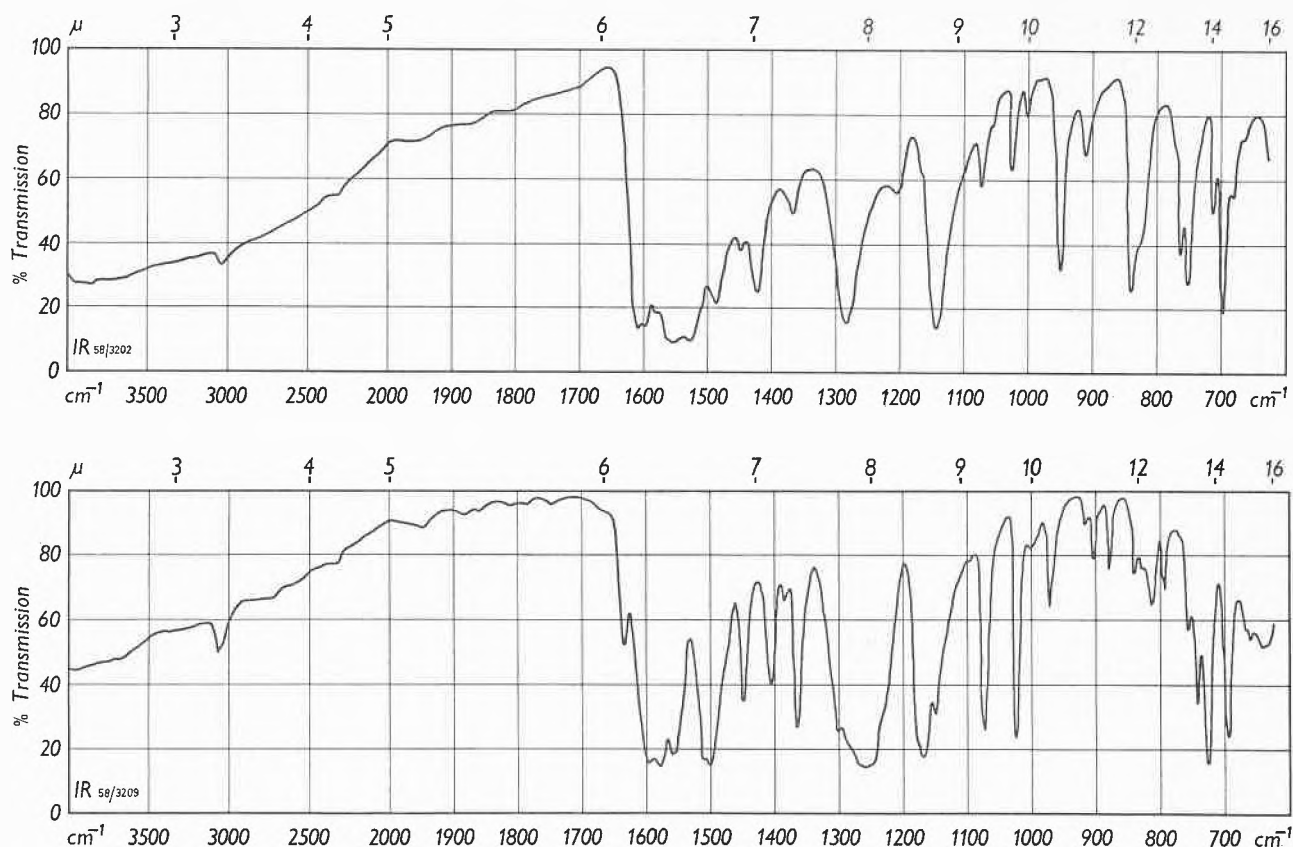
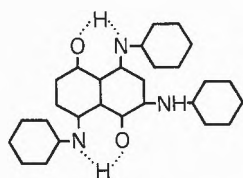


Abb. 3. Infrarotspektren des N,N-Diphenylnaphtazarinzwischenprodukts (oben) und von 1,4-Dianilidoanthrachinon (unten)

produkte leichter zu fassen sind als einheitliche Monokondensationsprodukte.

Beim Erwärmen des Naphtazarinzwischenproduktes in Anilin und seinen Homologen²⁸ entstehen andere Kondensationsprodukte, und zwar graublau-trikon-densationsprodukte (Formel 13). Sowohl die Di- wie die Trikon-densationsprodukte fanden als solche keine Ver-



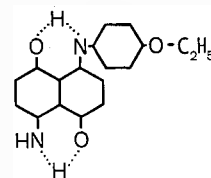
Formel 13. Graublau (Hoechst, 1899/NEUDECKER, 1930)

wendung. Sie wurden nach Patentangaben sulfuriert, und die erhaltenen sauren Farbstoffe färben Wolle grün bzw. grau. Das sulfurierte Trikon-densationsprodukt gelangte als Säurealizingrau G in den Handel, welches besonders für die Halbwoolfärberei geeignet ist. Der Farbstoff hat auf der Wolle eine Lichtechtheit von 4–5 und ist gut carbonisierrecht. Hingegen sind die Naß-echtheiten mäßig.

1934 wurde die Bearbeitung dieses Farbstoffgebietes von C. METTLER wieder aufgenommen¹³ und gefunden,

²⁸ DRP 125574 = USP 668445 (A. HESS, Hoechst, 1899).

daß bei milderen Bedingungen auch Monokondensationsprodukte hergestellt werden können, welche sich im Unterschied zu den Dikon-densationsprodukten in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe lösen und welche Acetat-kunstseide grünstichig blau anfärben (Formel 14). Der Farbstoff aus Naphtazarinzwischenprodukt und *p*-Phenetidin ist der erste Handelsfarbstoff



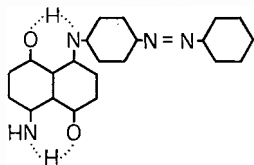
Formel 14. Setacylblaugrün BS (Geigy, 1934)

der Naphtazarinreihe, welcher für Acetat-kunstseide Verwendung fand. Er trägt den Namen Setacylblaugrün BS supra und besitzt eine Lichtechtheit von 5 auf Acetat-kunstseide und von 3 auf Polyesterfasern. Bei diesem Handelsfarbstoff handelt es sich um ein technisches Gemisch.

In den letzten zwanzig Jahren sind eine Reihe von weiteren Patenten bekanntgeworden²⁹, welche die Her-

²⁹ USP 2135366 (J. M. TINKER, L. SPIEGLER und D. X. KLEIN, Du Pont, 1937). DRP 730536 = USP 2183870 (R. ROBL, IG Farben, 1937). B. I. O. S., Final Report Nr. 1484. Engl. P. 720850 = USP 2687941 (V. S. SALVIN, Celanese, 1952). USP 2555973 (E. MERIAN, Sandoz, 1948).

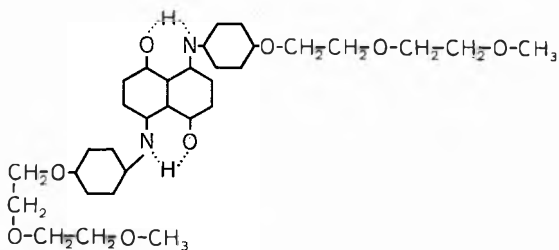
stellung anderer Monokondensationsfarbstoffe beanspruchen. Andere Effekte wurden durch Kondensation des Naphtazarinzwischenprodukts mit Aminoazofarbstoffen erzielt³⁰. Die neuen Farbstoffe (Formel 15) ziehen in Form ihrer technischen Herstellungsgemische in grün-



Formel 15. Grün (Sandoz, 1948)

nen, gelbgrünen, oliven und gelbbraunen Farbtönen auf Acetat Kunstseide. Insbesondere stellt der Farbstoff aus *p*-Aminoazobenzol ein reines Grün mit einer Lichtechtheit von 5–6 dar.

Während alle bisher genannten Produkte technische Gemische darstellen, geht die neue Entwicklung dahin, einheitliche Dispersionsfarbstoffe mit entsprechend verbesserten Naßechtheiten herzustellen. Nur speziell ausgewählte Kondensationsprodukte besitzen trotzdem ein genügendes Ziehvermögen. Zum Beispiel färbt der Farbstoff aus einem Mol Naphtazarinzwischenprodukt und 2 Mol 4-Aminophenyl-1- $[\beta$ -(β' -methoxy)äthoxy]-äthyläther³¹ (Formel 16) Acetat Kunstseide in waschechten Grüntönen mit einer Lichtechtheit von 7. In entsprechen-



Formel 16. Grün (Sandoz, 1954)

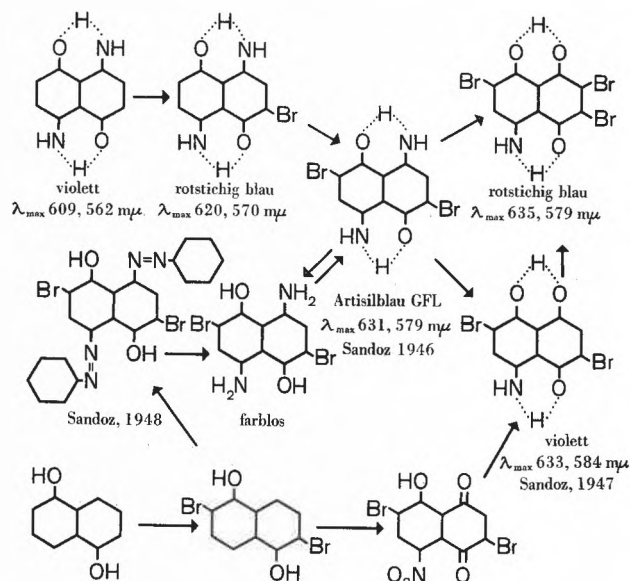
der Weise wurde ein Mol Naphtazarinzwischenprodukt mit 2 Mol 4-Amino-4'-octyl-1,1'-diphenyläther kondensiert. Der erhaltene grüne Farbstoff zieht nicht auf Acetat Kunstseide und eignet sich wegen ungenügender Acetonlöslichkeit auch nicht zum Färben in der Masse. Durch Sulfierung in 27prozentigem Oleum bei 20 bis 40°C erhält man einen relativ schwer wasserlöslichen Farbstoff, welcher relativ schlecht auf Wolle, besser auf Naturseide mit einer Lichtechtheit von 2–3 aufzieht.

4. Kernhalogenierte Naphtazarinzwischenprodukte

In den 1940er Jahren war es ein Bedürfnis, ein reines, licht- und rauchgasechtes Acetatseidenblau zu finden. Die Rauchgasechtheit spielt in Industrieländern eine große Rolle, wo infolge der in der Luft befindlichen

nitrosen Gase und des Ozons namentlich blaue Acetatseidenfärbungen zerstört werden. Aber auch gewisse Ausfärbungen von Direktfarbstoffen auf Baumwolle oder Viscose sind dieser Gefahr unterworfen. 1944 gehörten die sich auf dem Markt befindlichen Acetatseidenblau entweder der Klasse der Monoazofarbstoffe oder jenen der gegebenenfalls substituierten 1,4-Diaminoanthrachinonfarbstoffe an. Erstere haben den Vorteil der Ätzbarkeit und der relativ guten Rauchgasechtheit, sind aber sehr schlecht lichtecht. Letztere haben eine sehr reine Nuance, sind zum Teil hervorragend lichtecht, aber rauchgasunecht und lassen sich nicht weiß ätzen. 1946 fand V. KARTASCHOFF³² auf dem Gebiete der Aminonaphtochinone ein Blau, das lichtecht, relativ gut rauchgasecht und praktisch weiß ätzbar war. In neuester Zeit ist es auch in der Anthrachinonreihe gelungen, licht- und rauchgasechte blaue Dispersionsfarbstoffe zu finden, welche allerdings etwas trüber sind. Ein solches Blau ist das Eastman Fast Blue GLF³³, ein Gemisch aus Reaktionsprodukten, die bei der Umsetzung von 4,5-Dinitro-1,8-dihydroxyanthrachinon mit *p*-Aminophenyläthylalkohol erhalten werden.

Die Erfindung von V. KARTASCHOFF bestand darin, das auf Acetat Kunstseide unvollständig aufziehende violette Naphtazarinzwischenprodukt *in statu nascendi* zu halogenieren. Durch Einführung von zwei Bromatomen im Molekül erhält man eine bedeutende Verschiebung des Farbtönen nach grünstichig blau. Das erhaltene technische Gemisch besitzt außerdem ein wesentlich besseres Ziehvermögen auf Acetat Kunstseide als das Naphtazarinzwischenprodukt, während das reine Dibromderivat, wie zu erwarten ist, nur ein ganz un-



Formel 17. Halogenierte Naphtochinonimine

³⁰ DRP 850035 = USP 2553049/50 (E. MERIAN, Sandoz, 1949).

³¹ Franz. P. 1117386 = DRP 965523 (E. MERIAN, Sandoz, 1954).

³² DRP 841314 = USP 2553048 (V. KARTASCHOFF, Sandoz, 1946).

³³ DRP 923620 = USP 2641602 (J. M. STRALEY und J. B. DICKEY Eastman, 1950).

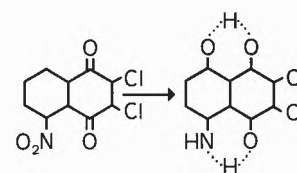
genügendes Ziehvermögen aufweist. Dieses Farbstoffgemisch ist unter dem Namen Artisilblau GFL in den Handel gekommen und weist auf Acetatkunstseide eine Lichtechtheit von 6–7 und auf Polyesterfasern eine solche von 5–6 auf. Auf der letzteren Faser, die 1946 noch nicht im Handel war, hat der Farbstoff trotz seiner schlechten Wollreserve besonderes Interesse als Selbstfarbe gefunden, da die herkömmlichen 1,4-Diaminoanthrachinone lichtunecht sind und nach rot verschießen und die neuen Anthrachinonfarbstoffe vom Typus des Eastman Fast Blue GLF trüber und schwieriger zu färben sind. Die neuen 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-dicarbonsäureimide vom Typus des Latyl Brilliant Blue BG sind zwar noch reiner im Farbton und noch lichtechter als Artisilblau GFL, sind aber sehr teuer und besitzen ein geringes Aufbauvermögen (Formel 17).

Es galt nun die Stellung der zwei Bromatome im Molekül aufzuklären: Das Dibromdiaminonaphtochinon läßt sich in Äthanol in Gegenwart von Natriumacetat nicht mit O-Phenylendiamin in der Siedehitze kondensieren. Beim Verkochen des Farbstoffs mit 5prozentiger Salzsäure wird ein sublimierbares Dibromnaphthazarin (Absorptionsmaxima in Äthanol 570, 528 und 491 $m\mu$) gebildet, welches nicht identisch ist mit dem bekannten 2,3-Dibromnaphthazarin. Aus diesen beiden Gründen ergibt sich, daß die beiden Bromatome verschiedenen Ringen des Naphtochinonimide angehören müssen. Da die Direktionskraft des Sauerstoffs im allgemeinen größer ist als jene des Stickstoffs, war zu vermuten, daß die Bromatome in *ortho*-Stellung zu den Oxy- bzw. Sauerstoffchinongruppen eintreten. Dafür spricht ferner die Tatsache, daß durch Erhitzen mit Kaliumsulfid das Brom nicht durch Sulfonsäuregruppen ersetzt wird, wie dies bei 1-Amino-2-bromanthrachinonverbindungen der Fall ist. Durch die Synthese des Farbstoffs auf einem völlig andern, aber eindeutigen Weg ließ sich diese Auffassung bestätigen²⁵. Wie F.M. ROWE³⁴ zeigte, erhält man beim Bromieren von 1,5-Dihydroxynaphtalin in Eisessig das bei 224° schmelzende 2,6-Dibrom-1,5-dihydroxynaphtalin. Daraus läßt sich durch Vereinigung mit überschüssigem Diazobenzol in stark alkalischem Medium 1,5-Bisphenylazo-3,7-dibrom-4,8-dihydroxynaphtalin herstellen. Den gleichen Disazofarbstoff erhält man durch milde Bromierung von 1,5-Bisphenylazo-4,8-dihydroxynaphtalin in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat. Der dibromierte Disazofarbstoff läßt sich in wässriger Dispersion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung zum farblosen 1,5-Diamino-4,8-dihydroxy-3,7-dibromnaphthalin reduzieren, welches durch Reoxydation in das mit Artisilblau GFL identische Dibromdiaminonaphtochinon übergeht. Führt man die Bromierung von 1,5-Bisphenylazo-4,8-dioxynaphtalin in 94-prozentiger Schwefelsäure bei 80° durch, so wechselt die grüne Lösung ihre Farbe nach Gelb, und man erhält

³⁴ J. Chem. Soc. 1942, 236. Siehe auch A.S. WHEELER, J. Amer. Chem. Soc. 52 (1930) 4872.

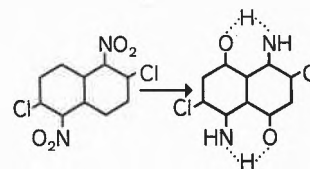
nach dem Ausladen auf Eiswasser in einem Arbeitsgang 3,7-Dibrom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon mit den Absorptionsmaxima in Äthanol bei 631 und 579 $m\mu$ neben bromierter Sulfanilsäure.

Die Halogenatome stabilisieren das Aminonaphtochinonmolekül bis zu einem gewissen Grade. So ist es möglich, durch milde Hydrolyse in 85prozentiger Schwefelsäure bei 80°C aus 3,7-Dibrom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon das violette, in Schwefelsäure karminrot lösliche 3,7-Dibrom-5-amino-1-hydroxy-4,8-naphtochinon herzustellen³⁵, während die entsprechende unhalogenierte Monoaminoverbindung bis jetzt nicht gefaßt werden konnte. Auch dieser Farbstoff eignet sich sehr gut zum Färben von Acetatkunstseide (Lichtechtheit 6–7) und von Polyesterfasern (Lichtechtheit 5–6). Zum gleichen Farbstoff führt ein konstitutionsbeweisender Weg²⁵, ausgehend vom 1,5-Dihydroxynaphtalin über das 2,6-Dibrom-1,5-dihydroxynaphtalin und das 3,7-Dibrom-5-nitro-8-hydroxy-1,4-naphtochinon. Neuerdings wurde das sich färberisch ähnlich verhaltende ebenfalls violette 2,3-Dichlor-5-amino-1-hydroxy-4,8-naphtochinon (Formel 18)³⁶ durch Umsetzung von 2,3-Dichlor-5-nitro-1,4-



F 176°
Sandoz, 1953
violett
Formel 18

naphthochinon mit Schwefelsesquioxid erhalten. Andererseits zieht das aus 2,6-Dichlornaphtalin über das 2,6-Dichlor-1,5-dinitronaphtalin mit Schwefelsesquioxid herstellbare 2,6-Dichlor-1,5-diamino-4,8-naphtochinon (Formel 19) nur ungenügend auf Acetatkunstseide und auf Polyesterfasern auf und ist interessanterweise auch nicht rauchgasechter als das 3,7-Dichlorisomere.



F 253°
Sandoz, 1951
 λ_{\max} 624,
575 $m\mu$
Formel 19

Neuerdings ist es M. FR. SARTORI³⁷ gelungen, aus 2,3-Dimethyl-1,4-naphtochinon über das 2,3-Dimethyl-5-nitro-1,4-naphtochinon und das 2,3-Dimethyl-5-amino-1,4-naphtochinon den orangen Polyesterfarbstoff 2,3-2,3-Dimethyl-5-amino-6,8-dibrom-1,4-naphtochinonher-

³⁵ USP 2538005 (V. KARTASCHOFF, Sandoz, 1947).

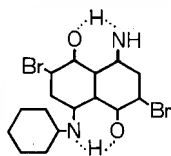
³⁶ DRP 962629 = USP 2764600 (E. MERIAN, Sandoz, 1953).

³⁷ USP 2687939 (M. FR. SARTORI, Du Pont, 1952).

zustellen, welcher mit *p*-Toluolsulfamid in den blauen Acetatseidenfarbstoff 2,3-Dimethyl-6-brom-5,8-diamino-1,4-naphtochinon oder mit Borsäure in 20prozentigem Oleum in den violetten Acetatseidenfarbstoff 2,3-Dimethyl-6-brom-5-amino-8-hydroxy-1,4-naphtochinon überführbar ist. In entsprechender Weise gelangte der gleiche Erfinder³⁸, ausgehend vom 2,3-Dichlor-5-nitro-1,4-naphtochinon durch Bromieren zum roten Polyesterfarbstoff 3-Chlor-2,6,8-tribrom-5-amino-1,4-naphtochinon.

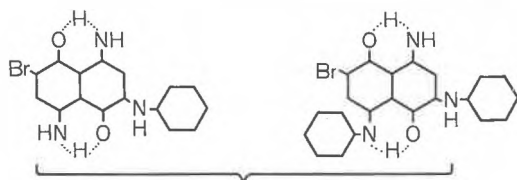
5. Kondensationsprodukte aus halogenierten Naphtazarinzwischenprodukten

Es war naheliegend, kernhalogenierte Naphtazarinzwischenprodukte für zahlreiche Kondensationsreaktionen heranzuziehen. So läßt sich 3,7-Dibrom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon mit Aminen zu neuen Farbstoffen umsetzen³⁹. Auch in dieser Reihe sind α -Kondensationsprodukte bezüglich Lichtechtheit wertvoller als entsprechende β -Kondensationsprodukte. Setzt man das genannte Dibromdiaminonaphtochinon bei 90°C in Eisessig mit Anilin um, so erhält man mehrheitlich das in Schwefelsäure gelb lösliche 3,7-Dibrom-1-amino-5-anilido-4,8-naphtochinon (Formel 20), welches ein ungenügendes Aufziehvermögen zu Acetatkunstseide aufweist.



Formel 20. Blau (Sandoz, 1946)

Die erhaltenen Farbtöne sind aber nuancenrein und lichtecht. Kondensiert man andererseits in einem Überschuß von Anilin bei 60°C, so entsteht ein marineblaues Reaktionsgemisch, welches Ausgangsprodukt, 3-Anilido-7-brom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon und 1-Amino-3,5-dianilido-7-brom-4,8-naphtochinon (Formel 21) enthält und sich rotviolett in konzentrierter Schwefelsäure löst.



Formel 21. Marineblaue Mischung (Sandoz, 1946)

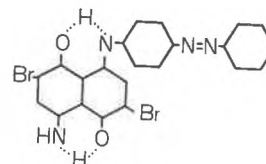
Die Lichtechtheit eines solchen Marineblaus beträgt 4–5 auf Acetatkunstseide. Auf Polyesterfasern ist das Ziehvermögen ungenügend. Ein Acetatkunstseide marineblau färbendes Präparat wird auch erhalten, wenn man 173 Teile 3,7-Dibrom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon, 50 Teile Natriumbicarbonat, 48 Teile Anilin und 360 Teile eines

³⁸ USP 2687940 (M. FR. SARTORI, Du Pont, 1952).

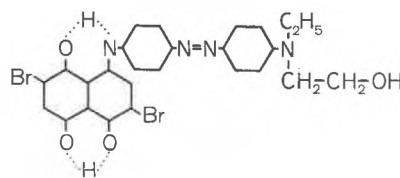
³⁹ DRP 838292 = USP 2553046 (V. KARTASCHOFF, Sandoz, 1946).

Dispergiermittels während 48 Stunden bei 60° trocken vermahlt.

In entsprechender Weise lassen sich halogenierte Naphtazarinzwischenprodukte in Eisessig mit Aminozoverbindungen kondensieren, wobei grüne, olivgrüne, braune und graue Dispersionsfarben³⁰ (Formel 22) für Acetatkunstseide mit Lichtechtheiten zwischen 5 und 4 entstehen.



grün (Sandoz, 1949)



rotbraun (Sandoz, 1949)

Formel 22

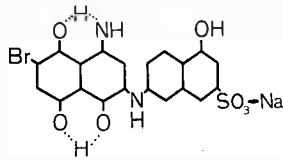
Halogenierte Naphtochinonimine lassen sich auch unter Substitution eines Halogenatoms mit Phenolen kondensieren³⁹. Das violette 3-Phenoxy-7-brom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb, zieht schlecht auf Acetatkunstseide und besitzt eine Lichtechtheit von 3. Die Kondensationen mit Alkoholen, wie Glycerin und Aminobutanol, führen zu erikaroten Farbstoffen, die auf Acetatkunstseide nicht mehr aufziehen, weil ihre Wasserlöslichkeit bereits zu groß ist.

Durch Umsetzung von 6,8-Dibrom-5-amino-2,3-dimethyl-1,4-naphtochinon mit Arylaminen gelangte M. FR. SARTORI³⁷ ebenfalls zu blauen Dispersionsfarbstoffen für Acetatkunstseide und Polyesterfasern, während der Farbstoff aus 5-Amino-6-brom-8-anilido-2,3-dimethyl-1,4-naphtochinon, Benzaldehyd und Ammoniak⁴⁰ Acetatkunstseide und Polyesterfasern in echten roten Tönen färbt. Wird die letztere Verbindung sulfiert, so erhält man saure Woll- und Nylonfarbstoffe mit gegenüber Anthrapyrimidinen verbesserter Affinität, Brillanz und Lichtechtheit. Halogenierte Aminonaphtochinone lassen sich auch in wässrig-alkoholischem Medium in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, wie z. B. Natriumacetat mit wasserlöslichen aromatischen Aminen kondensieren⁴¹. Setzt man z. B. 3,7-Dibrom-1,5-diamino-4,8-naphtochinon mit J-Säure um, so wird ein Bromatom durch den J-Säurerest ersetzt unter gleichzeitiger Hydrolyse einer Aminogruppe, die im Reaktionsgemisch in Form von Ammoniumacetat nachgewiesen werden kann. Die erhaltenen Kondensationsprodukte lösen sich in

⁴⁰ USP 2680114 (M. FR. SARTORI, Du Pont, 1953).

⁴¹ Franz. P. 969178 = USP 2553047 (V. KARTASCHOFF, Sandoz, 1947).

Wasser mit roter, violetter bis blauer Farbe und färben animalische Fasern in violetten, blauen bis grauen Tönen an (Formel 23). Die erzielten Färbungen können nachchromiert oder nachgekupfert werden. Einige Farb-



Formel 23. Blaugrau (Sandoz, 1947)

stoffe eignen sich auch zum Färben nach dem sogenannten Metachromverfahren. Die erhaltenen Färbungen besitzen im allgemeinen gute Naßechtheiten und zeichnen sich besonders durch eine gute Carbonisierbarkeit aus.

6. Einige Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe

Es ist bekannt⁴², daß 1,4-Diaminoanthrachinone im allgemeinen ein charakteristisches Doppelmaximum im Rotgebiet aufweisen, während 1,5-Diaminoanthrachinone diese Eigenschaft nicht besitzen. Diese Aufspal-

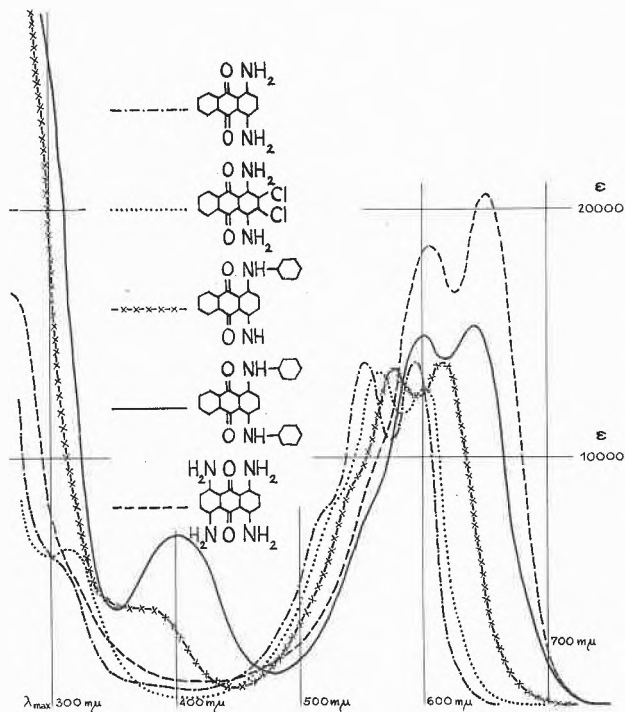


Abb. 4. 1,4-Diaminoanthrachinone (Spektren in Dimethylformamid)

tung der sogenannten X-Bande in zwei gleich starke Maxima wurde von J. J. MORAN und H. J. STONEHILL⁴³ theoretisch zu deuten versucht. Chinizarin zeigt diese Aufspaltung nicht (sie ist höchstens angedeutet), weil

⁴² C. F. H. ALLEN, C. V. WILSON und G. F. FRAME, *J. Org. Chem.* 7 (1942) 169 ff. R. H. PETERS und H. H. SUMNER, *J. Chem. Soc.* 1953, 2101. G. S. EGERTON und A. G. ROACH, *J. Soc. Dyers & Colourists* 74 (1958) 401 ff.

⁴³ J. J. MORAN und H. I. STONEHILL, *J. Chem. Soc.* 1957, 765 ff.

das Sauerstoffatom weniger leicht Elektronen abgibt als das Stickstoffatom. Hingegen ist im 1-Hydroxy-4-amino-anthrachinon schon eine deutliche Aufspaltung

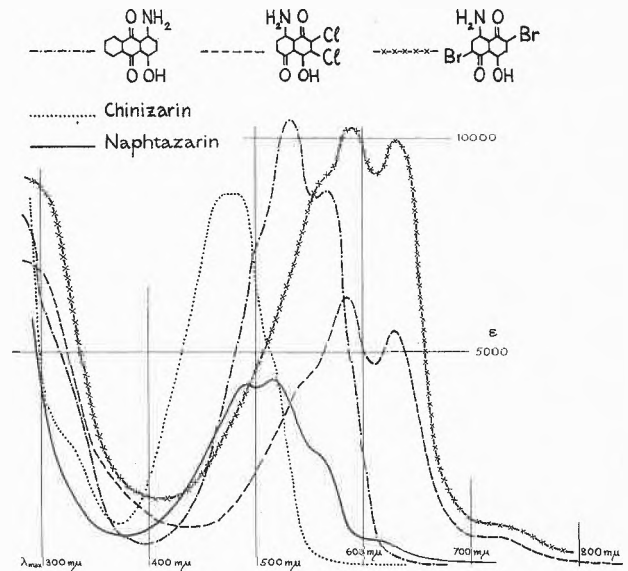


Abb. 5. Hydroxychinone (Spektren in Dimethylformamid)

in zwei ungleiche Maxima feststellbar. Im Falle des Naphtazarins ist die Aufspaltung etwas ausgeprägter als beim Chinizarin, wobei die geringe molare Extinktion des Naphtazarins bemerkenswert ist. 3,7-Dibrom-5-amino-1-hydroxy-4,8-naphtochinon³⁵ und 2,3-Dichlor-5-amino-1-hydroxy-4,8-naphtochinon³⁶ zeigen, wie das vergleichbare 1-Hydroxy-4-aminoanthrachinon, eine deutliche Aufspaltung. Überraschenderweise besitzt die 2,6-Dibromverbindung eine höhere Extinktion als die 2,3-Dichlorverbindung.

Das Naphtazarinzwischenprodukt zeigt ebenfalls eine deutliche Aufspaltung der X-Bande, wobei allerdings das langwelligere Maximum stärker ausgeprägt ist. Ver-

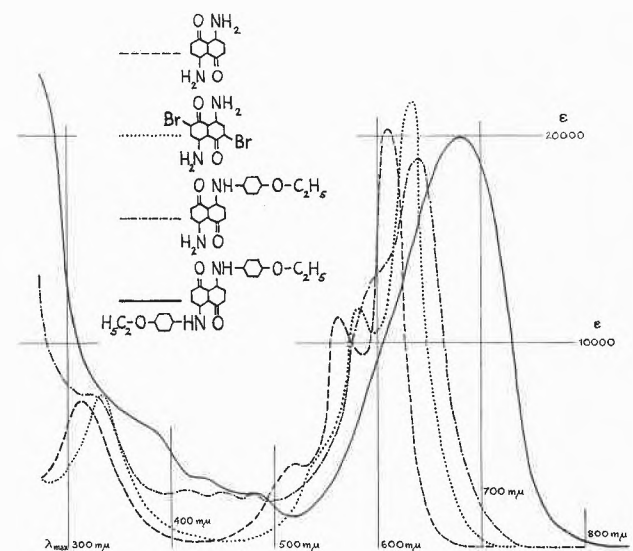
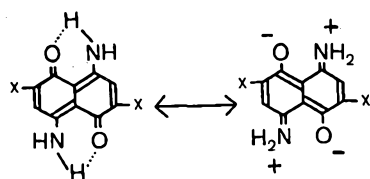


Abb. 6. Amino-1,5-naphtochinone (Spektren in Dimethylformamid)

gleichen wir das unhalogenierte Naphtazarinzwischenprodukt und das dibromierte Artisilblau GFL³², so erleichtern die Bromatome durch ihren induktiven Effekt die Elektronenverschiebung (s. Formel 24), und es ist zu erwarten, daß das halogenierte Naphtazarinzwischen-



x=H, Br

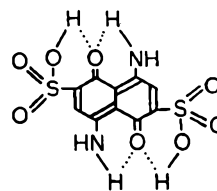
Formel 24

produkt etwas stärker polarisiert ist. Tatsächlich ist der Abstand der beiden Maxima in Äthanol 5 $m\mu$ größer. Noch stärker polarisiert ist das bereits erwähnte 3,7-Dibrom-5-amino-1-hydroxy-4,8-naphtochinon. Das kurzwelligere Maximum ist bei dieser Verbindung sogar stärker als das langwelligere, weshalb der Farbstoff in Lösung oder auf Acetatreyon und auf Polyesterfasern gefärbt im Gegensatz zum Artisilblau GFL violett erscheint, trotzdem das eine Maximum nicht und das andere Maximum um 4 $m\mu$ nach längeren Wellen verschoben ist. Bemerkenswerterweise sind die molaren Extinktionen der Diamino-1,5-naphtochinone höher als jene der vergleichbaren Anthrachinonfarbstoffe.

Wird das Naphtazarinzwischenprodukt monoaryliert, so geht das Doppelmaximum in eine nur noch schwach angedeutete Aufspaltung über, und im Falle der Diarylierung verschwindet das kurzwellige Maximum vollständig, weil die erwähnte Elektronenverschiebung nicht mehr möglich ist. Dies scheint einen neuen Hinweis für die 1,5-Naphtochinonstruktur dieser Verbindungen darzustellen. Dazu ist allerdings zu sagen, daß im Falle der 1,4-Diamonanthrachinone fast die gleichen sterischen Verhältnisse vorliegen und die Aufspaltung der X-Bande trotzdem durch Arylierung nicht verlorenght. Daß es sich um einen sterischen und nicht um einen mesomeren Effekt handelt, geht daraus hervor, daß 4-Amino-8-hexahydroanilido-1,5-naphtochinon bereits keine Aufspaltung der X-Bande mehr zeigt. Die Tatsache, daß auch die Naphtazarinzwischenproduktdisulfonsäure⁴⁴ keine Aufspaltung der X-Bande zeigt, deutet darauf hin, daß diese Verbindung der Grenzformel (25) nahekommt,

⁴⁴ DRP 117359 (Hoechst, 1899). DRP 126198 (Bayer, 1900).

in welcher ebenfalls eine gewisse Stabilisierung der 1,5-Naphtochinonstruktur eingetreten ist. Ein weiterer Be-



Formel 25

weis für diese zusätzlichen intramolekularen Wasserstoffbrücken stellt der Farbstoff 1,5-Diamino-3,7-dimethylsulfonyl-4,8-naphtochinon dar, welcher wieder eine deutliche Aufspaltung der X-Bande in zwei Maxima bei 600 $m\mu$ und bei 655 $m\mu$ in Dimethylformamid aufweist.

7. Ausblick

Die den Anthrachinonfarben nahestehenden Aminonaphtochinonfarbstoffe haben in den letzten sechzig Jahren Anwendung als Beizen-, Säure- und Dispersionsfarbstoffe gefunden. Trotz dem niedrigeren Preis gegenüber den Anthrachinonfarbstoffen konnten sich jedoch auf die Dauer nur einige Dispersionsfarbstoffe durchsetzen. Der Grund ist vermutlich darin zu suchen, daß das Naphtochinonssystem vor allem in wässrigem Medium weniger stabil ist als das Anthrachinonssystem. Deshalb konnten z. B. bis jetzt keine Walfarbstoffe in der Aminonaphtochinonreihe gefunden werden. Sind naphtochinoide Dispersionsfarbstoffe hingegen in hydrophoben Fasern gelöst, so sind sie weitgehend von hydrolytischen Einflüssen geschützt und auch weniger empfindlich gegen Rauchgase als die Aminoanthrachinone, in welchen das Gleichgewicht zugunsten der Chinongruppe und der freien Aminogruppe verschoben ist. Aus diesem Grunde hat insbesondere das 1946 gefundene Artisilblau GFL in der Acetatseiden- und Polyesterfaserfärberei einen wichtigen Platz eingenommen. Es ist zu hoffen, daß die Forschung auf diesem interessanten Arbeitsgebiet damit nicht abgeschlossen ist und daß noch weitere schöne Resultate erzielt werden.

Herrn Dr. O. SENN möchte ich für seine Unterstützung bei der Bearbeitung dieses Arbeitsgebiets, den Herren Dr. U. GUGERLI und Dr. M. KOHLER für die Aufnahme der wiedergegebenen Spektren recht herzlich danken. Ganz besonders aber widme ich diese Übersicht dem Andenken von Herrn Dr. VALENTIN KARTASCHOFF.

Physiko-chemische Grundlagen und apparative Neuentwicklungen in der quantitativen Ultramikroanalyse*

Von MANUEL C. SANZ

Zentrallaboratorium des Kantonsspitals, Genf

(Direktor: Dr. M. C. SANZ)

I. Einleitung

Seit dem Bestehen der Biochemie ist man bestrebt, immer feinere Methoden zu entwickeln, mit dem Zweck, immer kleinere Substanzmengen möglichst genau erfassen zu können. Bei einer Übersicht dieser Entwicklung fällt auf, daß die gravimetrischen Bestimmungsverfahren vollständig verschwunden sind. Ultramikrowaagen, welche Mikrogramme und Bruchteile davon zu wägen gestatten, existieren zwar, doch ist die Wägung relativ sehr schwierig. Die Einwaagen (Probeentnahme von Geweben, Knochen und dergleichen) erfolgen im Milligramm-Maßstabe, und meistens genügt eine Halbmikrowaage auf $1/100$ mg. Mikrogrammproben werden praktisch nie gewogen, so daß ich nicht darauf einzugehen habe. Kolorimetrische, potentiometrische, amperometrische und viele andere physikalisch-chemische Verfahren, oft kombiniert mit Titrimetrie, haben breiteste Verwendung gefunden. Es ist interessant festzustellen, daß die Titrimetrie beim technischen Personal wie auch bei vielen Chemikern seit einigen Jahren in der Praxis leider immer weniger Anklang findet und wo immer möglich durch kolorimetrische Methoden ersetzt wird. Bei sogenannten Collaborative-Tests, d. h. Versuchen in großem Maßstab, bei welchen die gleiche Lösung an eine große Anzahl von Laboratorien zur Analyse versandt wurde, ist festgestellt worden, daß die titrimetrischen Methoden eine bessere Übereinstimmung zeigen als die kolorimetrischen oder spektrophotometrischen. Dies ist aus verschiedenen Gründen verständlich. Bei kolorimetrischen Analysen müssen mindestens drei Größen genau bestimmt werden: Die Probeentnahme, das Endvolumen nach der Farbentwicklung und die Extinktionsmessung, während bei der Titration im günstigsten Falle nur zwei Messungen genau ausgeführt werden: Das Einpipettieren der Probe und die Ermittlung des Titrationsvolumens. Dazu kommt die Tatsache, daß bei titrimetrischen Verfahren genau bekannte stöchiometrische Verhältnisse vorliegen, währenddem bei Farbentwicklungen oft – chemisch meist schlecht definierte – Gleichgewichtsreaktionen benützt werden, welche in den allermeisten Fällen von der Temperatur und vom pH stark abhängig sind.

Bei den titrimetrischen Verfahren ist die Tendenz vorhanden, die Endpunktsanzeige möglichst objektiv zu gestalten, sei es durch Verwendung einer Photozelle mit Anzeigeinstrument für Farbumschläge, sei es durch

potentiometrische, polarographische oder amperometrische Anzeige des Äquivalenzpunktes.

Die Entwicklung von Makro zu Halbmikro und Mikro ist relativ flüssig. Die dabei verwendeten Geräte bleiben sich im Prinzip gleich, werden nur immer schrittweise kleiner. Doch hat die klassische Laboratoriumsausstattung mit gläsernen Pipetten, Büretten, Erlenmeyer und Bechergläsern seine Grenze erreicht und das Arbeiten mit bedeutend kleineren Mengen wird außerordentlich schwierig, wenn nicht völlig unmöglich, mit Instrumenten, die von der klassischen Form abgeleitet sind. Es sind die neuen Kunststoffe, wie Polyäthylen und seine chemisch außerordentlich inerten Derivate, wie Teflon und Kel-F, die die Konstruktion einer neuen Ausrüstung ermöglichten. Es ist selbstverständlich, daß man das Kunststoffmaterial den Anforderungen anpaßt, und wir verwenden nicht nur Polyäthylen und seine Abkömmlinge, sondern auch Polyacryle, Polystyrol, Polyamide und andere hochpolymere Kunststoffe. Verschiedene dieser Kunststoffe weisen wohl chemisch eine genügende Resistenz auf, doch ihr großer Nachteil ist, daß sie einen relativ hohen Ausdehnungskoeffizienten besitzen und daher auf den ersten Blick für genaues Arbeiten nicht in Frage kommen. Die Prinzipien der Analyseverfahren müssen daher dem neuen Material angepaßt werden.

Der Ausdruck «Ultramikroanalyse» will einzig besagen, daß noch kleinere Mengen zur Analyse gelangen als bei den klassischen Mikromethoden. Will man diesen Ausdruck definieren, d. h. ihm eine Größenordnung zuschreiben, so stehen prinzipiell zwei Wege offen: nämlich die Festlegung der zur Bestimmung gelangenden Substanzmengen in ihrer Größenordnung oder die Umschreibung der zur Analyse gelangenden Volumina. Der erste Weg scheint der logischere, doch hat er gegenüber dem zweiten sehr große Nachteile. Da, wie wir gesehen haben, das Arbeiten im Ultramikromaßstab hauptsächlich eine Angelegenheit der Ausrüstung ist und da das Pipettieren in fast 100% der Fälle die erste Operation darstellt, ist es meines Erachtens vernünftig, die zur Analyse gelangenden Volumina festzulegen. Diese betragen größenordnungsmäßig $1/100$ ml oder 10 Mikroliter (μ l).

Als Ultramikromethoden bezeichnen wir also Methoden, die mit 1 bis 50 μ l Ausgangslösung auskommen. Die Menge der effektiv zu bestimmenden Komponenten ist dabei außerordentlich variabel.

2 Beispiele: Das Jod kommt normalerweise im Serum in einer Konzentration von 4 μ g je 100 ml vor. Wenn wir also Jod in 50 μ l bestimmen, so kommt eine Menge von 0,002 μ g zur An-

* Vortrag anlässlich der Winterversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 31. Januar 1959 in Freiburg.

alyse, welche quantitativ erfaßt werden muß. Andererseits enthält Serum etwa 7 g Protein je 100 ml oder 0,35 mg Protein in 5 μ l, was gewichtsmäßig 175 000mal mehr ist als das Jod, und dies in 10mal weniger Ausgangsvolumen.

Daß bei vielen Operationen im Ultramikromaßstab ein Instrumentarium aus Glas möglichst zu vermeiden ist, wird ohne weiteres klar, wenn wir die physikalischen und physiko-chemischen Grundlagen des Arbeitens mit so kleinen Flüssigkeitsmengen betrachten.

2. Physikalische und physiko-chemische Grundlagen

2.1. Relative Vergrößerung der Oberfläche

Der einzige eigentliche Unterschied beim Übergang auf kleine Flüssigkeitsmengen besteht darin, daß die Oberfläche relativ zum Volumen sehr stark vergrößert ist.

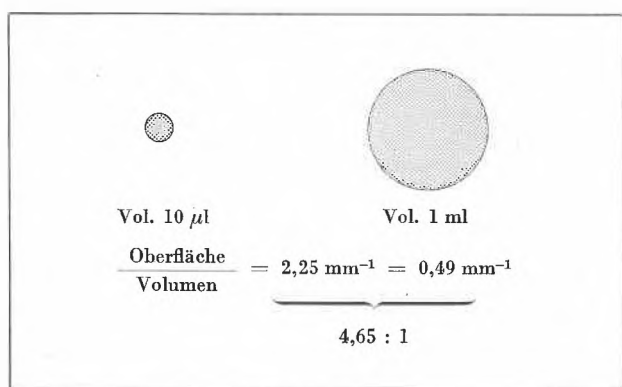


Abb. 1

Schon bei der Kugel, die die relativ kleinste Oberfläche zum Volumen besitzt, stellen wir fest, daß der Quotient Oberfläche zu Volumen bei 1 ml Inhalt 0,49 mm^{-1} beträgt, während er bei einem Kügelchen von

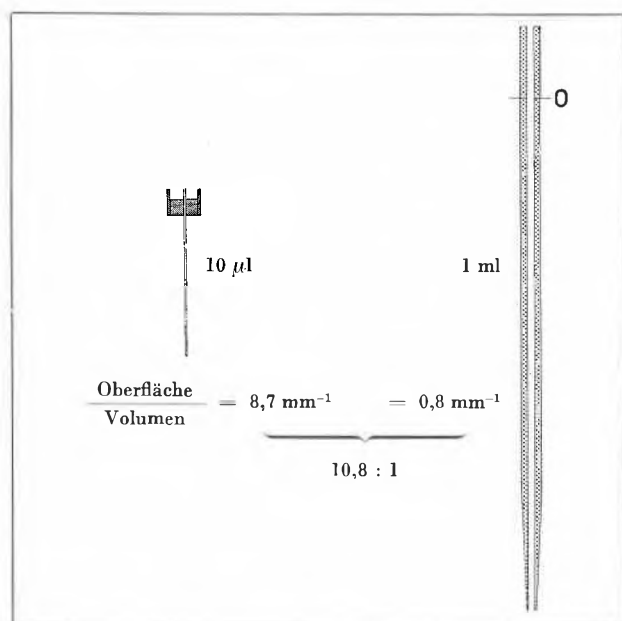


Abb. 2

10 μ l Volumen 2,25 mm^{-1} wird. Diese Verhältniszahl ist also bei der kleineren Kugel 4,65mal größer als bei der größeren.

Bei Pipetten hingegen wird diese Verhältniszahl viel größer. Eine normale Stangenpipette vom 1 ml Inhalt und 20 cm Länge hat ein Verhältnis von Oberfläche zu Volumen von 0,8 mm^{-1} , während bei einer Kapillarpipette von etwa 60 mm Länge und 10 μ l Volumen das Verhältnis Oberfläche zu Volumen 8,7 mm^{-1} , also etwa elfmal größer als bei der 1-ml-Pipette, wird.

Diese außerordentliche Vergrößerung der Oberfläche relativ zum Volumen bewirkt selbstverständlich eine enorme Verstärkung aller Oberflächeneffekte.

Im folgenden sollen die wichtigsten spezifischen Probleme, die beim Arbeiten im Ultramikromaßstab auftreten, behandelt werden. Sie hängen alle mehr oder weniger mit der erwähnten relativen Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche zusammen.

2.2 Denaturierung von Eiweißen an Oberflächen

Wir haben grundsätzlich drei verschiedene Oberflächen zu betrachten. Nämlich: Flüssigkeit gegen die Atmosphäre, gegen benetzbare und unbenetzbare Oberflächen, wobei zwischen den zwei letzteren viele Übergänge möglich sind. Soweit unsere Versuche reichen, verhält sich in bezug auf Eiweißdenaturierung eine Oberfläche gegen Luft gleich wie eine solche gegenüber einer völlig unbenetzbaren Oberfläche. An solchen Oberflächen findet eine relativ geringe, aber trotzdem noch meßbare Eiweißdenaturierung statt. Sie ist aber deutlich schwächer als gegen benetzbare Oberflächen.

Beim Arbeiten mit feinsten Kapillarelektroden zur Messung des Blut-pH sind wir zuerst auf dieses Eiweißdenaturierungsphänomen gestoßen. Nach einigen Messungen erfolgte die Einstellung des pH immer langsamer und wurde zuletzt unmöglich. Alle Reinigungsversuche mit den üblichen Reinigungsmitteln führten nicht zum Ziel. Sogar mit konzentrierter Harnstofflösung, die ein sehr gutes Auflösungsvermögen für Eiweiß haben soll, konnten wir unsere Elektrode nicht vollständig regenerieren.

In Jahre 1954 benutzten wir zum erstenmal Verdauungsfermente zur Entfernung von Eiweißfilmen an Oberflächen. Schon nach der ersten Inkubation von wenigen Minuten mit Pepsin in salzsaure Lösung wies die Kapillarelektrode ihre ursprüngliche Einstellungsgeschwindigkeit und Meßgenauigkeit wieder auf. Seither ist es ein Standardverfahren geworden, sämtliche Kapillaren, die mit einer Eiweißlösung in Berührung waren, mit Pepsin oder Papain zu reinigen.

Damit war der Beweis erbracht, daß sich native Eiweiße in einer ziemlich festhaftenden Schicht an der Innenwand von Glaskapillaren niederschlagen. Über die von uns entwickelte Kapillarelektrode für genaueste pH-Messungen wird im dritten Teil, bei der Beschreibung der Apparaturen, berichtet.

Eine weitere Beobachtung betreffend Eiweißdenaturierung war folgende: Harnsäure läßt sich durch Einwirkung von Urikase spezifisch bestimmen, indem man die Abnahme des Harnsäureabsorptionsmaximums bei 298 $m\mu$ in einem geeigneten Puffersystem in Gegenwart von Urikase verfolgt.

Diese Harnsäurebestimmung läßt sich im Makromaßstab leicht durchführen. Im Ultramikromaßstab hingegen traten infolge Eiweißdenaturierung an den Oberflächen Trübungen auf. Diese Trübung ist viel stärker, wenn benetzbare optische Küvetten verwendet werden als nach Behandlung derselben mit Silikon. Dieses denaturierte Eiweiß setzt sich nicht an den Glaswänden ab, sondern bildet eine leichte Trübung der ganzen Lösung. Nicht native Eiweiße denaturieren offenbar unter Flockenbildung, ohne sich als Film an der Oberfläche zu deponieren. Auch Pepsin- und Papainlösungen denaturieren unter Flockenbildung und lassen sich leicht auswaschen.

Es ist sehr schwierig, den Unterschied im Eiweißdenaturierungsvermögen von benetzbaren und unbenetzbaren Oberflächen quantitativ festzustellen, weil der Einfluß von Luft vermieden werden muß. Zu diesem Zweck haben wir in feinen, langen Kapillaren aus Glas und Polyäthylen radioaktiv markiertes Eiweiß inkubiert. Die Eiweißlösung wurde ausgestoßen und die Kapillaren nachgewaschen, anschließend wurde die Radioaktivität der Kapillaren gemessen. Diese Untersuchungen werden dadurch erschwert, daß an den Wänden unter Umständen Adsorption des überschüssig vorhandenen Radioisotops stattfindet, welche nichts mit der Eiweißdenaturierung zu tun hat. Die bisherigen Resultate zeigen uns aber, daß die Eiweißdenaturierung an Glasoberflächen ungefähr doppelt bis dreimal so groß ist als an unbenetzbaren Oberflächen.

2.3. Fermentinaktivierung

Die Geschwindigkeit der Inaktivierung von Fermenten an Oberflächen hängt wohl sehr stark von der Natur des Apofermentes ab. Um diese Versuche eindeutig zu gestalten, sollten wir Fermente mit einer möglichst labilen Eiweißkomponente untersuchen können. Die alkalische Phosphatase zeigt sehr deutlich stärkere Aktivitätsabnahme in Glasbehältern als bei der Inkubation in unbenetzbaren Gefäßen.

Tab. 1. Fermentinaktivierung an Oberflächen

| | Direkt | nach 2 Stunden in Polyäthylen | nach 2 Stunden in Glas |
|--------------------------------|----------|-------------------------------|------------------------|
| Alkalische Phosphatase Abnahme | 5,3 B.E. | 5,0 B.E. 0,3 B.E. | 4,1 B.E. 1,2 B.E. |

2.4. Immobilisierung an Oberflächen

An und unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche werden die Moleküle sehr stark festgehalten, was enorme Probleme an die Rührung beim Mischen und bei der Titration stellt. Volumina von 10 bis 100 μl sind sehr viel schwieriger zu homogenisieren als größere Flüssigkeitsmengen.

Wir titrieren normalerweise in 50 bis 100 μl und fügen ungefähr 2 bis 5 μl Titrationsflüssigkeit zu, welche wir auf $1/100 \mu\text{l}$ genau ablesen können. Diese Mengen sind weitaus kleiner als ein Tropfen, und daher muß selbstverständlich die Spitze der Bürette in die zu titrierende Lösung eintauchen. Bei Verwendung einer benetzenden Bürettenspitze (z.B. aus Glas), bildet sich beim Eintauchen in die Flüssigkeit augenblicklich ein Film an der Außenwand der Spitze, der so stark festgehalten wird, daß er auch beim stärksten Rühren der Titration

entgeht. Es ist also wichtig, daß die eintauchende Bürettenspitze außen unbenetzbar ist. Ob sie innen wasserabstoßend oder benetzbar ist, spielt keine Rolle.

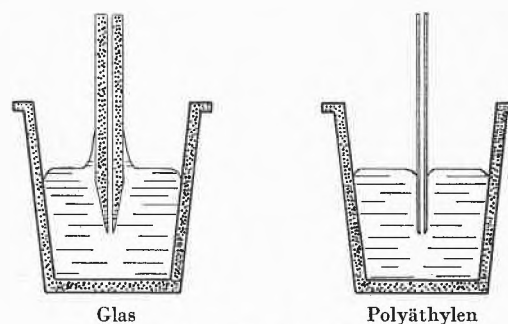


Abb. 3. Bürettenspitze

Die Titrationsgefäße müssen natürlich möglichst hydrophob sein, ebenso in die Flüssigkeit eintauchende Rührer, Elektroden usw.

Zum Mischen von kleinen Flüssigkeitsmengen haben wir eine ganze Reihe von Rührern entwickelt, die uns nicht befriedigten. Bei Verwendung eines Drehrührers muß dieser sehr klein und spiralförmig ausgebildet sein und mit mindestens 800 U/min rotieren. Ein solcher Rührer ist schwierig zu montieren und sehr zerbrechlich. Das Rühren mit einem rotierenden Magnetstab oder durch Rotation des Titrationsbecherrschens ist vollständig ungenügend wie auch das Durchperlen von Gasblasen.

Zum Ziel führten eigentlich nur Vibrationsrührer. Bei solchen kann man zwei Arten unterscheiden, nämlich Vibration des Reaktionsgefäßes (zum Mischen, bei Ausfällungen und Extraktionen) und Vibration der Lösung durch ein eintauchendes sinusoidal-schwingendes Stäbchen (hauptsächlich bei Titrationen verwendet).

Die Beschreibung der verwendeten Rührer erfolgt im Abschnitt 3.5.

2.5. Anreicherung an Oberflächen von oberflächenaktiven Substanzen

Dieses Problem hängt praktisch gesehen sehr eng mit demjenigen der Immobilisierung an Oberflächen zusammen. Für uns ist es wichtig, daß wir eine möglichst vollständige Homogenisierung durch die ganze Flüssigkeitsmenge hindurch erhalten. Die Substanzen, die sich hauptsächlich an der Oberfläche anreichern, sind Gallensäure, Gallenfarbstoffe und Steroidhormone, die ja nicht titrimetrisch bestimmt werden.

Aber bei der Ausführung von Farbreaktionen ist es wichtig, daß diese Substanzen im Moment der Reagenszugabe gut verteilt sind.

2.6. Volumenverminderung durch Verdampfen

Es ist erstaunlich, festzustellen, daß beim Arbeiten mit wasserabstoßenden Gefäßen die Verdampfung außerordentlich gering ist. Die Gewichtsabnahme bei 25°C von 20 μl Wasser auf einer unbenetzbaren Unterlage, in

einem Röhrchen aus Polyäthylen und aus Glas von je 2,5 mm Durchmesser ist aus der Abbildung 4 ersichtlich.

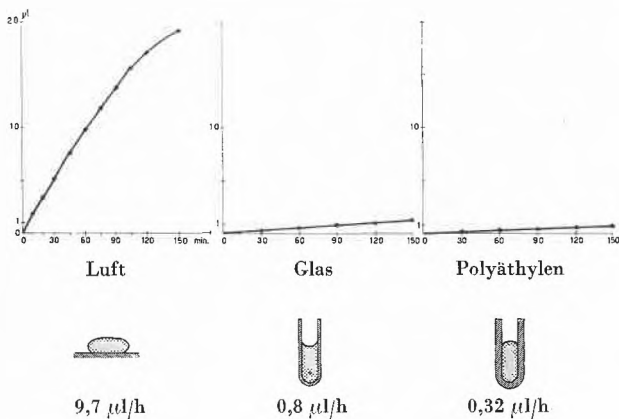


Abb. 4. Verdampfungsgeschwindigkeit von 20 µl H₂O bei 25 °C

Die durchschnittliche Volumenverminderung bei 25 °C je Minute beträgt an der Luft 0,17 µl, in Polyäthylen 0,004 µl, in Glas 0,012 µl. Die Volumenverminderung in Gefäßen ist unabhängig vom Totalvolumen, sie wird einzig vom Durchmesser des Gefäßes und von der Höhe der Gefäßwand über dem Flüssigkeitsspiegel bestimmt. Demnach können bei Zimmertemperatur Fehler infolge Verdampfung vernachlässigt werden, wenn die Röhrchen nicht länger als 30 Minuten offen stehen gelassen werden.

Beim Zentrifugieren ist die Verdampfung viel stärker. Im Ultramikromaßstab muß jedes längere Zentrifugieren offener Röhrchen vermieden werden. Wir benützen Zentrifugen mit sehr hohen Tourenzahlen, wobei nur eine halbe bis eine Minute lang zentrifugiert wird. Diese Mikrozentrifugen sind relativ billig und können in großer Zahl verwendet werden.

Bei der Inkubation der Proben in Wasserbädern bis zu 100 °C stellen sich die Verdampfungsprobleme in stark erhöhtem Maße. Die Röhrchen werden bei jeder Inkubation normalerweise mit Silikonstopfen verschlossen.

Abgesehen von reinen Oberflächenphänomenen, stellen sich weitere grundsätzliche Probleme beim Arbeiten im Ultramikromaßstab.

2.7. Reinheit der Geräte

Entgegengesetzt der üblichen Auffassung gehen unsere Erfahrungen dahin, daß an die Reinheit der Oberflächen nur wenig größere Ansprüche gestellt werden müssen als beim Arbeiten in Mikro- oder Makromaßstab.

Chromschwefelsäure kommt für Reinigungszwecke überhaupt nie zur Anwendung, da sie an Glaswänden sehr stark adsorbiert wird und besonders aus feinen Glaskapillaren außerordentlich schwierig auszuwaschen ist. Wir verwenden oberflächenaktive Putzmittel, wie Alconox oder Vel, in seltenen Fällen Salzsäure, und spülen mit heißem destilliertem Wasser nach. Wenn

irgendwie möglich, sollte jedes Trocknen an der Luft vermieden werden. Das Trocknen der Oberflächen geschieht am besten durch Abtupfen oder Reiben mit Cellulosepapier. Dies gilt sowohl für Glasgegenstände wie auch für Gefäße und Instrumente aus Plastik. Für Titrationsbecher genügt ein einmaliges Ausspülen derselben mit nachfolgendem Ausreiben mit Cellulosepapier, um eine völlig genügende Reinheit der Oberflächen zu erzielen. Sämtliche Oberflächen, die mit einer proteinhaltigen Lösung in Kontakt waren, sollten nach vorangehender Spülung während etwa zehn Minuten mit einer Pepsinlösung in Berührung gebracht werden.

Die optischen Flächen von Ultramikrovkvetten, durch welche ein sehr feiner Lichtstrahl geleitet wird, müssen möglichst rein sein. Die Anforderungen an die Reinheit von solchen Oberflächen sind viel größer als bei Makrovkvetten.

2.8. Verunreinigungen aus der Luft

Neben Staub, welcher verdünnte Oxydationsmittel reduzieren kann, wirken besonders Natrium, Kalium und Ammoniak schädlich. Diese Verunreinigungen wirken sich stärker aus als im Mikro- oder Makromaßstab und müssen sorgfältig vermieden werden. Keine Lüftung ist besser als eine Luftumwälzung, die nicht mit ganz hervorragenden Filtern ausgerüstet ist. In einem sogenannten klimatisierten Laboratorium wird hauptsächlich der Staub in ständiger Bewegung gehalten.

2.9. Filtration

Jede Filtration muß vermieden werden. Bei so kleinen Flüssigkeitsmengen sind die Verluste infolge Adsorption und durch die Verunreinigungen, die aus dem Filter herausgelöst werden, viel zu groß. Doch kann man die Filtration in jedem Fall vorteilhaft durch die Zentrifugation ersetzen. Eine Ausnahme bildet natürlich die Ultrafiltration unter erhöhtem Druck durch feste Membranen, die Kolloide und Eiweiße zurückzuhalten vermögen. Die Ultrafiltration läßt sich im Ultramikromaßstab sehr leicht durchführen.

3. Apparative Ausrüstung

3.1. Allgemeines

Die Ultramikroausrüstung wurde wohl für das klinisch-chemische Laboratorium entwickelt, eignet sich aber für alle analytischen Arbeiten. Um eine genügende Präzision bei der Abmessung der Volumina zu haben, müssen alle verwendeten Pipetten automatisch funktionieren, d.h. weitgehend unabhängig sein vom jeweiligen Experimentator. Verfügt man einmal über automatische Ultramikropipetten, so wird die Arbeit viel leichter, schneller und genauer als mit den bisherigen Methoden.

Da alle verwendeten Volumina 20- bis 100 mal kleiner sind (bei Titrationslösungen fast 1000 mal kleiner), werden die Methoden sehr viel billiger, und alle zur Anwen-

ding gelangenden Geräte sind viel kleiner als üblich. Die Raumbedürfnisse werden dadurch stark vermindert. Alle Arbeitsplätze sollten für sitzende Arbeit eingerichtet sein. Jede Methode wird am besten als kompakte Einheit mit allen dazugehörenden Instrumenten, Reagenzien usw. aufgebaut, so daß die betreffende Analyse jederzeit als Einzelanalyse oder in Serie ausgeführt werden kann.

Sorgfältige Bewegungsstudien führten uns zu der Entwicklung eines Standardarbeitsplatzes, der sich gegenwärtig im Studium befindet.

Die bisher von uns entwickelte Ausrüstung umfaßt neben den Pipetten eine Titrationseinheit mit Ultramikrobürette, Rührer und beweglichem Titrationstisch, eine neue einstufige Zentrifuge mit 14000 U/min, ein kleines Spektrophotometer mit stationärer Küvette für 0,2 ml Meßvolumen und automatischer Absaugvorrichtung, eine thermostabilisierte Glaselektrode für rasche Blut-pH-Messungen, Ultramikromeß- und -referenzelektroden, Zentrifugen-, Reagens- und Titrationsröhrchen aus Plastik, Vibrationsrührer, Wasserbäder, Diffusionseinheiten, ein Ultrafilter usw.*

Es ist wohl das erstmal in der Geschichte der analytischen Chemie, daß eine vollständige, neue Ausrüstung zur Ausführung einer Großzahl verschiedener Methoden und Operationen geschaffen wurde, bei der alle einzelnen Bestandteile aufeinander abgestimmt sind.

Die ganze Ausrüstung ist praktisch unzerbrechlich, und fast jede Reinigung wird dadurch vermieden, daß alle Pipetten vom Selbstreinigungstyp sind und daß die verwendeten Behälter, wie Titrationsbecher und Zentrifugen- und Reagensröhrchen, nach einmaliger Verwendung weggeworfen werden können, da die Preise für diese Gegenstände zwischen zwei und vier Rappen liegen.

3.2. Das Prinzip der Reproduzierbarkeit

Da ja ausnahmslos alle Analysenresultate in bezug auf eine Eichkurve oder eine Testlösung ausgedrückt werden, handelt es sich darum, die Reaktionsbedingungen in allen Fällen genau zu reproduzieren. Wird für die Erstellung der Eichkurve sowie zum Einpipettieren der Testlösung und der zu analysierenden Lösungen stets dieselbe Pipette verwendet, so braucht das genaue Volumen derselben überhaupt nicht bekannt zu sein, wichtig ist nur, daß diese Pipette ihr Volumen möglichst genau reproduziert. Dasselbe gilt für die optischen Küvetten bei kolorimetrischen und spektrophotometrischen Analysen. Eine stationäre optische Küvette hat den großen Vorteil der absoluten Reproduktion der Versuchsbedingungen. Auch hier braucht die optische Weglänge der stationären Küvette nicht bekannt zu sein, da ja die Eichkurven und die Testlösungen ebenfalls mit der gleichen Küvette gemessen werden. Bei Verwendung einer einzigen Pipette zum Einpipettieren, wie auch bei der optischen Küvette, muß aber die Be-

dingung erfüllt sein, daß von der vorhergehenden Lösung nur vernachlässigbare Mengen darin zurückbleiben. In diesem Falle kann man beide ohne Zwischenreinigung benützen.

Für Reagenslösungen haben wir das Problem der Wiederholung des Volumens so gelöst, daß auf jeder Reagensflasche die dazugehörige automatische Pipette aufmontiert ist. Ein Reagens kann also nicht anders als im vorgeschriebenen Volumen auspipettiert werden.

Für die Bürette gilt das Prinzip der Reproduzierbarkeit in leicht abgeänderter Form; es muß nämlich ein möglichst konstantes Verhältnis zwischen der Skalenablesung und dem ausgelieferten Volumen bestehen. Ob das Verhältnis genau bekannt ist oder nicht, spielt keine Rolle.

Das Prinzip der Reproduzierung der Versuchsbedingungen gilt nicht nur für die apparative Seite, sondern ebenso für die chemischen Versuchsbedingungen, d. h. daß alle möglichen Störsubstanzen, die in einer Analysenlösung vorhanden sein können, auch beim Aufstellen der Eichkurve und in der Testlösung anwesend sein sollten. Diese Bedingung ist nicht immer leicht zu verwirklichen.

In der klinischen Chemie, d. h. bei Serumanalysen, kann folgendermaßen vorgegangen werden.

A. Eichkurve: Herstellung einer wässrigen Verdünnungsreihe der reinen Komponente die 10mal konzentrierter ist als dem physio-pathologischen Meßbereich entspricht. Jede Lösung der Verdünnungsreihe wird im Verhältnis 1 + 9 mit Normalserum gemischt. Als Normalserum kann man eine Mischung von etwa 10 Normalseren oder das schweizerische Testserum verwenden. Als «Nullwert» dient 1 Teil Wasser + 9 Teile Normalserum. Nach erfolgter Analyse dieser Verdünnungsreihe wird der «Nullwert» von den übrigen Werten abgezogen und die Eichkurve von Null aus aufgestellt. Diese Eichkurve sollte alle paar Monate wiederholt werden.

B. Testlösung: Täglich aber und mit jeder Serie wird eine Testlösung mitlaufen gelassen. Als solche dient uns für sämtliche Komponenten des Serums das schweizerische Standardserum, das vom Zentrallaboratorium des Schweizerischen Roten Kreuzes in Bern hergestellt und vertrieben wird.

Prinzip des internen Standards: Bei Lösungen unbekannter Zusammensetzung und bei stark pathologisch veränderten Sera kann so vorgegangen werden, daß in einer ersten Analyse die Konzentration der zu bestimmenden Komponente ermittelt wird (*A*). Anschließend wird die gleiche Lösung zu 9 Teilen mit 1 Teil einer etwa zehnmals konzentrierteren Lösung der betreffenden Komponente, von genau bekannter Konzentration *C*, gemischt und analysiert. Das Resultat sei die Konzentration *B* (mindestens in Doppel- oder mehrfach wiederholten Analysen). Der effektive Gehalt wird $= \frac{0,1 C}{B - 0,9 A} \cdot A$

Das Prinzip der Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen wird so konsequent wie möglich angewandt. Dazu verwenden wir immer dieselbe Probepipette je Analyse (z. B. gibt es eine Chlorpipette, eine Harnstoffpipette, eine Phosphatpipette, eine Zuckerpipette usw.); auf jede Reagensflasche ist eine automatische Reagenspipette montiert; wir verwenden stationäre optische Küvetten, Wasserbäder im Prinzip immer auf Siedetemperatur, und wir reproduzieren auch wenn irgend

* Die Großzahl der erwähnten Apparate wird demnächst von der Firma Beckman, Spinco Division, Palo Alto, Kalifornien, in den Handel gebracht.

möglich die chemischen Bedingungen der Analyse (Gegenwart von Eiweiß und anderen eventuellen Störfaktoren).

3.3. Pipetten

Nur automatisch funktionierende Pipetten können den Anforderungen an rasches, leichtes und präzises Arbeiten genügen. Die von uns entwickelten Pipetten sind aus wasserabstoßendem, unzerbrechlichem Material hergestellt (Polyäthylen oder Kel-F) und sind als Überlaufpipetten konstruiert. Die Präzision, mit welcher solche Pipetten ein bestimmtes Volumen reproduzieren, hängt davon ab, mit welcher Präzision sich die Flüssigkeitsmeniski an beiden Enden der Kapillare einstellen. Diese Meniski stellen sich an wasserabstoßendem Material viel genauer ein als an benetzenden Oberflächen. Die Entleerung der Pipetten muß langsam erfolgen. Eventuell darin zurückbleibende Tröpfchen sind auf Oberflächenfehler des Materials zurückzuführen. Sie reproduzieren sich aber in erstaunlichem Maße immer an derselben Stelle. Das Volumen dieser Tröpfchen stellt nur einen kleinen Bruchteil des in einer Glaskapillare verbleibenden, unsichtbaren Flüssigkeitsfilmes, der nie vollständig reproduziert werden kann, dar. Die mit diesen Pipetten titrierbaren Volumina erstrecken sich von etwa 0,5 μl bis etwa 250 μl .

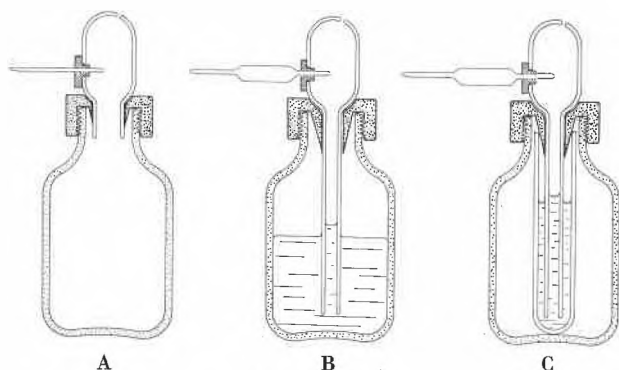


Abb. 5. Pipetten

3.3.1. Probepipette (siehe Abbildung 5 A)

Nach Zusammendrücken der Polyäthylenflasche wird die Öffnung oben in der Glasglocke mit dem Finger verschlossen und die Lösung durch die Kapillare aufgesaugt, bis sie als kleiner Tropfen beim oberen Ende der Kapillare austritt und überfließt. In diesem Augenblick wird die Öffnung freigegeben und der Druck auf die Flasche aufgehoben. Zum Auspipettieren der Flüssigkeit wird zuerst die obere Öffnung mit dem Zeigefinger verschlossen und dann durch Zusammenpressen des Polyäthylenkörpers die Flüssigkeit langsam in das zu titrierende Gefäß ausgestoßen.

Der Überlauf wird in der Polyäthylenflasche gesammelt, welche mit Watte und einem Desinfiziens beschickt werden kann. Alle weiteren Proben werden hintereinander pipettiert, ohne daß zwischendurch die Pipette gespült wird.

Tab. 2. Pipettenkalibrierung mit menschlichem Serum bei 25°C

| 5 μl | 10 μl | 20 μl |
|--|------------------------------|------------------------------|
| 5,150 mg 6 | 10,28 mg 1 | 20,34 mg -1 |
| 5,138 - 6 | 10,32 5 | 20,36 1 |
| 5,146 2 | 10,28 1 | 20,30 -5 |
| 5,128 -16 | 10,29 2 | 20,38 3 |
| 5,135 - 9 | 10,28 1 | 20,36 1 |
| 5,156 12 | 10,27 | 20,33 -2 |
| 5,158 14 | 10,25 -2 | 20,30 -5 |
| 5,127 -17 | 10,27 | 20,40 5 |
| 5,140 - 4 | 10,24 -3 | 20,38 3 |
| 5,160 16 | 10,26 -1 | 20,40 5 |
| | 10,25 -2 | 20,32 -3 |
| | 10,27 | 20,34 -1 |
| | 10,24 -3 | 20,38 3 |
| | 10,28 1 | 20,32 -3 |
| | 10,30 3 | 20,38 3 |
| | 10,25 -2 | 20,39 4 |
| | 10,30 3 | 20,30 -5 |
| | 10,27 | 20,31 -4 |
| | 10,28 1 | 20,34 -1 |
| | 10,28 1 | 20,33 -2 |
| $\bar{x} = 5,144 \text{ mg}$ | $\bar{x} = 10,27 \text{ mg}$ | $\bar{x} = 20,35 \text{ mg}$ |
| $s = \pm \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}$ | | |
| $s = \pm 0,233\%$ | $s = \pm 0,20\%$ | $s = \pm 0,17\%$ |

Reproduzierbarkeit der Reagenspipetten:

20- μl -Pipette: 20,21 mg, $s = \pm 0,124\%$ ($n = 20$)

2,5- μl -Pipette: 2,51 mg, $s = \pm 0,128\%$ ($n = 10$) (photometrisch geeicht)

Da die Strömung in diesen Kapillaren laminar ist, werden die eventuell an den Wänden hängenden Tröpfchen im ersten Anteil der aufgesaugten Probe gesammelt und beim Überlauf des ersten Tropfens entfernt. Dieser Überlauf hat also zwei Funktionen. Erstens sichert er die genaue Lokalisierung des Flüssigkeitsmeniskus am oberen Ende der Kapillare und zweitens dient er zum Auswaschen der Pipette. Mit radiojod-markierter Eiweißlösung wurde festgestellt, daß weniger als $1/10\,000$ der vorhergehenden in der darauffolgenden Probe wiederzufinden ist. Am Ende jedes Arbeitstages wird die Pipette mit Wasser gespült und über Nacht gefüllt stehen gelassen.

Nach Pipettieren von eiweißhaltigen Lösungen wird die Pipette abends mit einer Pepsinlösung (etwa 1% Pepsin in HCl N/10, täglich frisch herzustellen) gefüllt, wodurch ein eventuell gebildeter Eiweißfilm entfernt wird. Am darauffolgenden Morgen wird die Pipette mit Wasser gut durchgespült und ist für den weiteren Gebrauch betriebsbereit. Es ist außerordentlich wichtig, daß nach jeder Serie von Serumproben die Pipette mit physiologischer Kochsalzlösung oder mit Wasser gespült wird, da jede Koagulation in der Pipette vermieden werden muß.

Falls die Pipette einmal verstopft wird (Koagulation von Serum, Plasma oder Blut usw.), so wird vorerst einmal an der

oberen Öffnung ein Wasserstrahlvakuum angelegt und versucht Pepsinlösung durch die Pipette zu ziehen. Gelingt dies nicht, so wird die Pipette mitsamt dem Silikongummistopfen von der Glasglocke entfernt und in ein mit frischer Pepsinlösung gefülltes, unten zugeschmolzenes Glasrohr gebracht. Dieses wird mehrere Male evakuiert und dann eine bis zwei Stunden stehen gelassen (eventuell bei 37 °C). Nie aber verwende man Draht oder sonst etwas, was die Innenwand der Pipette beschädigen könnte. Auch soll die Pipette nie zwischen den Fingern zerquetscht werden.

Eine sorgfältig behandelte Pipette kann monate-, ja jahrelang ohne Veränderung ihres Volumens in Gebrauch gehalten werden. Die Pipette muß vor direkter Sonnenbestrahlung geschützt und darf nie über 40 °C erwärmt werden.

3.3.2. Reagenspipette (Abbildung 5 B + C)

Die in der Polyäthylenflasche befindliche Reagenslösung wird durch Druck auf die Flasche in den oberen Behälter gedrückt, bis sich das Flüssigkeitsniveau über der Mündung der Pipette befindet. In diesem Moment wird mit dem Zeigefinger die obere Öffnung unter Aufrechterhaltung des Druckes verschlossen, dadurch wird die Kapillarpipette gefüllt. Sobald die Pipette voll ist, wird zuerst die oben befindliche Öffnung freigegeben und dann durch Verminderung des Druckes die Lösung in die Flasche zurückfließen gelassen. Nach Abwischen von eventuell übergelaufener Reagenslösung wird die Pipette nach Verschluss der oberen Öffnung durch Druck auf die Flasche langsam entleert. Die Reagenspipette wird nie gereinigt und ist immer betriebsbereit. Die in der Glasglocke befindliche obere Öffnung ist außerordentlich klein, auch wirkt die Glasglocke selbst als Kondensator, so daß praktisch keine Verdampfung der Reagenslösung stattfindet, da ja nur die kleine Oberfläche, die sich im Steigrohr befindet, der Atmosphäre ausgesetzt ist. Bei flüchtigen Lösungsmitteln kann man bei Nichtgebrauch die obere Öffnung mit einer Gummikappe abschließen. Das Material des flexiblen Behälters ist gehärtetes Polyäthylen, das den meisten Chemikalien widersteht und völlig gasundurchlässig ist.

Für Lösungen, die nicht in Polyäthylen aufbewahrt werden können, benützen wir einen Einsatz aus Glas (Abbildung 5 C). Dieser Einsatz kommuniziert oben mit dem Gasraum innerhalb der Polyäthylenflasche, so daß, wenn diese zusammengedrückt wird, die Funktion genau die gleiche ist wie beim Modell B. Für lichtempfindliche Substanzen kann man schwarze Polyäthylenflaschen verwenden. Wir verwenden die beschriebenen Reagensflaschen in zwei Größen, nämlich zu 30 und zu 100 ml, wobei diese Volumen für 500 bis 1000 Analysen genügen.

3.4. Bürette

Durch Drehen der Mikrometerschraube wird der Zeiger auf dem Zifferblatt in Rotation versetzt, und gleichzeitig wird ein Zylinder von höchster Präzision (Toleranz auf dem Durchmesser $\pm 2 \mu$) durch eine Teflondichtung hindurch in die Glasspitze hineingedrückt,

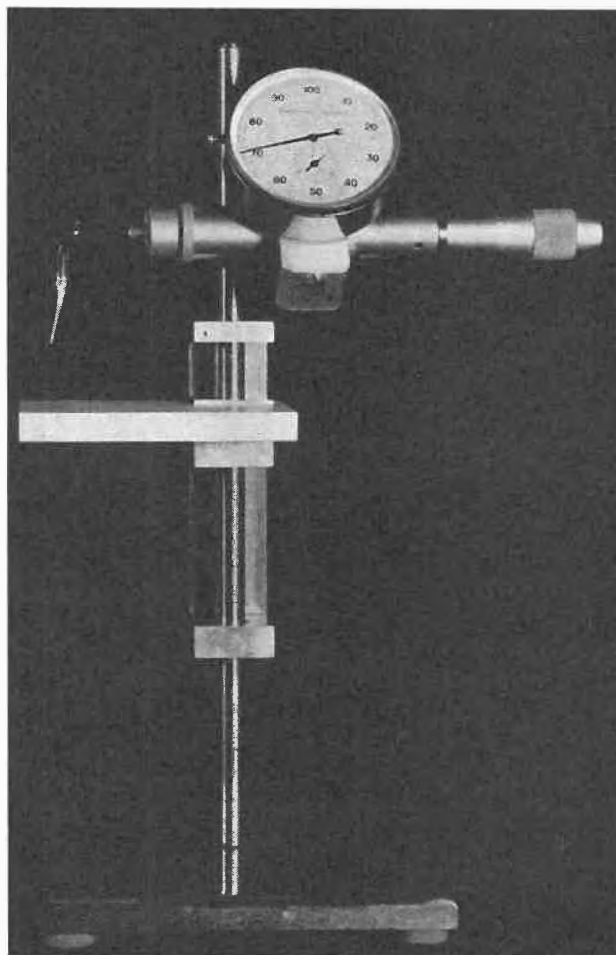


Abb. 6

die die Titrationslösung enthält. Die Glasspitze mündet in eine feine Polyäthylenkapillare, welche bei der Titration in die Lösung eintaucht. Der innere Durchmesser dieser Kapillare ist derart fein (0,2 mm Durchmesser), daß auch bei längerem Stehen kein Flüssigkeitsaustausch durch Diffusion auftritt. Der kleine Zeiger gibt die Anzahl der Umdrehungen (bis 30) des großen Zeigers an. Beide Zeiger können durch Druck auf den seitlichen Knopf auf Null gebracht werden. Das Zifferblatt ist in 200 Teile unterteilt und auf 100 numeriert. Da eine Umdrehung des großen Zeigers 2,00 μ l entspricht, kann also das Volumen auf $1/100 \mu$ l abgelesen werden.

Die Bürette weist über den ganzen Meßbereich eine Genauigkeit von $\pm 1/100 \mu$ l auf und die Reproduzierbarkeit des Volumens ist von der gleichen Größenordnung. Sie ist von außerordentlich robuster Bauart und praktisch unzerbrechlich. Der in die Flüssigkeit eintauchende Zylinder ist aus Kel-F und hat einen ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten wie Wasser. Da der Zylinder die Glaswand der Spitze nicht berührt, spielt sie nur die Rolle eines Flüssigkeitsbehälters und kann daher leicht ersetzt und ausgewechselt werden. Durch Drehen der Spitze und des Zifferblattes um 180° wird eine Rechtsbürette ohne weiteres in eine Linksbürette verwandelt.

Da die Titrationsvolumina auf $1/100 \mu\text{l}$ abgelesen und reproduziert werden können, benötigen wir für eine Titration nicht mehr als 2 bis $5 \mu\text{l}$. Es können daher 10- bis 20mal konzentriertere Lösungen als bei den gewöhnlichen Mikroanalysen benutzt werden, was zur Folge hat, daß die Titer viel stabiler bleiben und daß der Äquivalenzpunkt bei potentiometrischen Ablesungen oder bei Verwendung von Farbindikatoren viel schärfer erkannt werden kann.

Die Kapazität der Bürette beträgt $200 \mu\text{l}$, es können also 40 bis 80 Analysen ohne Nachfüllung durchgeführt werden. Verbunden mit der automatischen Nullrückstellung der Zeiger bedeutet das eine sehr rasche und leichte Arbeitsweise. Zum Nachfüllen mit derselben Titrierlösung wird diese einfach von der Spitze her durch Linksdrehen der Mikrometerschraube aufgesaugt. Das Auswechseln der Titrationslösungen erfolgt in einfacher Weise dadurch, daß die Glasspitze entfernt wird und durch eine andere, mit der neuen Lösung gefüllte Glasspitze, ersetzt wird. Dazwischen braucht der Zylinder nur mit Cellulosepapier abgerieben zu werden.

Dadurch, daß die Spitze der Bürette ständig in die zu titrierende Lösung eintaucht, lassen sich ganz neuartige und außerordentlich praktische Elektrodensysteme für die potentiometrische Endpunktsanzeige verwenden, indem metallische Bezugs Elektroden benutzt werden können, die in die Bürettenspitze eingebaut werden.

Zum Beispiel kann die potentiometrische Titration von Chlor mit Silbernitrat mit zwei Silberelektroden ausgeführt werden. Die eine taucht in die zu titrierende Lösung ein, wo sie gleichzeitig als Vibrationsrührer wirkt, und die zweite wird in die Bürettenspritze eingebaut. In diesem Fall wirkt die Silbernitratlösung mit der Silberlektrode als Halbzelle mit konstantem Potential, wobei überdies noch der große Vorteil der ständigen Erneuerung der Kontaktlösung an der Bürettenspitze besteht.

3.5. Rührer

Wie unter 2.4. erwähnt, benutzen wir ausschließlich Vibrationsrührer. Wir unterscheiden zwei Arten von Rührern: Rührung von außen und Rührung von innen.

3.5.1. Die Rührung von außen

Die Rührung von außen erfolgt durch Anlegen des Reaktionsgefäßes an einen rasch rotierenden Exzenter. Als solcher eignet sich sehr gut ein großer, vorne vierkant zugeschnittener Stopfen, der auf der Achse eines mit etwa 1400 U/min rotierenden Motors befestigt wird. Noch besser eignet sich ein Zylinder aus Nylon von ungefähr 35 mm Länge und etwa 20 mm Durchmesser, welcher derart durchbohrt ist, daß sich am inneren Ende die Achse des Motors konzentrisch, am äußeren Ende aber um 5 bis 6 mm exzentrisch befindet. Der Vorteil dieser beiden Rührer liegt darin, daß man die Rührung beliebig stark regulieren kann, je nachdem man das Röhrchen am Stopfen innen, wo er rund läuft, oder außen an die abgeschnittenen Flächen bzw. an den exzentrischen Teil des Zylinders anlegt. Diese Rührung ist außerordentlich wirksam, und Extraktionen, die auf

einer Schüttelmaschine 15 bis 30 Minuten benötigen, können in 30 bis 60 Sekunden durchgeführt werden.

3.5.2. Eintauchende Vibrationsrührer

Bei der Rührung durch einen in die Lösung eintauchenden schwingenden Rührer, der hauptsächlich bei Titrationsen verwendet wird, stellt sich das Problem des Herausspritzens von ganz kleinen Tröpfchen aus der Flüssigkeit, welche dadurch der Titration entgehen. Um dieses Herausspritzen zu vermeiden, muß die Bewegung des Titrationsrührers sinusoidal sein. Es ist relativ schwierig, mit einfachen Mitteln eine zuverlässige und regulierbare sinusoidale Schwingung zu erzielen. Der Rührer muß überdies in seiner Position leicht regulierbar sein und möglichst wenig Platz über dem Titrationstisch einnehmen. Da sich die Frequenz des Wechselstromes von 50 Perioden in der Sekunde als sehr günstig erwiesen hat, benutzten wir zur Konstruktion unserer Rührer elektromagnetische Aquariumpumpen, welche außerordentlich robust gebaut sind. Es wurde ein mechanisch (Abb. 7 A) und pneumatisch (Abb. 7 B) betriebener Rührer entwickelt.

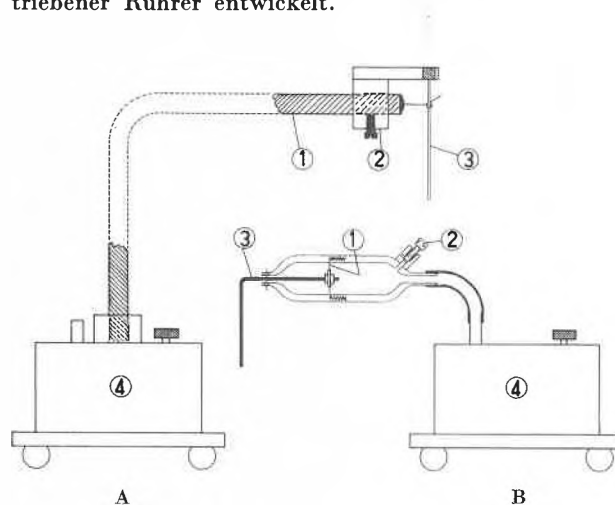


Abb. 7. A: Mechanischer Rührer: 1 Flexibles Bohrrohr, Träger des am magnetischen Vibrator befestigten Vibrationsdrahtes, 2 Verstellbarer Halter, 3 Rührer, 4 Aquariumpumpe. – B: Pneumatischer Rührer: 1 Gummimembran, 2 regulierbares Überdruckventil, 3 Rührer, 4 Aquariumpumpe

Durch ein halbsteifes Bohrrohr kann der Rührer in jeder beliebigen Lage festgehalten werden. Als Rührer verwenden wir mit Vorteil Zahnstocher aus Kunststoff wie auch Metallelektroden bei potentiometrischen Titrationsen.

3.6. Titrationstisch

Ein neuartiger Titrationstisch aus Polyvinylchlorid, der sich leicht auf- und abwärts bewegen läßt und automatisch in jeder beliebigen Höhe festgehalten wird, vervollständigt die Titrationsausrüstung. Diese soll demnächst als kompakte Einheit, umfassend die Bürette, den Vibrationsrührer und den beweglichen Titrationstisch, in den Handel gebracht werden.

3.7. Ultramikrophotometer

Dieses ist mit einer stationären Küvette ausgerüstet, welche sich durch Druck auf einen Knopf automatisch entleert. Die optische Weglänge ist 10,00 mm bei einem Volumen von 0,15 bis 0,20 ml. Die Lösung wird von oben eingeführt und mit Hilfe einer Aquariumpumpe in eine Flasche abgesaugt. Das direktanzeigende Ableselinstrument erlaubt Ablesungen in Extinktions- und Transparenzwerten. An Stelle von Filtern wird ein Interferenzverlauffilter verwendet, welches die direkte Einstellung der Wellenlängen zwischen 400 und 600 m μ erlaubt. Das Licht wird durch eine elektronisch stabilisierte Glühlampe erzeugt und fällt in feinem Strahl durch die Lösung und auf das Filter auf eine Vakuumphotozelle (siehe Abb. 8).

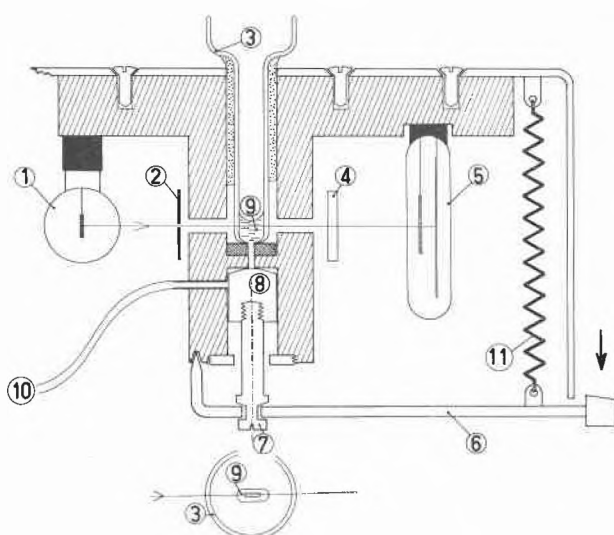


Abb. 8. Stationäre Ultramikrophotometerküvette. 1 Lampe, 2 Punktblende, 3 Glasküvette (in der unteren Abbildung in Aufsicht dargestellt), 4 Filter, 5 Photozelle, 6 Entleerungshebel, der vermittels 7 den Stöpsel 8 betätigt. Bei Druck auf den Hebel 6 wird die Flüssigkeit 9 durch den Entleerungsschlauch 10 abgesaugt. 11 Spiralfeder

Im Gegensatz zu den meisten anderen Geräten muß die Oberfläche der stationären Küvette möglichst benetzend sein. Maximale Benetzung gewährleistet einen zusammenhängenden Film, der viel besser abgesaugt wird als isolierte Tröpfchen an einer Wand, und andererseits wird die Bildung von Luftblasen mit Sicherheit vermieden. Zur Erzielung einer guten Benetzbarkeit wird die Küvette nach jeder Serie mit einer Reinigungslösung (0,7% Alkonox in Wasser) und mit einer 0,5-prozentigen N-Octylalkohol-Lösung in Aceton behandelt. Bei Nichtgebrauch muß die Küvette immer mit Wasser gefüllt bleiben. Die Außenfläche der Küvette wird nie gereinigt, da diese hermetisch im Apparat eingeschlossen ist.

Die zu messenden Proben werden hintereinander eingefüllt und nach erfolgter Ablesung abgesaugt. Nur nach einem außerordentlich hohen Extinktionswert wird mit einigen Tropfen Lösungsmittel nachgespült. Das Vo-

lumen, das nach etwa fünf Sekunden Absaugen noch in der Küvette verbleibt, beträgt etwa 1 μ l bei Verwendung von 100 bis 200 μ l Meßlösung, das macht 0,5 bis 1% aus; aber in einer Reihe, wo die Extinktionswerte um den Normalwert herum liegen, wird der Fehler der Ablesung außerordentlich viel kleiner. Dieses Photometer erlaubt ein bestechend rasches und präzises Arbeiten.

3.8. Zentrifuge

Eine neuartige Zentrifuge befindet sich in Entwicklung. Bisher benützten wir käufliche Mikrozentrifugen, die sich recht gut für Ultramikroarbeiten eignen. Wir verwenden hauptsächlich eine kleine deutsche Zentrifuge, die von Webeke gebaut wird und welche mit etwa 12000 U/min dreht. Runne (Deutschland) hat eben eine neue Mikrozentrifuge herausgebracht. Micro Chemical Specialities in Berkeley, Kalifornien, baut eine ausgezeichnete, aber recht teure Zentrifuge mit einer maximalen Tourenzahl von 24000 U/min.

3.9. Titrierbecher, Zentrifugen- und Reagensröhrchen

Am besten haben sich konische Titrierbecher mit flachem Boden bewährt (Innendurchmesser unten 5 mm, oben 10 mm, Innenhöhe 12 mm). Es können darin Volumina von 20 bis etwa 400 μ l titriert werden. Das Material muß glasklar und chemisch resistent sein. Wir haben uns diese Becherchen bisher selbst aus Plexiglas gedreht, doch werden wir in nächster Zukunft über im Spritzguß hergestellte Titrationsbecher aus reinstem Polystyrol verfügen.

Zum Zentrifugieren und als Reagensröhrchen benützten wir bisher meist Geräte aus Glas, die aber vorteilhaft durch Kunststoffröhrchen ersetzt werden.

Zur Beobachtung von Farbreaktionen und Farbumschlägen kommt auch hier nur ein durchsichtiges Material in Frage, wie Polystyrol, Nylon und Kel-F (Trifluoromonochloropolyäthylen), das leider relativ teuer ist. Die Versuche über die chemische Resistenz bei erhöhter Temperatur sind noch nicht abgeschlossen.

Mit zwei Modellen kommen wir in allen bisher begegneten Fällen aus, wobei beide als Zentrifugen- und Reagensröhrchen gebraucht werden können. Die Form ist diejenige eines kleinen Reagensglases, oben mit einem relativ dicken Rand versehen. Die Innenhöhe ist bei beiden 35 mm und der Durchmesser 4,5 mm (Inhalt 500 μ l) und 2,5 mm (Inhalt 150 μ l).

3.10. Röhrchenhalter, Wasserbäder, kleine Silikonstopfen, verschiedene Elektroden (kleine Napf-Glaselektroden, kapillarförmige Bezugselektroden usw.) vervollständigen die Ausrüstung.

3.11. Blut-pH-Elektrode

Die Anforderungen, die an die Meßanordnung (Glaselektrode, Abschirmung, Meßgerät) für die Bestimmung des Blut-pH gestellt werden müssen, sind außerordentlich hoch, da die pH-Werte infolge der geringen physio-

logischen und pathologischen Schwankungsbreite sicher auf 0,01 Einheiten genau gemessen werden müssen. Da eine direkte Messung im Blutstrom in feinen Blutgefäßen noch unmöglich und wegen der Strömungspotentiale und der pH-Beeinflussung durch verletztes Gewebe wahrscheinlich nicht erstrebenswert ist, müssen wir den idealen Meßbedingungen möglichst nahekommen.

Diese werden mit der von uns vorgeschlagenen Elektrode beinahe erreicht. Die Messung erfolgt am Krankenbett innerhalb weniger Sekunden, ohne jede Temperaturveränderung des Blutes, ohne Anticoagulans (welche fast ausnahmslos das Blut-pH beeinflussen) und anaerob. Wir können jedoch nicht beim Blutdruck des Patienten messen und kennen auch die Abhängigkeit des pH vom Blutdruck nicht.

Das außerordentlich schwierige Problem der Abschirmung gegen elektrostatische Einflüsse ist dadurch gelöst, daß das durch Elektrolytzusatz leitend gemachte Thermostatenwasser geerdet wird. Die Abschirmung des Panzerkabels wird ebenfalls geerdet, so daß die gesamte Ableitung lückenlos abgeschirmt ist. Die Meßelektrode (Abb. 9) ist unzerbrechlich, da die Glaskapillare in einem Plexiglaskörper eingebaut ist und ihre herausragenden Enden (3 und 4) aus Polyäthylen bestehen, welches das Auftreten von Kriechströmen völlig verhindert. Die untere Polyäthylenkapillare (3) ist auswechselbar, um bei der Entnahme von Kapillarblut (Fingerbeere, Ohrläppchen usw.) die Übertragung von Infektionen zu verhindern. Die seitliche Öffnung (5) ist über ein Auffanggefäß mit einer kleinen Vakuumpumpe verbunden. Bei Verschuß der oberen Öffnung (6) mit der Fingerspitze wird die zu messende Flüssigkeit in die Kapillare aufgesaugt und fließt bei (4) über. Bei Durchsaugen von Luft wird die Kapillare entleert und die Flüssigkeit sam-

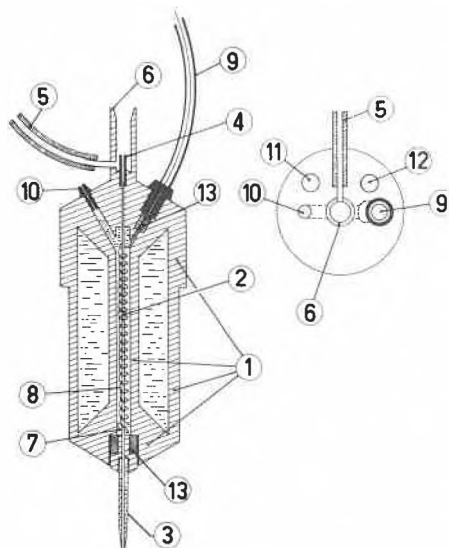


Abb. 9. Ultramikroglaselektrode

1 Elektrodenkörper aus Plexiglas, 2 Meßkapillare, 3 auswechselbare Polyäthylenkapillare, 4 Polyäthylenkapillare, dient als Überlauf, 5 Anschluß an schwache Vakuumpumpe (abgeänderte Aquariumpumpe), 6 Öffnung mit Konus für Mundstück einer Injektionsspritze, 7 Elektrodenableitflüssigkeit, 8 chlorierter Silberdraht, spiralförmig um Kapillare angeordnet, 9 Ableitung via hochisoliertes Panzerkabel, 10 Einfüllöffnung für Elektrodenableitflüssigkeit mit Kapillarstopfen aus Polyäthylen für Druckausgleich, 11 und 12 Ein- und Ausfuhrstutzen für Thermostatenflüssigkeit, 13 Elastische hochisolierende Dichtung

melt sich im Auffanggefäß an. Wird die Öffnung (6) bei gefüllter Kapillare freigegeben, so bleibt diese gefüllt und das pH kann nach Einsetzen der Meßelektrode in den Meßblock (siehe Abb. 10) sofort gemessen werden. Für genaueste Messungen ist der Druckausgleich bei (10) notwendig, da infolge der großen Temperaturunterschiede (Zimmertemperatur bis Meßtemperatur) beachtliche Druckschwankungen auf die Außenwand der Meßkapillare ausgeübt werden. Längenunterschiede zufolge verschiedenartiger Temperaturkoeffizienten von Glas und Plexiglas werden durch die elastische Silikondichtung in (13) ausgeglichen.

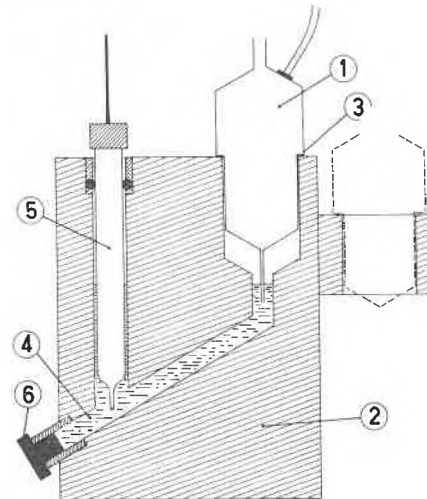


Abb. 10. Elektrodenanordnung

1 Glaselektrode, 2 Meßblock, 3 Schulter, 4 KCl-Brücke, 5 Bezugs-elektrode (Kalomelektrode oder besser Silberchloridelektrode), 6 Auslaß für Reinigung usw.

Sobald die zu messende Flüssigkeit aufgesaugt ist, wird die Glaselektrode in den Meßblock eingeführt, wo sie lose auf der Schulter (3) hängt. Die Polyäthylenkapillare taucht hierbei in die gesättigte KCl-Lösung (4) ein, wodurch der Kontakt mit der Bezugslektrode hergestellt wird. Die Diffusionspotentiale an der Kontaktstelle Polyäthylenspitze-KCl-Lösung, sind außerordentlich reproduzierbar.

Die ganze Meßanordnung ist auf einen speziell abgedeckten Rolltisch aufgebaut und besteht aus einem Präzisionskompensator, der eine Ablesung auf mindestens 0,01 pH-Einheiten gestattet, der Elektrodenanordnung, die über einen flexiblen Arm erstens mit dem Kompensator, zweitens via Auffanggefäß mit der Vakuumpumpe und drittens mit einem Präzisionsthermostaten verbunden ist (siehe Abb. 11).

Der Rolltisch sowie sämtliche metallischen Bestandteile müssen sorgfältig geerdet werden.

Die pH-Messung erfolgt am Krankenbett, nachdem der Patient mindestens 15 min ruhig gelegen ist. Husten, heftige Bewegungen, Aufregung und Bronchienreinigung bei tracheotomisierten Patienten können sofortige, oft tiefgreifende Veränderungen des Blut-pH bewirken.

Die Glaselektrode wird auf 0,1° genau auf die Temperatur des Patienten eingestellt, und zwar auf die Hauttemperatur bei Messung von Kapillarblut und auf die Rectaltemperatur bei Messung mit venösem oder arteriellem Blut, welches direkt aus der eingestochenen Nadel entnommen wird.

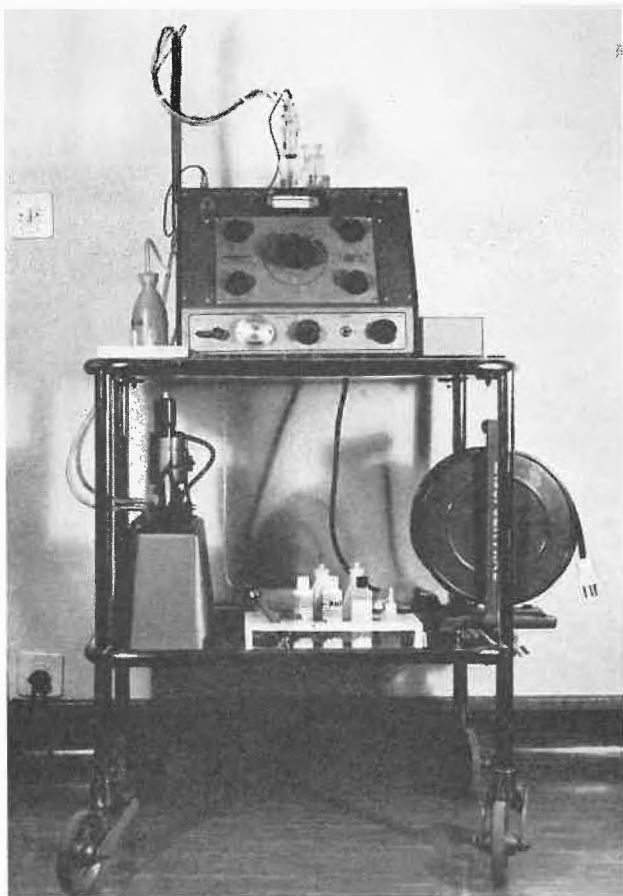


Abb. 11. Blut-pH-Einheit

Das Instrument wird mit 2 Standardpuffern (Paranitrophenol von pH 6,97 und Standardacetat pH 4,65 bei 37°C, Metrohm AG, Herisau) geeicht. Die Sollwerte müssen innerhalb $\pm 0,01$ pH reproduzierbar sein. Durch tiefen Einstich in die Fingerbeere (nach warmem Handbad), oder in das Ohrfläppchen werden die ersten 2 bis 3 Tropfen Blut mit trockener Watte abgewischt, anschließend wird ein großer Tropfen gebildet, aus dessen Basis das Blut in die Kapillare aufgesaugt und das pH schnell gemessen wird. Sofort wird das Blut in das Auffanggefäß abgesaugt und eine zweite, eventuell dritte Messung durchgeführt. Das zur Messung benötigte Volumen beträgt etwa 20 μl , also nur einen Bruchteil des aufgelaufenen Blutstropfens, wodurch die gemessene Probe zu keinem Zeitpunkt mit Luft in Berührung kommt oder die Temperatur verändert. Bei Verstopfung der Kapillare (durch koaguliertes Blut usw.) wird auf die Öffnung (6) eine 20-ml-Injektionspritze aufgesetzt und nach Verschluss des Absaugschlauches (5) durch kräftige Druck- und Saugwirkung die Kapillare wieder durchgängig gemacht.

Unmittelbar nach der Blut-pH-Messung erfolgt eine Kontrollmessung mit dem Puffer von pH 6,97. Anschließend wird die Elektrode mit physiologischer Kochsalzlösung gespült und mit einer etwa 1 prozentigen Pepsinlösung in HCl N/10 gefüllt, wodurch abgelagertes Protein entfernt wird. Nach einigen Mi-

nuten wird die Elektrode mit NaCl oder Pufferlösung gespült und ist für die nächste Blut-pH-Messung wieder verwendbar, wobei für jeden Patient eine neue Polyäthylenkapillare eingesetzt wird.

Die beschriebene unzerbrechliche Elektrode ist im Handel noch nicht erhältlich. Eine Ganzglasausführung, ohne Druckausgleich und auswechselbare Spitze, wird von der Firma Metrohm AG, Herisau, und eine ebenfalls auf den beschriebenen Prinzipien aufgebaute Modifikation mit auswechselbarer Spitze von Radiometer, Kopenhagen, hergestellt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Probleme, die sich beim Arbeiten im Ultramikromaßstab stellen, werden eingehend diskutiert, und es wird eine neue Grundausrüstung beschrieben, die ein leichtes, rasches und genaues Arbeiten mit Ausgangsvolumina von einigen Mikrolitern ($\mu\text{l} = 0,001$ ml) gestattet. Die ganze Ausrüstung ist praktisch unzerbrechlich, da weitgehend Kunststoffe zur Anwendung gelangen. Das Reinigen der Geräte wird fast vollständig vermieden, indem die Pipetten und Küvetten ohne Zwischenreinigung verwendet werden können und das übrige Material, wie Reagensröhrchen, Zentrifugenröhrchen und Titrationsbecher, nach Gebrauch verworfen wird.

Da 20- bis 100mal weniger Reagenslösung benötigt wird als bei den bekannten Mikromethoden, werden die Methoden viel billiger und das Nachschubproblem ist stark vereinfacht.

Mit vollständig ungelerntem Personal lassen sich in kürzester Zeit ganz ausgezeichnete Resultate erzielen, da alle Volumenabmessungen automatisch erfolgen.

Aus diesen verschiedenen Gründen haben sowohl die vorgeschlagene Ausrüstung als auch die Methoden in klinisch-chemischen, biochemischen und Isotopenlaboratorien nicht nur in den USA und Europa großes Interesse gefunden, sondern ebensolches, oder noch stärkeres, in Afrika, im Nahen und Fernen Orient.

In verschiedenen Ländern sind gegenwärtig Entwicklungs- und Ausbildungszentren für Ultramikrochemie im Aufbau begriffen, wovon eines an der Genfer Universität, welches Ende dieses Jahres in Betrieb genommen werden soll.

Es ist anzunehmen, daß nach dem beschriebenen ersten Anfang die apparative Entwicklung im Ultramikrogebiet rasch weiterschreiten wird, wobei sich jetzt schon zwei Richtungen abzeichnen, nämlich zu noch wesentlich feineren Methoden mit dem Ziel der quantitativen Histochemie unter dem Mikroskop und in Richtung der Automation.

Literatur: M. C. SANZ: Ultramicromethods and Standardization of Equipment, *Clin. Chem.* 3 (1957) 406.

Chronique Chronik Cronaca

Akademische Ehrungen

Professor PAUL KARRER (Zürich) wurde Ehrendoktor der Brasilianischen Universität in Rio de Janeiro.

Die Veterinär-Medizinische Fakultät der Universität Zürich verlieh anlässlich des Dies academicus Professor EDGAR CRASEMANN, Vorstand des Institutes für Haustierernährung der ETH, den Titel eines Doktors ehrenhalber.

Die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Heidelberg ernannte Professor WERNER KUHN, Vorsteher des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Basel, zum Dr. rer. nat. honoris causa.

Die Vereinigung der schwedischen Eisen- und Stahlindustriellen hat anlässlich ihrer Hauptversammlung dem Professor für Metallurgie an der ETH, Dr. R. DURRER, Direktionspräsident der L. von Roll'schen Eisenwerke AG, die Rinman-Medaille verliehen.

Stiftung für Paul-Karrer-Vorlesungen. Anlässlich des 70. Geburtstages von Professor PAUL KARRER wurde eine «Stiftung für Paul-Karrer-Vorlesungen» gegründet, deren Zweck es ist, in ein- oder zweijährigem Turnus hervorragende Vertreter der chemischen Forschung und Wissenschaft zu Vorlesungen an der Universität Zürich einzuladen. Den zu diesen Vorlesungen berufenen Gelehrten wird eine goldene «Paul-Karrer-Medaille» überreicht. Als erster Gastdozent und Träger dieser Medaille sprach Professor Dr. ARTHUR STOLL über das Thema: «Aus der Chemie der Naturstoffe.» Als Donatoren dieser Stiftung zeichnen die großen Unternehmungen der schweizerischen chemischen Industrie, CIBA, Geigy, Hoffmann-La Roche, Sandoz, Nestlé und Wander.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat auf dem Wege der Reglementsänderung für die ETH eine neue Kategorie von Professoren geschaffen, die sogenannten Assistenzprofessoren. Sie werden einem ordentlichen oder außerordentlichen Professor zur Mithilfe im Unterricht, bei der Abnahme von Prüfungen und zur Mitwirkung in der wissenschaftlichen Forschung zugeteilt. Sie beziehen ein festes Gehalt und beim Rücktritt ein Ruhegehalt. Die ETH folgt damit dem Beispiel zahlreicher ausländischer Hochschulen, die damit eine Entlastung der Lehrstuhlinhaber herbeiführen.

50 Jahre Sauerstoff- und Wasserstoffwerke AG Luzern. Die Sauerstoff- und Wasserstoffwerke AG Luzern feiert das Jubiläum ihres 50jährigen Bestehens. Aus der Einzelfirma «Sauerstoff- und Wasserstoffwerk Arnold Gmür» hervorgegangen, verfügt das 1909 in eine Aktiengesellschaft übergeführte Unternehmen heute über fünf Sauerstoff- und zwei Acetylen-

Dissous-Werke sowie zahlreiche Depots. Das Werk in Winterthur-Grüze ist heute wohl das modernste und größte Sauerstoffwerk der Schweiz.

Dr. Arthur Locher sechzigjährig. Am 23. Juni begeht Herr Dr. ARTHUR LOCHER, Mitglied des Direktionsausschusses der Sandoz AG, den 60. Geburtstag. Als Schüler und Assistent von Prof. Dr. H. E. FIERZ-DAVID promovierte ARTHUR LOCHER 1925 an der ETH Zürich mit einem Farbstoffthema zum Doktor der technischen Wissenschaften. Im selben Jahre trat er bei der Sandoz AG ein, wo er 1932 einen Fabrikationsbetrieb übernahm. Mit der Beförderung zum Prokuristen und Vizedirektor weitete sich sein Arbeitsgebiet, das anfänglich hauptsächlich die Fabrikation von Schwefel- und Triphenylmethanfarbstoffen umfaßte, auf die Herstellung von Spezialitäten vor allem auf dem Gebiet der Azofarbstoffe aus. Heute gehen die Aufgaben Dr. LOCHERS, seit 1949 Direktor und seit 1956 Mitglied des Direktionsausschusses der Sandoz AG und Vorsteher des Farbendepartementes dieser Firma, weit über den Bereich des Stammhauses hinaus. Waren es vorerst die durch den Nachholbedarf der Nachkriegszeit und durch die Steigerung der Qualitätsanforderungen bedingten Erweiterungen und Modernisierungen der Fabrikationsanlagen, so gilt heute der erfolgreiche Einsatz seiner Kräfte vor allem der Beseitigung der Exportschwierigkeiten, hervorgerufen durch Autarkiebestrebungen vieler Staaten, die einem starken Ausbau der ausländischen Verkaufs- und Fabrikationsstützpunkte ruft.

Professor Hans Meerwein 80jährig. Prof. Dr. phil. HANS MEERWEIN, vormals Direktor des Chemischen Instituts der Universität Marburg, Dr. med. h. c., Dr.-Ing. eh., Dr. rer. nat. h. c., konnte am 20. Mai 1959 seinen achtzigsten Geburtstag feiern.

† *Dr. Ernst Martz.* Am 5. Mai 1959 starb in Arlesheim Dr. ERNST MARTZ, dipl. Ingenieur-Chemiker der ETH, im Alter von 80 Jahren. Als angesehener Fachmann der Zementindustrie hat der Verstorbene an deren Entwicklung in der Schweiz an maßgebender Stelle mitgewirkt.

† *Dr. h. c. Henri Détraz.* Der ehemalige Direktor der Aluminium-Industrie AG, Dr. h. c. HENRI DÉTRAZ, dipl. Ingenieur-Chemiker der ETH, ist am 18. Mai 1959 in Vevey im Alter von 81 Jahren gestorben. Er war an der wissenschaftlichen und technischen Entwicklung der Aluminiumindustrie maßgebend beteiligt. Als Förderer der Technischen Hochschule der Universität Lausanne wurde er 1937 von dieser Hochschule mit der Würde eines Ehrendoktors ausgezeichnet. Ferner war Dr. DÉTRAZ in der Verwaltung verschiedener westschweizerischer Elektrizitätsgesellschaften tätig und gehörte dem Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie als Mitglied an.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 18. Juni: Prof. Dr. F. SORM (Prag), Terpenverbindungen mit größeren Kohlenstoffringen. – 2. Juli: Noch unbestimmt.

Berner Biochemische Vereinigung. 27. Juni: Fortbildungskurs der Schweizerischen Vereinigung für klinische Chemie. Dr. H. P. WOLF (Mannheim), Prinzipien und Möglichkeiten der Fermentdiagnostik. Dr. R. RICHTERICH (Basel), Methodik

und Klinik der Milchsäuredehydrogenase- und Aldolasebestimmung. Dr. E. R. FROESCH (Zürich), Methodik und Klinik der enzymatischen Glucosebestimmung. Prof. Dr. H. AEBI (Bern), Neue Aspekte der Fermentdiagnostik. – 1. Juli: Prof. Dr. H. A. KREBS (Oxford), Die Ursachen der Ketonkörperanhäufung im tierischen Organismus.

Berner Chemische Gesellschaft. 19. Juni: W. HESS (Adjunkt des Eidgenössischen Fabrikspektors) und Prof. Dr. med.

D. HÖGGER (Arbeitsärztlicher Dienst des Biga, Zürich), Unfallgefahr und Verhütung im chemischen Laboratorium und im Betrieb. – 26. Juni: 1. Hauptversammlung, 2. Prof. Dr. C. A. GROB (Basel), Fragmentierungsreaktionen in der organischen Chemie.

Photographisches Kolloquium. 18. Juni: PD Dr. W. WAIDELICH (München), Substruktur der Silberbromidkörner und Empfindlichkeit photographischer Emulsionen (Hörsaal 22f). – 2. Juli: Prof. Dr. A. NEUHAUS (Bonn), Keimbildung und Kristallwachstum (Hörsaal 22f). – 16. Juli: Dr. F. MAST (Zürich), Physikalische Grundlagen und gegenwärtiger Stand des Eidophor-Verfahrens (mit Demonstrationen, Hörsaal 9e).

Chemische Gesellschaft Zürich. 17. Juni: Prof. Dr. F. SORM (Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag), Über die Chemie der neuen Sesquiterpen-Lactone.

Geochemisches Symposium. Von der Kommission für Geochemie der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie wird in Göttingen am 21. und 22. August 1959 ein Symposium (Diskussionstagung) abgehalten werden, an das sich am 23. und 24. August Exkursionen anschließen. Themen: 1. Stabile Isotope in der Geochemie, 2. Langlebige natürliche Isotope, 3. Geochemie der Halogene, 4. Biogeochemie. Örtliche Organisation: Prof. Dr. CORRENS, Sedimentpetrographisches Institut, Göttingen, Lotzestraße 13.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

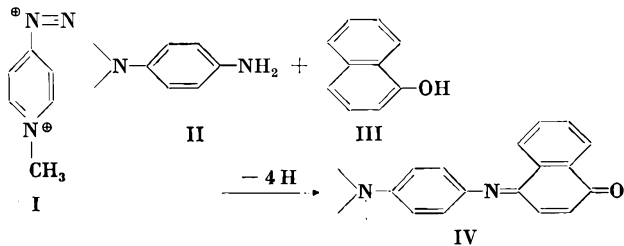
Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 22. Januar 1959

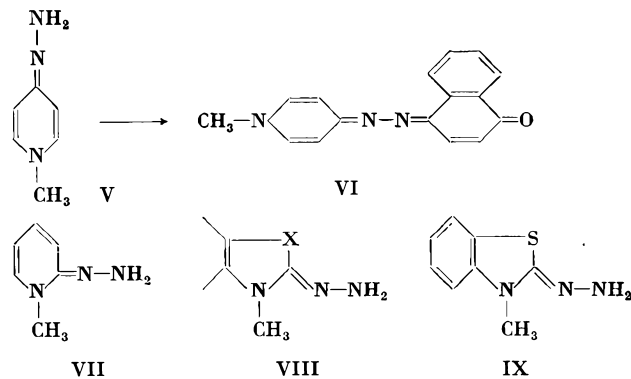
S. HÜNIG (Chemisches Institut der Universität Marburg), *Neue Wege zu heterozyklischen Azofarbstoffen*

Schon lange wurde versucht, auch von Heterozyklen zu Diazoniumverbindungen und ihren Abkömmlingen zu gelangen. Dieses gelingt nicht, wenn z. B. am Pyridin die Aminogruppe in 2- oder in 4-Stellung steht, insbesondere bei quartärem Hetero-N-Atom (z. B. I). Abkömmlinge derartiger Substanzen müssen deshalb auf anderen Wegen gemacht werden.

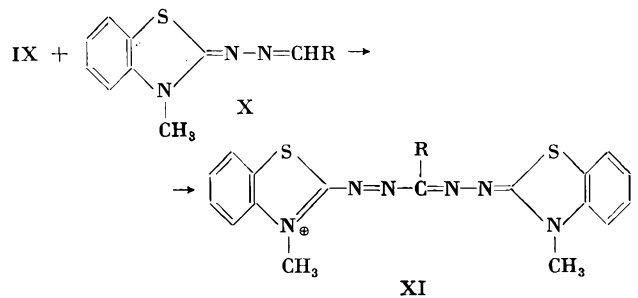
Recht lange bekannt ist die oxydative Kupplung von *p*-Phenylendiaminderivaten (II) mit Phenolen (III) zu Indanilin-Farbstoffen (IV), wie sie in der Farbenphotographie verwendet werden.



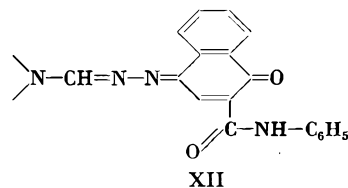
Da *p*-Phenylendiamin auch durch die Formel $\text{N}^+(\text{C}=\text{C})_n\text{NH}_2$ symbolisiert werden kann, war anzunehmen, daß auch das Hydrazone des γ -Hydrazons (V) sich ähnlich verhält. In der Tat bildet dieses unter der oxydierenden Wirkung von Ferricyanid den blauroten Farbstoff VI. Auch die Verbindungen VII und VIII reagieren ganz analog; es handelt sich hier also um eine ganze Klasse von reaktionsfähigen Substanzen. Unter diesen ist besonders bekannt die Verbindung IX, die 1910 von BESTHORN aus Benzthiazol erhalten wurde. Alle diese Hydrazone bilden mit Naphtolen, aber auch mit anderen Kupplungskomponenten, z. B. Dimethylanilin, Farbstoffe dieser Art.



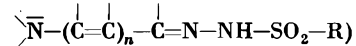
Als Kupplungskomponente eignen sich auch unsymmetrische Azine. So koppelt z. B. IX oxydativ in saurer Lösung zum blauen Tetra-aza-pentamethin-cyanin XI.



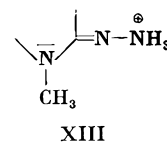
Außer einer großen Zahl von quasi-aromatischen 5- und 6-Ring-Hydrazonen reagieren in derselben Art auch teilweise hydrierte Verbindungen. Sogar offenkettige Hydrazone sind reaktionsfähig und ergeben Farbstoffe, wie z. B. die gelbe Substanz XII. Die Grundbedingung für ein derartig reagierendes Hydrazone läßt sich also durch die folgende allgemeine Formel symbolisieren: $\text{N}^+(\text{C}=\text{C})_n\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$, wobei $n = 0, 1$.



Auch auf anderem Wege kann man zu diesen Farbstoffen gelangen, indem nämlich nicht nur die freien Hydrazone, sondern auch die entsprechenden Sulfonylverbindungen



reagieren. Diese haben den Vorteil, daß sie haltbarer und besser kristallisierbar sind; überdies reagieren sie besser mit basischen Komponenten, wohingegen die freien Hydrazone mit sauren besser koppeln. Der Reaktionsmechanismus der sulfonierten Hydrazone muß erst aufgeklärt werden, indes bei dem freien Hydrazone wie XIII als angreifendes Agens bewiesen ist.



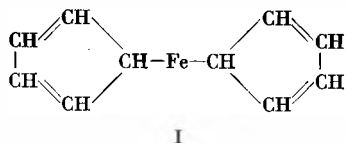
C. Senn

Sitzung vom 19. Februar 1959

E. O. FISCHER (Universität München), *Komplexe aromatische Systeme mit Metallen*

Im Jahre 1952 wurde von MILLER, TEBBOTH und TREMAINE sowie gleichzeitig von KEALY und PAUSON eine Verbindung gefunden, die sich aus Cyclopentadien und Eisen bzw. aus C_5H_5MgBr und $FeCl_2$ bildet und die Summenformel $(C_5H_5)_2Fe$ besitzt. An der Erforschung dieser neuen Verbindungsklasse wird seither in München und andern Orten gearbeitet.

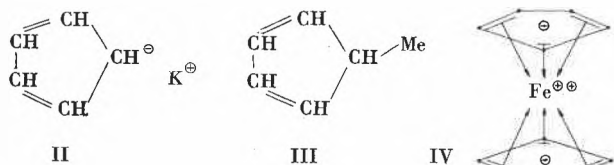
Dieses Di-Cyclopentadienyl-Eisen (Ferrocen) ist eine orangefarbene, völlig luftbeständige, sublimierbare und stabile Verbindung, die in allen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Man gab ihr anfänglich die Formel einer metallorganischen Verbindung (I).



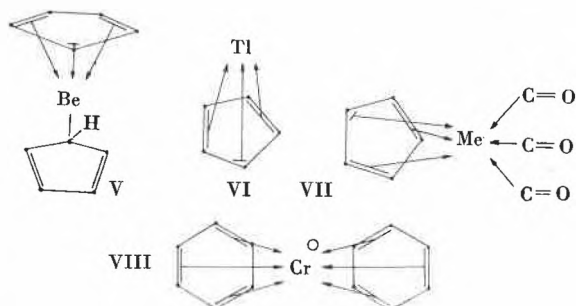
Daß diese Auffassung nicht stimmt, konnte röntgenographisch gezeigt werden. Es ließ sich beweisen, daß ein 1:2-Komplex vorliegen müsse, in dem zwei Fünfringe zentrisch ein Eisenion einschließen (sogenannte Sandwich-Struktur), wobei die Kohlenstoffatome auf Lücke stehen (IV). Durch Beteiligung aller π -Elektronen wird das Metall zur Kryptonschale aufgefüllt, die C-C-Abstände sind alle gleich groß.

In der Folge wurden Zentralatom und Liganden variiert: Es wurden andere und substituierte Ringe verwendet; auch kombinierte Komplexe ließen sich darstellen.

Cyclopentadien kann sich auf drei Arten mit Metallen verbinden: Salzartig (II) mit Alkalien, Erdalkalien und Lanthaniden, metallorganisch (III), wie es wohl in einer Grignard-Verbindung der Fall ist, oder in einem Durchdringungskomplex (IV) mit den Übergangselementen.



Auch in bezug auf den Bindungstyp gemischte Komplexe können dargestellt werden. So gibt es z. B. vom Beryllium einen Komplex (V), der einen π - und einen δ -gebundenen Fünfring enthält. Ein weiterer Typ ist ein 1:1-Komplex (VI), wie er bei Tl^I und In^I verwirklicht wurde. Technisch interessant sind gemischte Komplexe mit Cyclopentadien- und Carbonyl-Liganden (VII); sie werden zum Teil als Antiklopf-Zusätze zu Automobiltriebstoffen verwendet. $C_5H_5Mn(CO)_3$ als Cyclopentadienyl-Metallcarbonyl gibt, trotzdem alle π -Elektronen des Cyclopentadienyls an der Metallkomplexbindung beteiligt sind, in sehr guter Ausbeute Friedel-Crafts-Reaktionen.



Es wurden auch vom Benzol Komplexe erhalten, wie z. B. das braunschwarze Dibenzolchrom (VIII), welches sublimierbar und bis 300° beständig ist. Hierbei ist bemerkenswert, daß, obwohl die C-C-Abstände des Benzols sich nicht verändern, der Ring doch von einer sechszähligen zu einer dreizähligen Symmetrie deformiert wird. Die sechs C-Atome stehen jetzt entweder in einer Ebene mit zweierlei Valenzwinkeln oder aber alternierend in zwei Ebenen. Benzolkomplexe können derart stabil sein, daß chemische Reaktionen, wie z. B. eine Esterseifung am Ring oder an Seitenketten, durchführbar sind, ohne daß der Komplex dabei zerstört würde. Diese Benzol- (oder substituierte Benzol)-Metallverbindungen geben zum Teil sehr stabile Carbonyle, z. B. $C_6H_6Cr(CO)_3$.

Es ist außerdem gelungen, gemischte Komplexe mit C_6 - und C_7 -Ringen aufzubauen. Interessant ist der C_7 -Komplex $[C_7H_7PtBr_2]_2$, der sich durch einen streng symmetrischen Siebenering auszeichnet. Komplexe des Cyclooktatriens (z. B. Typus IX) befinden sich gegenwärtig noch in Untersuchung.



C. Senn

Tagung über Abwasserreinigung

Bei der Erstellung und beim Betrieb von Abwasserreinigungsanlagen muß mit besonderer Sorgfalt angestrebt werden, unter möglichst niedrigem Kostenaufwand eine möglichst hohe Reinigungsleistung zu erzielen. Denn meist sind die Kläranlagen für Gemeinden und Industriebetriebe kostspielige Bauwerke, die betrieben werden müssen, ohne daß sie einen Gewinn abwerfen. Im günstigsten Fall darf erwartet werden, daß ein Teil der Betriebskosten aus gewissen Einnahmen, z. B. durch Verkauf von Faulgas oder von Schlamm, gedeckt wird. Kosteneinsparungen lassen sich einerseits durch Verbesserungen in verfahrenstechnischer Hinsicht, d. h. durch Veränderungen am Reaktionsprinzip selbst, andererseits aber durch Senkung der Bau- und Betriebskosten erzielen.

Über Bestrebungen, bei der Erstellung von Kläranlagen vor allem die Bau- und Betriebskosten zu senken, referierte Dr. WERNER LINDNER, Viersen (Rheinland), in der Mitgliederversammlung des Verbandes Schweizerischer Abwasserfachleute (VSA) am 20. März 1959 in Zürich. Das Thema seines Vortrags lautete: *Konstruktive Überlegungen zur wirtschaftlichen Gestaltung von Kläranlagen*. Der Referent, Mitarbeiter des Niersverbandes, der Wassergenossenschaft an der Niers im Nieder-rheingebiet, berichtete namentlich über die Klärwerke dieses Verbandes, der in der Planung und Erstellung von möglichst ökonomischen Anlagen große praktische Erfahrung besitzt.

Eingehende Studien wurden vom Niersverband über die sogenannte «Blockbauweise» für Kläranlagen angestellt. Man versteht darunter die Kombination einzelner Bauteile zu einem einzigen Bauwerk, das verschiedenen Zwecken zu dienen hat. Ein klassisches Beispiel dieser Art ist der «Emscherbrunnen», bei welchem Absetzbecken und Faulraum kombiniert sind. In ähnlicher Weise entwickelte vor einiger Zeit der Niersverband das «Üdmerbecken», bei welchem ein rundes flaches Absetzbecken mit einem darunterliegenden Faulraum kombiniert ist. Die Zusammenfassung von vier Arbeitsprozessen in ein und demselben Bauwerk ist bei der Kläranlage *Dülken* verwirklicht. Es handelt sich um eine als zusammenhängender Teil ausgeführte Anlage von kreisförmigem Grundriß, in welcher die Abwasserfällung, eine Zwischenklärung, die biologische Reinigung und die Nachklärung vor sich gehen. Ein ähnliches «Blockbauwerk» wird zurzeit in der Kläranlage *Nette* erstellt. Hier ist das Bauwerk jedoch von rechteckigem Grundriß und dient der biologischen Vorreinigung, der Vorklärung, der biologischen Hauptreinigung und der Nachklärung. Als weiteres interessantes Beispiel dieser Art wurde die Anlage *Sonsbeck* erwähnt, ein

für eine relativ kleine Gemeinde mit 3000 Einwohnern in einem Teil erstelltes Klärwerk. In dieser Kombinationsbaute vollziehen sich die folgenden Arbeitsprozesse: biologische Vorstufe, Vorklärung, biologische Hauptstufe, Nachklärung und Schlammfäulung. Damit ist gezeigt worden, daß auch für kleinere Anlagen die Blockbauweise in Frage kommen kann, wobei in der Regel die Baukosten gesenkt und die Bedienung vereinfacht werden.

Im übrigen wies der Referent anhand zahlreicher Beispiele nach, welchen entscheidenden Einfluß auf die Baukosten die Bauformen und Konstruktionsprinzipien haben können.

Ein vom Niersverband gründlich untersuchtes und in der Praxis verschiedentlich erprobtes Prinzip ist die Erstellung und der Betrieb von Rückhaltebecken, die in der Regel zwischen der öffentlichen Kanalisation und der zentralen Kläranlage

eingeschaltet werden und der Übernahme von Regenwasser- und Abwasserspitzen dienen. Neben dem quantitativen Abwasserausgleich in diesen Becken erfolgt auch der qualitative Ausgleich, indem verschieden zusammengesetzte Abwässer untereinander vermischt werden. Eine originelle nützliche Anwendung eines solchen Ausgleichsbeckens besteht darin, daß der hydrostatische Druck des Beckens zur Dämpfung von Druckstößen bei plötzlich auftretender Unterbrechung des Zuflusses (z. B. bei Stromausfall) ausgenützt wird.

Bei sorgfältiger Planung lassen sich im Bau von Kläranlagen Kosteneinsparungen erzielen, wenn zweckmäßige Bauformen gewählt werden, die auch in betrieblicher Hinsicht Vereinfachungen zur Folge haben. Der Referent zeigte eindrücklich, daß beim Niersverband systematisch in dieser Richtung gearbeitet wird.

F. Z.

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionì

Wärmeaustauscher. Berechnung, Konstruktion, Betrieb, Wirtschaftlichkeit. Von R. GREGORIG. Band 4 der «Grundlagen der chemischen Technik». 500 Seiten. Sauerländer, Aarau/Frankfurt am Main 1959. Gebunden Fr. 45.-. – Wie die beiden früher erschienenen Bände der Buchreihe «Grundlagen der chemischen Technik» gehört auch der vorliegende noch zu den eigentlichen Grundlagebänden, welche der großen Reihe der vorgesehenen Werke über die Einheitsoperationen und -prozesse vorangehen. Daß der Wärmeaustausch eine besonders eingehende Behandlung rechtfertigt, dürfte bei der ihm zukommenden Bedeutung im Rahmen der gesamten Verfahrenstechnik ohne weiteres gegeben sein. Wärmeübergang und Wärmeübertragung haben wohl in den Werken über Verfahrenstechnik Berücksichtigung gefunden und sind auch Gegenstand verschiedener spezieller Werke. Wie der Verfasser aber mit Recht hervorhebt, ist das vorliegende Buch das erste, welches das Gebiet umfassend behandelt, indem es, von den wissenschaftlichen Grundlagen ausgehend, sowohl die wirtschaftliche Dimensionierung, die Konstruktion und den wirtschaftlichen Betrieb der Wärmeaustauscher berücksichtigt. Ferner ist darin der Begriff des Wärmeaustausches weiter gefaßt, als dies bisher üblich war, indem auch die mit Änderungen des Aggregatzustandes verbundenen Vorgänge mit einbezogen werden, d. h. solche, die z. B. in Kondensatoren und Verdampfern vor sich gehen. – Die beiden ersten Teile des Werkes über den Wärmeübergang und den Wärmedurchgang umfassen die Berechnungsgrundlagen, wobei neben dem Übergang mit einer Wand zwischen beiden Medien auch der Fall von zwei Medien in unmittelbarer Berührung berücksichtigt ist, wie er z. B. bei Regeneratoren vorkommt. Von diesen Grundlagen ausgehend leitet der dritte, das wirtschaftliche Dimensionieren behandelnde Teil zur praktischen Ausführung von Wärmeaustauschern über. Die Konstruktionen dieser im vierten Teil beschriebenen Apparate sind so mannigfaltig, daß eine gewisse Beschränkung auf die Haupttypen notwendig war. Dem Praktiker wird ebenfalls der fünfte Teil über den wirtschaftlichen Betrieb von Wärmeaustauschern willkommen sein, da auch diese Apparate einer sachgemäßen Pflege bedürfen, wenn nicht durch Verkrustung, Verschlammung oder Korrosion der Austauschereffekt mit der Zeit beeinträchtigt werden soll. Etwa zwanzig Zahlentafeln im Anhang liefern willkommene Angaben für Berechnungen. – Das logisch aufgebaute Werk weist eine sehr übersichtliche Einteilung auf. Der leicht lesbare Text wird durch zahlreiche Tabellen, Diagramme und Abbildungen vorteilhaft ergänzt. Wie den übrigen Bänden der Reihe hat der Verlag auch dem vorliegenden Werk eine vorzügliche Ausstattung angedeihen lassen. Es wird sowohl dem Studierenden für die Einführung in das Gebiet wie dem Ingenieur und Chemiker für die Berechnung, Konstruktion und Instandhaltung von Wärmeaustauschern in der Praxis die besten Dienste leisten.

A. Bieler

Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen. Edité par H. MOHLER. 299 pages. H. R. Sauerländer & Co., Aarau/Frankfurt am Main 1958. Relié Fr. 31.90. – Cet ouvrage, né de la collaboration de plusieurs auteurs, fait suite à un colloquium «Hervorrufung chemischer Reaktionen mit hochenergetischen Strahlen» qui eut lieu à l'Université de Bâle en 1956. Dans un chapitre d'introduction: «Einführung in die Wechselwirkung von Strahlen hoher Energie mit Materie» (H. MOHLER), les fondements théoriques et les phénomènes relatifs aux radiations ionisantes sont exposés et passés en revue sommairement mais avec clarté. Ce chapitre contribue à la compréhension du reste de

l'ouvrage. Le chapitre suivant «Strahlenquellen, Radiation Sources» (H. MOHLER; Technical Staff of Mullard Limited, S. STEIN) s'il n'épuise pas le sujet traité, répond bien au but technique que se sont assigné les auteurs. «Dosimétrie» et «Grundlagen chemischer Strahlenwirkungen» font suite (W. MINDER). Dans ces deux exposés, avant tout théoriques, l'auteur traite les sujets d'une manière très approfondie. On rejoint le domaine technique avec «Effects of Atomic Radiation on Polymer» (H. CHARLESBY). Le dernier chapitre «Radiation-Induced Reactions of Potential Industrial Importance» (S. STEIN; Technical Staff of Nuclear Engineering, Greenwich) nous introduit dans le domaine tout nouveau de l'utilisation des radiations pour la fabrication industrielle de certains composés chimiques (gammahexane, acide sulfurique, hydrazine, polymérisation des plastiques). La plupart des chapitres sont suivis d'une bibliographie abondante et récente. Une table des matières (classification décimale) et un index alphabétique détaillés facilitent la recherche. Des exemples de calculs pratiques rendent les exposés très concrets. Si l'on peut regretter quelques répétitions inévitables dans un livre de ce genre, fruit de la collaboration de plusieurs auteurs, on doit se réjouir de posséder désormais un tel ouvrage, savant, bien conçu et qui sera apprécié de l'étudiant aussi bien que du chimiste en génie nucléaire.

A. Miserez

Präparative organische Photochemie. Von A. SCHÖNBERG (mit einem Beitrag von G. O. SCHENCK). «Organische Chemie in Einzeldarstellungen», Band 6. XII + 274 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 58.-. – Die Photochemie, lange fast ausschließlich von der physikalisch-chemischen Seite her gepflegt, hat in den letzten Jahren auch in präparativ-organischer Hinsicht an Interesse gewonnen. Eine umfassende Übersicht der bis heute realisierten Möglichkeiten ist deshalb begrüßenswert. SCHÖNBERG faßt diese Reaktionen in 25 Kapitel zusammen, die ihrerseits wieder in meist zahlreiche, kurze Abschnitte unterteilt sind. Diese Abschnitte geben nach einer kurzen allgemeinen Einführung 1 bis 3 Beispiele mit allen experimentellen Einzelheiten, so daß die Nacharbeitung der Vorschriften im Laboratorium ohne weiteres möglich sein sollte. Dem Charakter der präparativen photochemischen Methodik entsprechend, sind vorwiegend Vorschriften aus jüngster Zeit aufgenommen worden. In einem Nachtrag sind neueste Arbeiten, meist unveröffentlichte Untersuchungen von HORNER, SCHENCK und SCHÖNBERG, zusammengefaßt. G. O. SCHENCK (Göttingen) hat ein größeres Kapitel über die apparativen Mittel und die praktische Durchführung photochemischer Reaktionen beigegeben. Das Buch wird für jeden, der gelegentlich oder häufig durch Licht katalysierte Synthesen durchführt, ein willkommenes Nachschlagewerk sein. Die große Zahl der angegebenen experimentellen Vorschriften ermöglicht wohl in den meisten Fällen, aus dem bestehenden Erfahrungsmaterial einen günstigen Weg auszuwählen. Andererseits scheinen uns – neben der Menge von einzelnen Darstellungsmethoden – die grundlegenden Zusammenhänge etwas zu kurz gekommen zu sein. So fehlen z. B. allgemeine Bemerkungen über Rolle und Wirkung von Sensibilisatoren (außer einem kurzen Hinweis von SCHENCK), obschon diese Zusätze gerade für präparative Photoreaktionen recht häufig wichtig sind. SCHENCK'S Kapitel dagegen läßt die allgemein wichtigen Gesichtspunkte besser erkennen. Trotz der anerkannt guten Ausstattung des Buches und dem kostspieligen Satz (3 Schriftarten und -größen im Text, viele Konstitutionsformeln) ist der sogar für ein

Springer-Buch! – hohe Preis für einen einzelnen kaum tragbar, was angesichts des Zwecks dieses Buches als Vademecum im Laboratorium zu bedauern ist.

H. Zollinger

Petrochemie. Von M. J. ASTLE. VIII + 262 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1959. Gebunden DM 39.50. – Das Buch, zuerst unter dem Titel *The Chemistry of Petrochemicals* bei der Reinhold Publishing Corporation, New York, erschienen, bildet in deutscher Übersetzung eine wertvolle Erweiterung unseres organisch-chemischen Schrifttums. Seitdem der Teer den Bedarf der Großindustrie als Rohstoffquelle nicht mehr deckt, entwickelt sich auch in Europa die Petrochemie zu einem lebenswichtigen Gebiet. Die Erweiterung der Rohstoffbasis durch Verwendung von gasförmigen Nebenprodukten der Erdölraffination, von Erdgas und Synthesegas ist von großer wirtschaftlicher Bedeutung geworden. Im vorliegenden Buch werden die wichtigsten technischen Verfahren zur Isolierung und Weiterverarbeitung der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe besprochen. Ihre Umwandlungen in Aromate, Alkohole, Äther, Säuren, Ester, Aldehyde, Ketone, Amine und Nitrile bilden die Themen besonderer Kapitel. Die Acetylenchemie ist ebenfalls berücksichtigt. Der Text ist knapp und klar. Fußnoten enthalten die Literaturnachweise. Ein Sachregister und (typisch für amerikanische Verhältnisse) ein Firmenregister an Stelle des Namenregisters beschließen das Werk, das einen guten Überblick dieses chemischen Spezialgebietes gibt.

A. V. Blom

The Physical Chemistry of Steelmaking. Herausgegeben von J. F. ELLIOTT. XIII + 257 Seiten. The Technology Press of the Massachusetts Institute of Technology und John Wiley & Sons, New York. Gebunden. – Das Buch behandelt in ausgezeichneter Weise die physikalische Chemie einzelner Punkte der Eisenerzeugung. Es ist eine Sammlung von Vorträgen, welche an Tagungen des Department of Metallurgy of the Massachusetts Institute of Technology von namhaften Autoren, wie J. CHIPMAN, D. C. HILTY, H. KOSMIDER, F. D. RICHARDSON, B. KALLING und anderen mehr, gehalten wurden. Die Vorträge richten sich an Forscher und Leiter metallurgischer Betriebe mit gutem physikalisch-chemischem Wissen. Sie erläutern moderne Forschungsmethoden. Ihre Resultate, wie Aktivitäten verschiedener Elemente in Eisen, Enthalpie und Oberflächenspannung in Roheisen und Stahl sowie ähnliche Eigenschaften der Schlacken, zeigen den Wert solcher Forschung. Die Vorträge geben dem Forscher eine Fülle von Ideen auf dem Gebiet der Grundlagenforschung, zeigen Beispiele apparativer Einrichtungen und vermitteln viele konkrete Angaben über Eisen und Stahl und deren Legierungselemente. Dem wissenschaftlich geschulten Betriebsmann werden Methoden und Anregungen gegeben, nach welchen er seinen Betrieb physikalisch-chemisch unter die Lupe nehmen kann. Probleme, wie Gleichgewichte und Kinetik zwischen Gas und Erz, zwischen Schlacken- und Metallbad bei den verschiedensten Verfahren, Erstarrungsverhältnisse beim Guß von Stahlblöcken und andere mehr, werden erörtert. Einige längst bekannte, aber bisher noch nicht abgeklärte metallurgische Probleme werden vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus beleuchtet. Anregungen zur Gestaltung der Grundlagen- und Betriebsforschung werden in einem besonderen Vortrag gegeben. Die den einzelnen Vorträgen beigefügten Literaturverzeichnisse sind für eingehendere Studien der Probleme wertvoll. Das Buch ist kein Lehrbuch, es ist mit seinen Beispielen vielmehr eine Aufforderung an alle Metallurgen, die physikalische Chemie auf breiter Basis als Grundlage zur Klärung ihrer Probleme heranzuziehen.

F. Britz

Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829–1873. Herausgegeben von R. SCHWARZ. 406 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Gebunden DM 24.50. – Die Bedeutung des nicht weniger als 44 Jahre dauernden Briefwechsels zwischen JUSTUS VON LIEBIG und FRIEDRICH WÖHLER war ihren Kollegen wohl bekannt, und schon bald nach dem Tode der beiden hat A. W. VON HOFMANN 1888 die Briefe in zwei Bänden herausgegeben. Um den Briefwechsel auch der heutigen Generation in leicht lesbaren Form zugänglich zu machen, ist dieser in stark gekürzter Form in einem handlichen Band neuerdings aufgelegt worden. Die Streichungen betreffen hauptsächlich Mitteilungen persönlicher Art, so daß nun vor allem die wissenschaftliche Seite in den Vordergrund tritt. – Der kurz nach der Harnstoffsynthese WÖHLER'S begonnene Briefwechsel betraf anfänglich vor allem Cyan- und andere Stickstoffverbindungen, deren Behandlung sich wie ein roter Faden durch das ganze Werk hinzieht. Im übrigen werden fast alle Gebiete der Chemie, natürlich von LIEBIG speziell auch die Agrilkulturchemie, gestreift, so daß sich ein treffliches Bild von der Entwicklung der Chemie im 19. Jahrhundert ergibt. Von besonderem Interesse sind die Bezie-

hungen zu anderen Forschern, so zu den Deutschen GMELIN, POGGENDORF, SCHÖNBEIN, KOLBE und FRESENIUS und vielen anderen, den Franzosen DUMAS, BERTHELOT und SAINT CLAIRE-DEVILLE sowie vor allem zu dem mit LIEBIG in einem oft gespannten Verhältnis stehenden BERZELIUS. – Von den persönlichen Angelegenheiten treten insbesondere die zahlreichen Reisen hervor, welche die beiden oft zur Erholung nach dem Süden, meist aber an den Genfersee führten. Sehr aufschlußreich sind ihre Ansichten über die politischen und kriegerischen Ereignisse ihrer Zeit, besonders in den Jahren 1848, 1866 und 1870/71, in welchen letzteren Jahren bei aller patriotischen Begeisterung die Beziehungen zu den französischen Forschern nicht abgebrochen wurden. – Ein kurzer Anhang mit Anmerkungen, deren Vermehrung einem leichteren Verständnis förderlich gewesen wäre, ergänzt das auch dem nicht speziell historisch interessierten Chemiker willkommene Werk.

A. Bieler

Handbuch der Papierchromatographie, Band I: Grundlagen und Technik. Herausgegeben von I. M. HAIS und K. MACEK. XXIV + 860 Seiten. VEB Verlag Gustav Fischer, Jena 1958. Gebunden DM 58.40. – Freudig begrüßt man eine Neuerscheinung wie dieses groß angelegte Werk des tschechischen Forscherkreises. Neben den Herausgebern zeichnen zwanzig weitere Mitarbeiter; die flüssige Übersetzung ins Deutsche besorgte J. LIEBSTER. Der allgemeine Teil bringt eine historische Übersicht, dann Grundlagen und Theorie und die mathematische Behandlung des chromatographischen Prozesses. Es folgt die Methodik der Papierchromatographie, von der Vorbereitung des Materials bis zu Störungen und Fehlerquellen, wobei auch quantitative Auswertung, radioaktive Substanzen, präparative Verfahren an Papier und Cellulosepulver sowie die Einrichtung eines nur für Papierchromatographie reservierten Laboratoriums nicht vergessen wurden. Der spezielle Teil behandelt die nach dem chemischen System gruppenweise eingeteilten Substanzen. Knapp und treffend wird das Wesentliche erläutert. Vielfach kommen Beziehungen zwischen Struktur und chromatographischem Verhalten zur Sprache. Die R_f -Werte sind zum Teil graphisch dargestellt, was anschaulicher ist als Zahlentabellen. Die Literatur wurde bis Ende 1955 berücksichtigt und bildet eine Auswahl aus über 10 000 Publikationen. Wertvolle Beigaben sind die Zusammenstellung von Symbolen und Abkürzungen, ferner im Anhang die Liste sämtlicher Nachweisreagenzien nebst Herstellung sowie umfassende Anleitungen zur Ausführung der papierchromatographischen Arbeiten. Ein reichhaltiges Autoren- und Sachregister erleichtert das Nachsuchen in Text und Anhang. Die 242 zum Teil farbigen Abbildungen sind klar und übersichtlich. Daß der Inhalt auf dem Stand von 1955/56 stehen geblieben ist, wirkt sich beim Schrifttum und in bezug auf neueste Apparate nachteilig aus, doch sollte hierdurch die Bedeutung des Werks keineswegs geschmälert werden. Dieses kann den Interessenten aus allen Disziplinen aufs beste empfohlen werden.

Gertrud Bußmann

Bibliography of Papers, published by L. Zechmeister and Co-authors in the Fields of Chemistry and Biochemistry 1913–1958. 22 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1958. Broschiert Fr. 6.–. – Diese Schrift gibt eine bibliographische Übersicht über das umfangreiche und vielseitige Werk dieses bedeutenden Forschers. Die 257 nach Sachgebieten geordneten Zitate sind weder von einer Autobiographie noch von einem Vorwort begleitet. Gleichwohl vermögen sie für sich allein dem Leser ein skizzenhaftes Bild vom Lebensweg ZECHMEISTERS zu geben: Angefangen in Zürich, wo er im Jahre 1913 an der ETH unter WILLSTÄTTER mit der Dissertation *Zur Kenntnis der Cellulose und des Lignins* doktoriert hat, bis nach Pasadena in Kalifornien, welches nach seiner Übersiedelung aus Ungarn zur Wahlheimat geworden ist. Sein Hauptarbeitsgebiet umfaßt vor allem die Chemie und Biochemie der Carotinoide. Vor allem auf dem Gebiet der Isolierung, der Strukturaufklärung und der Erforschung der Beziehungen zwischen Struktur und biologischer Wirkung hat ZECHMEISTER Grundlegendes geleistet. Das Lebenswerk ZECHMEISTERS dürfte dem Schweizer Leser nicht zuletzt dank den in *Experientia* und *Triangel* erschienenen Übersichtsreferaten wohl bekannt sein. Diese Bibliographie, die allen Mitautoren gemeinsam gewidmet ist, läßt eine bewundernswerte Konsequenz und Beharrlichkeit in Forschungsrichtung und Methodik erkennen. Wer sich heute säulenchromatographischer Trennverfahren bedient, dem sei in Erinnerung gerufen, daß ZECHMEISTER und seine Schule an der Entwicklung dieser Methode in entscheidendem Maße beteiligt gewesen ist.

H. Aebi

Biochemical Preparations, Vol. 6. Herausgegeben von CARL S. VESTLING. IX + 105 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden \$ 5.25. – Die in jährlicher Folge erscheinende Methodensammlung der *Biochemical Preparations* enthält jeweils eine bunte Reihe präparativer Arbeitsvorschriften für Stoffe von besonderem bio-

chemischen Interesse, vor allem von solchen, die im Handel nicht erhältlich sind. Die sorgfältige Auswahl der im sechsten Band zusammengefaßten Darstellungsmethoden lag diesmal in den Händen von Professor C.S. VESTLING von der Universität von Illinois. Es handelt sich um insgesamt 19 Präparate, deren Darstellung, Reinheitsprüfung und Eigenschaften im vorliegenden Band beschrieben sind: Kristallisierte Enzyme und Co-Enzyme, wie z. B. Papain, Phosphorylase, Cytochrom C und vor allem das alte gelbe Atmungsferment, mit dessen Darstellung sich der Herausgeber selbst eingehend beschäftigt hat. Neben einer Reihe aktueller Metabolite seien vor allem die Vorschriften zur Darstellung von Desoxyribonucleinsäure, Ribonucleinsäure und von Insulin hervorgehoben. Die Tatsache, daß alle aufgenommenen Vorschriften von einem zweiten unabhängigen Forscher geprüft worden sind, bietet Gewähr dafür, daß hier eine zuverlässige Methodensammlung in Bildung begriffen ist, welche als äußerst wertvolle Bereicherung der methodischen Literatur zu bezeichnen ist. Die scheinbar wahllose Reihenfolge dürfte den Ratsuchenden um so weniger stören, als am Schluß dieses Bandes wiederum ein Sachregister angefügt worden ist, welches über sämtliche Methoden, die bis jetzt in dieser Serie behandelt worden sind, Aufschluß erteilt.

H. Aebi

Einführung in die Vektorrechnung für Naturwissenschaftler und Chemiker. Von H. SIRK. XII + 124 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1958. Gebunden DM 16.-. – Das neue Werk von SIRK stellt eine Ergänzung zur *Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik* (welche auf eine Behandlung der Vektorrechnung verzichtet) dar. In der ersten Hälfte des Buches werden die wichtigsten Regeln der Vektoralgebra entwickelt, der zweite Teil befaßt sich mit den Begriffen und Gesetzen der Vektorfelder. Elementarmathematik sowie die Grundlagen der Infinitesimalrechnung werden vorausgesetzt; laufende Hinweise auf die 8. Auflage der *Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker* erleichtern das Verständnis, falls die Vorkenntnisse Lücken aufweisen. Der Verfasser folgt auch in diesem Werk seinem Prinzip, die mathematischen Begriffe wo immer möglich an Beispielen aus Physik und Chemie zu erläutern und ihre Brauchbarkeit zur Behandlung der verschiedensten naturwissenschaftlichen Probleme zu zeigen. Wer daher den «alten Sirk» schätzt und sich zusätzlich die Grundlagen der Vektorrechnung aneignen will, wird gerne zu dieser neuen Einführung greifen.

Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. Von H. SIRK. 8. Auflage. XV + 315 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden/Leipzig 1957. Gebunden DM 14.50. – Es spricht für die Beliebtheit der *Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik*, daß schon nach Jahresfrist eine Neuauflage erforderlich war. Die 8. Auflage weist gegenüber der 7. keine Änderungen auf; es sei daher auf die frühere Besprechung, *Chimia 11* (1957) 372, verwiesen.

H. U. Aegler

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Biochemie der Hormone.* Von TH. BERSIN. VIII + 342 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1959. Gebunden DM 27.-.
- Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie*, Band II, Lieferung 2. Von H. LIEBMANN. 159 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1959. Broschiert DM 20.-.
- Die Festigkeit der Apparate und Maschinen für die chemische Industrie.* Von S. B. KANTOROWITSCH. 609 Seiten. VEB Verlag Technik, Berlin 1955. Gebunden DM 25.-.
- Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen.* Von A. A. GRINBERG. 390 Seiten. VEB Verlag Technik, Berlin 1955. Gebunden DM 23.-.
- Einführung in die Kernphysik.* 6., erweiterte Auflage. Von W. RIEZLER. VI + 382 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1959. Gebunden DM 36.-, broschiert DM 31.50.
- Notions pratiques de génie chimique. Corrosion – Transmission de chaleur – Pompes à vide.* Von P. BACHMANN. 152 Seiten. Georg & Co., Genève 1959. Broschiert Fr. 12.-.
- DDT. The Insecticide Dichlorodiphenyltrichloroethane and its Significance.* Herausgegeben von P. MÜLLER. Vol. II: *Human and Veterinary Medicine.* Herausgegeben von S. W. SIMMONS, Atlanta, USA. 570 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1959. Gebunden Fr. 66.-.
- Heterocyclic Chemistry.* Von A. ALBERT. VIII + 424 Seiten. The Athlone Press, London 1959. Gebunden 45 s.
- Glastechnische Fabrikationsfehler.* II., neu bearbeitete Auflage. Von H. JEBSEN-MARWEDEL. XII + 524 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 98.-.
- Die Polarchemie des Kautschuks und der Kolloide.* Von H. FEUCHTER. 78 Seiten. Verlag A. W. Gentner, Stuttgart 1959. Gebunden DM 12.-.
- Adhesive Bonding of Reinforced Plastics.* Von H. A. PERRY. XI + 275 Seiten. McGraw Hill Book Co., London 1959. Gebunden 68 s.
- The Powder Method in X-Ray Crystallography.* Von L. V. AZAROFF und M. J. BUERGER. XV + 342 Seiten. McGraw Hill Book Co., London 1959. Gebunden 68 s.
- Histochemische Methoden*, Lieferung XVII. Von W. LIPP. 24 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1959. Broschiert DM 6.-.
- Précis de Chimie Générale et de Chimie Minérale.* Band I. Von L. DOMANGE. VIII + 305 Seiten. Masson & Cie., Paris 1959. Gebunden fr. 2200.-.
- Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids.* Herausgegeben von der American Society of Mechanical Engineers. X + 472 Seiten. McGraw Hill Book Co., London 1959. Gebunden 97 s.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im April 1959, verglichen mit April 1958, sowie kumulativ für Januar bis April 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

| Warengruppen | April 1959 | April 1958 | Januar bis April (kumulativ) | |
|---|-----------------------------|------------|------------------------------|---------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 61 460 | 49 917 | 219 244 | 203 210 |
| b) Chemikalien* | 18 255 | 16 946 | 72 792 | 62 984 |
| c) Farbwaren | 28 202 | 22 766 | 102 681 | 85 668 |
| d) Fette, Öle usw.** | 3 432 | 2 957 | 11 617 | 10 603 |
| Total | 111 349 | 92 586 | 406 334 | 362 465 |

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b

** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat April 1959, verglichen mit April 1958, sowie kumulativ für Januar bis April 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

| Kategorien | April 1959 | April 1958 | Januar bis April (kumulativ) | |
|--|-----------------------------|------------|------------------------------|-----------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Maschinen | 136 480 | 115 800 | 509 561 | 488 057 |
| Fahrzeuge | 4 275 | 7 008 | 23 191 | 32 665 |
| b) Uhren | 82 217 | 84 709 | 294 243 | 332 626 |
| Instrumente und Apparate | 45 340 | 43 675 | 165 650 | 164 715 |
| c) Chemische Erzeugnisse | 111 349 | 92 586 | 406 334 | 362 465 |
| d) Textilien | 80 767 | 74 502 | 325 014 | 334 597 |
| e) Erzeugnisse diverser Industrien | 119 646 | 96 297 | 461 722 | 395 694 |
| Total | 580 074 | 514 577 | 2 185 715 | 2 110 819 |

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat April 1959, verglichen mit April 1958, sowie kumulativ für Januar bis April 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

| Warengruppen | April 1959 | April 1958 | Januar bis April (kumulativ) | |
|---|------------|------------|------------------------------|---------|
| | | | 1959 | 1958 |
| Importwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 14 215 | 9 868 | 48 121 | 42 846 |
| b) Chemikalien* | 37 712 | 31 353 | 129 264 | 111 715 |
| c) Farbwaren | 5 507 | 4 164 | 18 113 | 16 699 |
| d) Fette, Öle usw.** | 7 668 | 6 696 | 25 558 | 25 053 |
| Total | 65 102 | 52 081 | 221 056 | 196 313 |

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b

** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Spanien: Die diesjährigen Beratungen der schweizerisch-spanischen «Commission mixte» wurden am 18. April in Madrid mit der Unterzeichnung eines Abkommens abgeschlossen. Diese Vereinbarung bezieht sich vor allem auf Maßnahmen zur Verbesserung der derzeit schlechten Aussichten für die künftige Clearing-Alimentierung. Zu diesem Zweck wurde u. a. der Clearing-Kredit zugunsten Spaniens von 12 auf 20 Millionen Franken erhöht. Die Vereinbarung sieht ferner die Fortführung der Kreditoperation für gewisse chemische Erzeugnisse vor. Der Lieferwert der einzelnen Tranchen wurde gleichzeitig von 1,5 auf 2 Millionen Franken erhöht. Ferner wurde für langfristige Lieferungen von Investitionsgütern die Erteilung der schweizerischen Exportrisikogarantie für Exporte im Werte von 50 Millionen Franken zugesichert.

Frankreich: Am 18. April wurde in Paris ein bis Ende 1959 geltendes Abkommen über den Warenverkehr paraphiert, das am 29. April unterzeichnet und in Kraft getreten ist. Durch dieses Abkommen wurden die bilateralen französischen Kontingente für die Einfuhr schweizerischer industrieller Erzeugnisse im Prinzip um 20 % aufgestockt. Diese Vereinbarung

beseitigt praktisch die Diskriminierung unseres Landes auf dem Kontingentssektor, die dadurch entstanden ist, daß Frankreich den Mitgliedern der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft besondere Vorteile eingeräumt hat. Das Abkommen befaßt sich andererseits nicht mit der zollpolitischen Diskriminierung, die nach wie vor bestehen bleibt und die bereits schon traditionelle schweizerische Ausfuhrer erheblich beeinträchtigt hat.

Exportrisikogarantie: Am 15. Mai 1959 ist das neue Bundesgesetz über die Exportrisikogarantie vom 26. September 1958 sowie dessen Vollziehungsverordnung vom 1. Mai 1959 in Kraft getreten. Die neue Regelung bringt gegenüber dem bisherigen System wesentliche Änderungen. So wird u. a. die im Einzelfall festzusetzende Garantie von 80 % auf maximal 85 % des Lieferungsbetrages erhöht. Ferner bemißt sich die nach den neuen Bestimmungen zu entrichtende Gebühr nunmehr nach der Höhe, dem Satz und der Dauer der Garantie.

Die Kommission für die ERG hat – ebenfalls mit Wirkung ab 15. Mai – die Zuständigkeit für die Einreichung von Gesuchen für Globalgarantien im Sektor Chemie der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie übertragen. Alle neuen Gesuche um Gewährung oder Erhöhung einer Globalgarantie sind somit inskünftig dieser Wirtschaftsorganisation einzureichen.

Europäische Zusammenarbeit der Vereinigungen der chemischen Industrie: Viele Fragen, die wir in unseren Berichten für die *Chimia* jeweils erwähnen, setzen auch eine Zusammenarbeit auf internationalem Boden voraus. Zu ihrer Behandlung unterhielten die Vereinigungen der chemischen Industrie der europäischen Länder schon seit Jahren von Fall zu Fall Beziehungen, die sich als sehr zweckmäßig erwiesen haben. Angesichts der Anzahl und Tragweite der Probleme, die gegenwärtig die chemische Industrie in den einzelnen Ländern beschäftigen, haben die Vereinigungen Belgiens, Deutschlands, Englands, Frankreichs, Italiens, der Niederlande, Österreichs, Schwedens und der Schweiz kürzlich beschlossen, dieser Zusammenarbeit eine festere und dauernde Form zu geben durch Schaffung eines «Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique» (CEFIC), dessen Geschäftsstelle bei der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie in Zürich eingesetzt worden ist.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Synthese von Steroiden

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

333511 (P 55). 2-Methyl-cyclopentandion-1,3. Man führt 3-Methyl-cyclopentantrion-1,2,4 in das 1-Hydrazon, 1-Semicarbazon oder 1-Thiosemicarbazon über und zersetzt dieses mit Alkali.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

333726 (P 54). $\Delta^{1,4,17(20)}$ -3-Keto-pregnatrien-21-säureester, welche eine Oxy- oder Oxogruppe in 11-Stellung oder auch eine 9,11-Oxidogruppe aufweisen. Aus den entsprechenden $\Delta^{4,17(20)}$ -2-Halogen-pregnadienen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff.

333734 (P 51). 4-Brom-21-acetoxy-17 α -oxy-pregnan-3,11,20-trion. Einwirkung eines zugleich oxydierend und bromierend wirkenden Mittels auf 21-Acetoxy-3,17 α -dioxy-pregnan-11,20-dion.

335663 (P 52). 21-Formyl- und 21-Alkoxyoxalyl-21,21-dihalogen-20-keto-steroid. Halogenierung der entsprechenden 21-Formyl- oder 21-Alkoxyoxalyl-20-keto-steroid in Form der Enolate.

363380/1 (P 53). 17-Keto-androstane und -ätiocholane. Oxydativer Abbau der Seitenkette von 20-Keto- oder 20-Oxy-steroiden der Pregnan- oder Allopregnanreihe mittels Kulturen von Pilzen der Gattung *Gliocladium* bzw. *Penicillium* oder entsprechenden Enzymen.

336384 (P 53). Alkalimetall-dienolate von 2,21-Di-alkoxyoxalyl-progesteronen. Einwirkung von Oxalsäuredialkylestern und Alkalimetallen oder stark basischen Alkaliverbindungen auf Progesterone.

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn (USA):

333729 (P 54). 11 β ,14 α ,17 α ,21-Tetroxy-progesteron. Einwirkung von *Curvularia*-Kulturen oder entsprechenden Enzymen auf 11-Desoxy-17 α -oxy-corticosteron (Verbindung S von REICHSTEIN).

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

333736 (P 52). 3-Ketale von Δ^5 -11,20-Diketo-pregnen. Katalytische Hydrierung von Sulfosäureestern von 3-Ketalen von Δ^5 ,16-16-Oxy-11,20-diketo-pregnadien.

334835 (P 53). Δ^5 ,16,3,11,20-Triketo-pregnadien. Man oxydiert 1-(β -Oxy-äthyl)-2-methyl-2,4,4b-dimethyl-4,7-dioxo-1,2,3,4,4a,4b-5,6,7,8,10,10a-dodecahydro-phenanthren mit geschützter 7-Oxogruppe oder die entsprechende 4-Oxyverbindung, wandelt in der erhaltenen 1-Acetaldehydo-4-oxo-Verbindung die Methylgruppe mittels Osmiumtetroxyd oder Ozon in die β -Keto-propylgruppe um und zyklisiert mit Alkali.

334849 (P 52). 3,17 α -Dioxy-5,6-dichlor-20-keto-21-acyloxy-pregnane. Halogenierung entsprechender in 21-Stellung unsubstituierter Pregnane und Umsetzung der 21-Halogenide mit Carbonsäurealkalisalzen.

336064 (P 52). 1-Carboxymethyl-2-methyl-2,4-b-dimethyl-4-oxy-7-keto-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-dodecahydrophenanthren. Aus der entsprechenden 1-Carboxymethylen-4-keto-Verbindung durch Reduktion unter Schutz der 7-Ketogruppe.

336382 (P 53). Einführung einer Oxygruppe in 21-Stellung von Verbindungen der Pregnan- oder Allopregnanreihe mittels Kulturen von Pilzen der Familie Sphaeroidaceae oder entsprechenden Enzymen.

Farmaceutici Italia S. A., Mailand:

334146 (P 54). Allopregnan-3,6,11,20-tetron. Man behandelt 6 β ,11 α -Dioxy-progesteron mit isomerisierenden Mitteln (z. B. alkoholischer Salzsäure) und oxydiert das gebildete Allopregnan-11 α -ol-3,6,20-trion mit Chromsäure.

G. N. R. D. Patent Holdings Ltd., London:

334833 (P 53). 3-Keto-4-brom-allosteroid. Reduktion von 3-Keto-2,4-dibrom-allosteroiden.

335661 (P 54). 3 β ,12 β -Dioxy-11-oxo-23-brom-5 α ,22 α -spirostan. Hydrolyse von 11,23-Dibrom-hecogeninestern.

Lepetit S. p. A., Mailand:

334845 (P 54). Δ^5 -3 β -Acetoxy-17-oxo-androsten. Man behandelt $\Delta^{5,16}$ -3 β -Acetoxy-20-oxo-pregnadien-oxim bei unter -10° mit Phosphorychlorid und gießt das Reaktionsprodukt in eine Eis-Salzsäure-Mischung.

Ciba AG, Basel:

335054 (54). In 14,15-Stellung ungesättigte 16-Oxosteroid, welche zwischen den C-Atomen 11 und 13 eine Brücke folgender Art aufweisen: $-O-CO-CH_2-$, $-O-CHOH-CH_2-$, $-O-C(CH_3,OH)-CH_2-$, $-O-CH=CH-$ oder $-O-C(CH_3)=CH-$. Zyklisation von 2 α -Acetyl-1-oxo-polyhydrophenanthrenen mit entsprechender Brücke zwischen den C-Atomen 4 und 2.

336821 (55). 2,4-Dihalogen-3,20-diketo-pregnane, welche in 17 α -Stellung eine mit einer perhalogenierten aliphatischen Carbonsäure veresterte Oxygruppe, in 11-Stellung eine Oxogruppe oder wie in 21-Stellung eine freie oder funktionell abgewandelte Oxygruppe aufweisen. Aus den entsprechenden nicht halogenierten oder 2-monohalogenierten Verbindungen durch Halogenierung.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

335662 (54). Verwendung von Acylhydrazinen der Formel $Alkyl-O-CO-NH-NH_2$ zur Überführung von α -Brom-ketosteroiden in die entsprechende α,β -ungesättigten Ketosteroiden.

335664 (P 54). 3,20-Disemicarbazon von Cortisonacetat (Zwischenprodukt für Hydrocortison).

Glaxo Laboratories Ltd., Greenford (Großbritannien):

336823 (P 54). Abtrennung von 17 α -Oxy-20-oxo-21-acyloxy-Verbindungen der Pregnan- oder Allopregnanreihe von den in 21-Stellung unsubstituierten Verbindungen, indem man das Gemisch mit Girard-Reagens behandelt, womit lediglich die in 21-Stellung unsubstituierten Verbindungen reagieren.

2. Synthese von Carotinoiden und Vitamin A

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

332803 (55). 4,8,12-Trimethyl-tridecatetraen-(2,4,6,11)- bzw. -(2,4,7,11)-al-(1). Man kondensiert ein Acetal von 2,6,10-Trimethyl-undecatrien-(2,4,9)- bzw. -(2,5,9)-al-(1) mit einem Vinyläther und behandelt das erhaltene 4,8,12-Trimethyl-tridecatrien-(4,6,11)- bzw. -(4,7,11)-äther-(3)-acetal-(1) zwecks Hydrolyse und Abspaltung von Alkohol aus der Stellung 2,3 mit einer Säure.

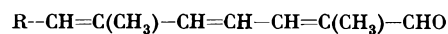
333506 (55). 2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(1)-yl-acetaldehyd, 4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohexen-1'-yl)-2-methyl-buten-(2)-al-(1) und die entsprechenden Cyclohexadien-1,3-yl-Verbindungen. Man acetalisiert Trimethyl-cyclohexyliden-acetaldehyd oder 4-Trimethyl-cyclohexyliden-2-methyl-buten-(2)-al-(1) oder die entsprechenden außerdem in 2,3-Stellung des Ringes eine Doppelbindung aufweisenden Verbindungen, führt die Acetale in Enoläther und hydrolysiert diese unter sauren Bedingungen.

333917/8 (55). In Stellung 4' durch eine Oxo- oder freie oder veresterte Oxygruppe substituiertes 6- bzw. 8-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohexen-1'-yl oder -cyclohexyliden- oder -cyclohexen-2'-yliden)-4-methyl-hexadien-(2,4)-al-(1) bzw. -2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1). Man kondensiert ein Acetal von 4- bzw. 6-Trimethylcyclohexenyl- oder -cyclohexyliden- oder -cyclohexenyliden-2-methyl-buten-(2)-

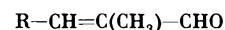
al-(1) bzw. -4-methyl-hexadien-(2,4)-al-(1) mit einem entsprechenden sauerstoffhaltigen Substituenten im Ring mit einem Vinyläther bzw. Propenyläther und behandelt zwecks Hydrolyse und Abspaltung von Alkohol mit sauren Mitteln.

334620 (54) und **335656** (55). 15,15'-Dehydro- β -carotin. Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure auf 1,18-Di-(2',6',6'-trimethyl-cyclohexen-1'-yl oder -cyclohexyliden)-3,7,12,16-tetramethyl-8,11-dioxy-octadecahexaen-(2,4,6,12,14,16)-in-(9).

335066 (55). Aldehyde der Formel



worin R einen Kohlenwasserstoffrest mit dem Kohlenstoffgerüst von Geraniol bzw. Cyclogeraniol bedeutet. Man kondensiert Acetylen über eine metallorganische Verbindung einerseits mit Methylglyoxalacetal und andererseits mit einem Aldehyd der Formel



und behandelt die erhaltene Verbindung mit Lithiumaluminiumhydrid.

335517 (55). 2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(2)-dion-(1,4). Man behandelt 2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(1)-on-(4) mit einer organischen Persäure, hydrolysiert und oxydiert das erhaltene Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-on-(4).

335647 (55). In 4-, 6- bzw. 8-Stellung durch den 2,6,6-Trimethyl-cyclohexyliden-Rest substituiertes 2-Methyl-buten-(2)-al-(1), 4-Methyl-hexadien-(2,4)-al-(1) bzw. 2,6-Dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1). Man kondensiert ein 2,6,6-Trimethyl-cyclohexyliden-äthylidetriarylphosphin mit einem 2-Oxo-propanal-(1)-acetal, 4-Oxo-penten-(2)-al-(1)-acetal bzw. 2-Methyl-6-oxo-heptadien-(2,4)-al-(1)-acetal und hydrolysiert das erhaltene Acetal mit Säure.

335659/60 (55). 15,15'-Dehydro-zeaxanthin und -cryptoxanthin. Man kondensiert Acetylen über eine metallorganische Verbindung entweder beidseitig mit 8-(2',6',6'-Trimethyl-4'-oxy-cyclohexen-1'-yl)-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1) bzw. der entsprechenden Hexylidenverbindung oder aber einerseits mit einer dieser Verbindungen und andererseits mit einer entsprechenden Verbindung ohne 4'-Oxygruppe und unterwirft das erhaltene Kondensationsprodukt einer doppelten Wasserabspaltung unter Allylumlagerung.

3. Synthese von Antibiotika

Chinoin Gyógyszer és Vegészeti Termékek Gyára R. T., Budapest:

334314 (P 54). threo-1-(p-Nitro-phenyl)-2-amino-1,3-propandiol (Zwischenprodukt für Chloramphenicol). Reduktion von threo-2-(p-Nitro-phenyl)-serinäthylester mit Erdalkaliborhydriden.

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

335691 (55). Hydroxamsäuren und ihre O-Äther der Formel



worin R Wasserstoff oder Aralkyl, R₁ Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl und R₂ eine hydrogenolytisch abspaltbare Gruppe bedeuten (Zwischenprodukt für «Cycloserin»). Aus der entsprechenden Carbonsäure und Hydroxylamin oder einem Aralkyläther davon.

Parke, Davis & Co., Detroit:

336813 (P 54). p-Nitro-acetophenon (Zwischenprodukt für Chloramphenicol). Einwirkung einer stark basischen Verbindung auf α -Methyl-p-nitro-benzylnitrat.

4. Farbstoffzwischenprodukte

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

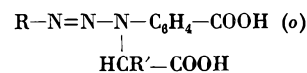
333512 (P 54). In 3- bzw. 4-Stellung gegebenenfalls durch Kohlenwasserstoffreste substituiertes 2-Amino-5-imino- Δ^1 -pyrrolin. Aus gegebenenfalls substituiertem Bernsteinsäuredinitril und Ammoniak.

Ciba AG, Basel:

333920 (54). Oxidiazole. Zyklisation von N,N'-Diacylhydrazinen, wobei sich mindestens einer der Acylreste von einer Oxyarylcarbon-säure ableitet.

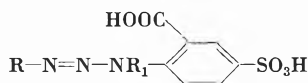
334316 (55). N,N'-disubstituierte Dicarbonylaminamide aus ungesättigten Dicarbonyldihalogeniden und o-Oxy- oder o-Mercapto-arylaminen.

335690 (54). Diazoaminoverbindungen der Formel



worin R den Rest einer zur Herstellung von Eisfarben geeigneten Diazokomponente und R' einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten. Umsetzung des entsprechenden sekundärenamins mit der Diazokomponente.

336082 (54). Diazoaminoverbindungen der Formel



worin R einen in der einen o-Stellung unsubstituierten, in der andern gegebenenfalls durch Chlor, Methyl, Methoxy oder Äthoxy substituierten Phenylrest und R₁ Alkyl oder Benzyl bedeuten. Kondensation von 1-Alkylamino- bzw. 1-Benzylamino-benzol-2-carbonsäure-4-sulfonsäure mit der Diazoverbindung eines entsprechenden Arylamins.

336840 (55). Acylaminoverbindungen der Formel



worin R₁ und R₂ o-Arylenreste und X Wasserstoff oder eine Oxygruppe bedeuten. Aus den entsprechenden Dicarbonsäuren und Arylaminen.

Compagnie Française des Matières Colorantes S. A., Paris:

333922 (P 54). Von aromatischen Tetraminen abgeleitete Sulfaminsäuren mit bis drei -NH-SO₃H-Resten.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

335527 (P 54). In ω-Stellung fluorierte Anisole. Man behandelt ein ω,ω,ω-Trihalogen-anisol, das 1 bis 3 Chloratome und höchstens 2 Fluoratome enthält, bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Fluorwasserstoff, so daß mindestens ein Chlor gegen Fluor ausgetauscht wird.

Sandoz AG, Basel:

336405 (53). In o-Stellung zur Oxygruppe ein kupplungsfähiges C-Atom aufweisende Verbindungen der Formel



worin R einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet. Aus entsprechenden Halogenacetylamino-naphtolen und Sulbinsäuren.

5. Kunststoffzwischenprodukte

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

332804 (P 54). Terephtalsäure. Behandlung von p-Di-(sekundäralkyl)-benzolen mit Salpetersäure.

Ciba AG, Basel:

332808 (54). Quaternäre Ammoniumverbindungen aus tertiären Aminen mit mindestens einem Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 40 C-Atomen und mindestens einer gegebenenfalls veresterten oder verätherten Oxyalkylgruppe und Epoxygruppen enthaltenden Quaternärisierungsmitteln.

335526 (54). Quaternäre Ammoniumverbindungen, welche mindestens 2 quaternäre Stickstoffatome aufweisen, an denen ein einwertiger Rest mit einer Epoxygruppe gebunden ist. Quaternierung von Di- oder Polyaminen mit mindestens 2 tertiären Aminogruppen mit entsprechenden Epoxyverbindungen.

Union Carbide Corporation, New York:

333509 (P 54). 3,6-Endomethylen-4,5-epoxy-hexahydroptalsäure und funktionelle Derivate. Einwirkung von Peressigsäure auf entsprechende 4,5-ungesättigte Verbindungen.

Uclaf S.A., Paris:

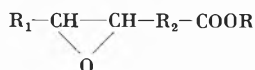
333915 (P 54). Salze aus Di- oder Polyaminen und Säuren, wie sie durch Umsetzung von Thioglykolsäure mit ungesättigten Fettsäuren erhalten werden.

S. C. Johnson & Son, Inc., Racine (USA):

335072 (P 54). γ,γ-Bis-(p-oxy-phenyl)-buttersäure. Kondensation von Lävulinsäure mit Phenol in Gegenwart einer Mineralsäure.

Union Carbide Corporation, New York:

335652 (P 54). Epoxyester der Formel

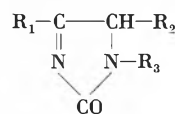


worin R₁ Wasserstoff oder Alkyl, R₂ Alkylen und R Vinyl oder Allyl bedeuten.

6. Synthese von N-Ring-Verbindungen

J. R. Geigy, AG, Basel:

333175 (55). Imidazol-2-one der Formel

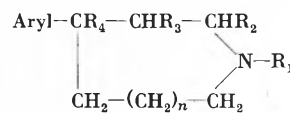


worin R₁ einen Kohlenwasserstoffrest und R₂ und R₃ Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten. Aus Ketonen der Formel R₁-CO-CHHal-R₂ und Harnstoffen der Formel H₂N-CO-NH-R₃.

335674 (55). In den beiden Benzolringen durch je eine Methylgruppe substituiertes Iminodibenzyl. Man oxydiert 2-Nitro-xytol mit einem Alkylformiat oder Alkylnitrit in Gegenwart eines Alkalialkoholates zum dimethylierten 2,2'-Dinitro-dibenzyl, reduziert zur Diaminoverbindung und zyklisiert.

American Home Products Corporation, New York:

333514 (P 52). Azacycloalkane mit mehr als 6 Ringgliedern der Formel



worin R₁ Alkyl, R₂ und R₃ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl, R₄ Acyl und n 1 bis 6 bedeuten. Man zyklisiert ein Amin der Formel



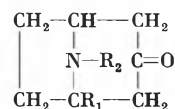
worin R₅ Alkyl bedeutet, durch intramolekulare Quaternisierung, spaltet R₅-Halogen ab und führt die Cyangruppe durch Anlagerung einer Alkylmetallverbindung und Hydrolyse in eine Acylgruppe über.

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand:

335070 (P 54). Cyanursäure. Man erhitzt Harnstoff mit Schwefelsäure.

Sandoz AG, Basel:

335685 (54). Tropinonderivate der Formel

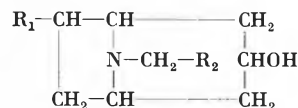


worin R₁ eine freie oder verätherte Oxyalkylgruppe und R₂ Alkyl bedeuten. Man kondensiert γ-Keto-aldehyde der Formel



mit primären Aminen der Formel H₂N-R₂ und mit Acetondicarbonsäure.

336080 (55) Tropine der Formel



worin R₁ Wasserstoff oder eine Alkoxygruppe und R₂ Wasserstoff, eine Alkyl- oder Arylgruppe bedeuten. Man reduziert die Ketogruppe von entsprechenden Nortropinonen zur CHOH-Gruppe und alkyliert die Aminogruppe mit einem Aldehyd der Formel R₂CHO reaktiv.

Ciba AG, Basel:

336071 (55). In 1-Stellung durch einen beliebigen organischen Rest (R) substituierte 2-Amino-indole. Einwirkung von organischen Halogeniden der Formel R-Hal auf o-Amino-benzylcyanide.

Dr. Hans Jakob Brandenberger, Vevey:

336074 (55). 2-Oxo-4,5-dioxy-4-carboxy-5-ureido-imidazolin. Aus Harnsäure durch Oxydation.

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

336400 (P 54). Lysergsäureamid. Reduktion von Lysergsäurehydrazid mittels mit Wasserstoff beladenem Raney-Nickel.

7. Verschiedenes

Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, Luzern:

333174 (55). ω -Cyan-carbonsäureamide. Verseifung entsprechenden Dinitrile mit Anionenaustauschern.

335689 (55). Aminocarbonsäuren. Man zieht Cyancarbonsäuren auf basisch reagierende Anionenaustauscher auf und hydriert katalytisch.

Ciba AG, Basel:

333502 (55). Carbon- und Sulfonsäurechloride. Man behandelt organische Säuren (insbesondere schwer in ihre Chloride überführbare) mit Thionylchlorid in Gegenwart von N-disubstituiertem Formamid.

334627 (55). Ester der thiophosphorigen Säure der Formel $R-O-PSH-O-R'$, worin R und R' organische Reste bedeuten. Aus Chlorphosphiten der Formel $R-O-PCI-O-R'$ und Schwefelwasserstoff in Gegenwart halogenwasserstoffbindender Mittel.

335510 (55). Kontinuierliche Herstellung von Benzotrinitril, indem man zu Phtalsäureanhydrid oxydierbare aromatische Kohlenwasserstoffe in der Gasphase katalytisch mit Luft oxydiert und alsdann auf das Reaktionsgemisch ohne Abkühlung Ammoniak zur Einwirkung bringt.

336081 (55). Peptidderivate der Formel



worin Ar einen aromatischen Rest oder einen heterozyklischen Rest aromatischen Charakters, an dem sich die beiden Substituenten in o-Stellung befinden, X Sauerstoff oder Schwefel, $-NH-R-CO-$ den Rest einer Aminosäure und $-NH-R'$ den Rest einer Aminosäure oder eines Peptids bedeuten. Durch Umlagerung von



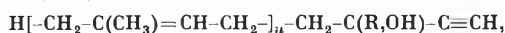
mit basischen Mitteln.

American Cyanamid Company, New York:

333508 (P 54). Dithiooxaläurediamid. Aus Dicyan und Schwefelwasserstoff in wässrigem Medium.

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

334307 (P 54). Ester von Carbinolen der Formel



wobei R einen niederen Alkylrest bedeutet und die Doppelbindungen auch teilweise oder ganz hydriert sein können, mit niederen aliphatischen Carbonsäuren.

Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt am Main-Höchst:

334312 (P 54). Basische Carbonsäureester der Formel



worin Am eine tertiäre Aminogruppe, R₁ Wasserstoff oder Alkyl, R₂ Aryl und R₃ einen heterozyklischen Rest bedeuten. Man behan-

delt Am-CHR₁CH₂-CHR₂R₃ mit Alkalihydriden oder -amiden oder Alkalimetallverbindungen von Kohlenwasserstoffen und setzt danach mit entsprechenden Estern der Kohlensäure oder der Chlorkohlensäure um.

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

334624 (P 54). Sulfobenzoesäuren. Man sulfoniert Cumol und oxydiert die erhaltenen Cumolsulfonsäuren mit Salpetersäure.

J. R. Geigy AG, Basel:

334626 (55). 1,2-Diamino-cycloalkane mit 6 bis 8 Ringgliedern. Man behandelt entsprechende α -Halogen-cycloalkanone mit gegebenenfalls substituiertem Harnstoff, hydriert die gebildeten Polymethylen-(4,5)- Δ^3 -imidazolone-(2) katalytisch und hydrolysiert die erhaltenen Cycloalkylenharnstoffe.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

335059 (P 54). Terephtaldialdehyd. Katalytische Oxydation von p-Xylylendihalogeniden mit Luft bei 300 bis 600°.

The Norwich Pharmacal Company, Norwich (USA):

335069 (P 53). Semicarbazido-2-essigsäure. Man behandelt Chlor-essigsäure mit Hydrazinhydrat und erhitzt das erhaltene Produkt mit einem Alkalicyanat.

Farbenfabrik Bayer AG, Leverkusen:

335514 (P 54). Acetylderivate der Formel



worin R Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, und im Allylrest substituierte Derivate. Umsetzung von $R-C\equiv CH$ mit Allylhalogeniden in Gegenwart von Kupfer-I-Verbindungen in wäßrigem Medium.

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn (USA):

335515 (53). 2-Acyl-1-tetralone mit einer freien, verätherten oder veresterten Oxygruppe in 8-Stellung; bilden mit Metallen leicht lösliche Komplexe. Acylierung der in 2-Stellung unsubstituierten Verbindungen.

336367 (P 54). 2-Keto-L-gulonsäure. Mikrobiologische Oxydation von L-Idonsäure.

Farmaceutici Italia S. A., Mailand:

336812 (P 54). β -Chlor-acrolein. Oxydation von β -Chlor-allylalkohol mit Mangandioxyd in Gegenwart eines Alkalibisulfates und einer Säure.

Uclaf S. A., Paris:

336838 (P 54). Aliphatische α -Dibenzylamino-carbonsäuren. Umsetzung von Dibenzylamin mit entsprechenden α -Oxy-nitrilen und Hydrolyse.

W. Hemmeler

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibanonkupferrot FR*, ein Originalprodukt der CIBA, liefert Färbungen von sehr guten Allgemeinechtheiten. Der Farbstoff, welcher nach dem CII-Verfahren angewendet wird, egalisiert ausgezeichnet und deckt tote Baumwolle. Die Färbungen erleiden beim Seifen keinen Nuancenumschlag, sie sind gegen Chloritbleiche beständig und eignen sich sehr gut für Kunstharzappreturen sowie für Gummierungszwecke. Cibanonkupferrot FR wird als Selbstfarbstoff und als Kombinationskomponente für Bois-de-rose-, Vieux-rose-, Lachs-, Kupfer- und Rotbraunnuancen, namentlich für Wäsche- und Innendekorationsartikel, empfohlen. Der Farbstoff kommt als Mikropulver für Färbung und in Mikrodispersform in den Handel. Er ist für die Internationale Echtheitsmarke FELISOL angemeldet.

® *Cibacetgelb GWL mikrodispers* färbt auf Polyester-, Acetat-, Triacetatfaserstoffen und Acrilan* ein rotstichiges Gelb von hohen Fabrikations- und Gebrauchsechtheiten, insbesondere sehr guter Sublimierbeständigkeit, guten Licht- und Gasechtheiten. Die Färbungen sind weiß ätzbar. Der Farbstoff ist eine wertvolle Kombina-

* «Acrilan» ist eine der Firma Chemstrand Corporation, Decatur (Ala., USA) geschützte Marke.

tionskomponente. Zum Färben von Polyamidfaserstoffen und Polyacrylnitrilfaserstoffen mit Ausnahme von Acrilan wird er nicht empfohlen. Für Direktdruck geeignet. *Cibacetgelb GWL mikrodispers* ist ein Vertreter der neuen feinst verteilten Cibacet-Farbstoffe, die unter der Bezeichnung «mikrodispers» zusammengefaßt sind. *Cibacet-Farbstoffe mikrodispers* sind besonders geeignet zum Färben von Spinnkuchen, für Foulardfärbungen und für den Druck. Sie bieten größte Gebühr für sprickelfreien Ausfall.

® *Cibacetbraun 3R* ist ein einheitliches Braun zum Färben und für den Direktdruck auf Polyester-, Acetat- und Triacetatkunstseide. Die Färbungen und Drucke zeichnen sich durch sehr gute Sublimierbeständigkeit, hohe Lichtechtheit und gute Allgemeinechtheiten aus. Färbungen auf Acetat- und Triacetatkunstseide sind weiß ätzbar.

® *Cibacronbraun 3GR*, Originalprodukt der CIBA. Reaktivfarbstoff für Cellulosefaserstoffe. Einheitliches Braun. Auf Grund der guten Löslichkeit und der selbst in hellen Tönen hohen Lichtechtheit vielseitiges Kombinationselement. Echtheiten entsprechend dem Cibacron-Standard. Für Kunstharzaustrüstungen geeignet. Helle bis mittlere Färbungen sind ätzbar. Für den Direktdruck ist die leichte Auswaschbarkeit der Drucke von besonderem Interesse.

® Registrierte Marke.

Quantitative organische Mikroelementaranalyse*

Von H. WAGNER

Mikroanalytisches Laboratorium der J. R. Geigy AG, Basel

Entwicklung der organischen Mikroanalyse

Als PREGL in den Jahren 1911 bis 1916 den Grundstein zur organischen Mikroanalyse legte, eilte er der Entwicklung der organischen Chemie voraus, indem er damit überhaupt erst die Möglichkeit schuf, viele Arbeiten – so z. B. die Erforschung der Naturstoffe – in Angriff zu nehmen. Zwischen der ersten Idee, Analysen mit Einwaagen von einigen Milligrammen auszuführen, und der endgültigen betriebssicheren Methode war ein sehr langer und mühevoller Weg, da es sich als unmöglich erwies, bereits bestehende Methoden einfach in einen kleineren Maßstab zu übertragen. Aus einer Aufgabe, die nebenbei ausgeführt werden sollte, wurde ein Lebenswerk. Es mußten einerseits die ganzen Bedingungen, apparativen Dimensionen und Hilfsmittel in zahlreichen Serienuntersuchungen studiert und andererseits neue Methoden geschaffen werden. 1916 erschien die erste Auflage von PREGLS Buch über organische Mikroanalyse, das noch heute in zeitgemäß abgeänderter Form bereits in siebenter Auflage¹ das Standardwerk darstellt. In den folgenden Jahren bis zu seinem Tode im Jahre 1930 kamen manche neue Bestimmungen dazu und wurden bereits bestehende verbessert.

PREGL schuf mit seinem Werk – das im Jahre 1923 mit dem Nobelpreis höchste Anerkennung fand – nicht nur die organische Mikroanalyse, sondern er befruchtete einerseits die *makroanalytischen Methoden*, die viele seiner Erfahrungen übernahmen, und machte es andererseits möglich, die später aus seinen Methoden und mit seinen Erfahrungsgrundlagen arbeitenden sogenannten *Halbmikromethoden* durch eine Vergrößerung um etwa eine Zehnerpotenz leicht zu entwickeln.

Zu Beginn der dreißiger Jahre hatte die organische Mikroanalyse nach ihrer ersten Erprobung und nach Heranbildung der ersten Generation von Mikroanalytikern – die fast durchwegs bei PREGL lernten – bereits zahlreiche Freunde gewonnen und hatte Eingang in manchen Hochschul- und Forschungsinstituten gefunden. Es war die Aufgabe der Chemikergeneration nach PREGL, die mikroanalytischen Methoden den Erfordernissen der Industrie anzupassen und zu beweisen, daß

auch in Fällen, da genügend Substanzmenge zur Verfügung steht, ihre Anwendung sinnvoll ist, da Zeit, Apparate, Reagenzien, Raum und Personal eingespart werden und doch dieselben Genauigkeiten zu erreichen sind wie mit Makromethoden.

Mit der Intensivierung der Forschung in der Industrie wurden auch hier mikroanalytische Laboratorien eingerichtet und aufgebaut. Es war nicht mehr – wie ursprünglich – Sache des Chemikers, Routineanalysen selbst auszuführen, sondern er hatte Mitarbeiter anzulernen, die nach seinen Erfahrungen und Ideen die Apparaturen bedienen. Er mußte die Methoden rationell, einfach und sicher gestalten, so daß sie von Hilfskräften nach einer relativ kurzen Anlernzeit ausgeführt werden konnten.

Mikrowaagen

Die Tendenz, rationeller und sicherer mit Hilfskräften arbeiten zu können, spiegelt sich auch im Waagenbau wieder. Die erste Type – eine gleicharmige Hebelwaage – wurde von PREGL in Zusammenarbeit mit KUHLMANN aus der Probierwaage für Edelmetalle der Firma Bunge entwickelt. Diese Schwingungswaage wurde im Laufe der Zeit durch einige zweckmäßige Ergänzungen, wie Gewichtsaufgabe von außen und leichtere Ablesung, verbessert, aber es muß vorweggenommen werden, daß die nach diesem Prinzip gebauten Mikrowaagen bis zum heutigen Tag keine Erhöhung der Genauigkeit und Empfindlichkeit erfuhren.

Ende der dreißiger Jahre wurde durch Einführung der gedämpften (aperiodischen) Waagen insofern ein Fortschritt erreicht, als die Ablesung auf der ruhenden Skala einfacher ist und vom Wägenden nicht so viel Konzentration erfordert, außerdem wurde die Wägezeit bedeutend verringert.

Als nach dem Kriege die Firma Mettler ihre nach einem anderen – hier wohl als bekannt vorauszusetzenden – Prinzip arbeitende einschalige Mikrowaage herausbrachte, die derzeit die rascheste Waage darstellt, war das sicherlich der Anstoß dazu, daß in neuerer Zeit von Sartorius und Oertling und später auch von anderen Firmen, z. B. Bunge, als Neuerung eine reiterlose Mikrowaage auf den Markt gebracht wurde.

Da man heute durch die Entwicklung neuer Endbestimmungsmethoden in der Lage wäre, manche Analysen mit noch kleineren Einwaagen als einigen Milli-

* Vortrag anlässlich der Winterversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 31. Januar 1959 in Freiburg.

¹ PREGL-ROTH, *Quantitative organische Mikroanalyse*, Wien 1958.

grammen auszuführen, ist auch in der Elementaranalyse der Wunsch nach Waagen vorhanden, die eine Ablesbarkeit, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit aufweisen, die eine Zehnerpotenz unter den heute gebräuchlichen (von etwa 2 Mikrogramm) liegt. Die Belastbarkeit könnte nicht wie bisher bei 30 g sondern auch eine Zehnerpotenz tiefer liegen.

Diesen Wunschraum konnten die Waagenkonstrukteure bisher nicht in zufriedenstellender Weise erfüllen. Immerhin sind erste Schritte in dieser Richtung vorhanden. Auf Basis der bekannten Quarzfadenwaagen für Ultramikroanalysen sind solche² sogar für die gravi-

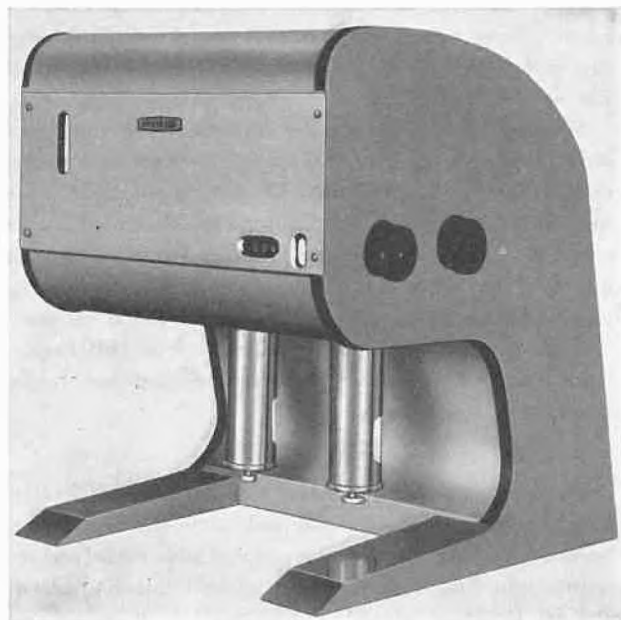


Abb. 1. Prototyp der Quarzfaden-Ultramikrowaage der Firma Oertling Ltd.

metrische Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung³ versucht worden. Anlässlich des Mikrochemischen Symposiums 1958 zeigte die Firma Oertling den Prototyp einer Quarzfadenwaage, der annähernd die gewünschten Werte erreichen soll. Die Wägung ist sehr rasch und einfach ausführbar, es kann auf 0,1 Mikrogramm abgelesen werden und die Belastung beträgt 0,5 g.

Als Beispiel der gegenwärtigen Tendenz im Waagenbau mit dem Ziel weitestgehender Automatisierung sei – obwohl nicht direkt hierher gehörend – erwähnt, daß vor kurzem von der Firma Ainsworth der Prototyp einer Analysenwaage mit elektronischer Verstärkereinheit und angeschlossener achtstelliger schreibender Rechenmaschine entwickelt wurde.

Verbrennungsapparaturen

PREGL hat die Verbrennungsanalysen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Halogen und Schwefel mit

² J.A.KUCK, P.L.ALTIERI und A.K.TOWNE, *Mikrochim. Acta* 1953, 254.

³ J.A.KUCK, P.L.ALTIERI und A.K.TOWNE, *Mikrochim. Acta* 1954, 1.

Gasheizung im wesentlichen ohne besondere Temperaturkontrolle ausgeführt. Mit einem Reihenbrenner wurde der Teil des Verbrennungsrohres beheizt, in dem der Kontakt lag, und von Hand wurde durch Vorrücken eines kleinen Brenners die Substanz vergast und in die heiße Zone vorgetrieben. Im Laufe der Zeit wurden erst gas- später elektrisch beheizte sogenannte Verbrennungsautomaten großteils in Eigenkonstruktion hergestellt, die das Vorrücken des kleinen Brenners selbsttätig und mit verschiedenen einstellbaren Geschwindigkeiten ausführen. Heute sind zahlreiche solcher Automaten, bei denen auf konstante und definierte Temperaturen besonders Wert gelegt wird, im Handel. Neueste Typen erlauben mit Hilfe einer Konstruktion nach dem Baukastenprinzip auf die individuellen Wünsche (in den verschiedenen Laboratorien werden heute die einzelnen Analysemethoden in zahlreichen Modifikationen angewendet) des Benützers einzugehen und bei Abänderung einer Methode die Apparatur entsprechend umzugestalten.

Die Bestimmung der Elemente

Ausgehend von den grundlegenden Arbeiten PREGLS wird im folgenden am Beispiel der wichtigsten Elemente der organischen Chemie über den Fortschritt und die Entwicklungstendenzen der Routinemethoden der Mikrochemie in der organischen Elementaranalyse berichtet. Bewußt wird die Größenordnung der klassischen Mikrochemie – das Arbeiten mit Milligrammeinwaagen – behandelt, da diese heute am meisten für die routinemäßige Ausführung angewandt wird. Die sogenannten Ultramikromethoden – mit Einwaagen von einigen zehntel Milligramm und weniger – gewinnen zwar immer mehr an Bedeutung, werden jedoch in der Elementaranalyse noch selten und meist nur für Spezialzwecke angewandt.

Halogen- und Schwefelbestimmung

Nach PREGL wurde die organische Substanz entweder in Anlehnung an das Verfahren von CARIUS im Einschmelzrohr (Mikrobombenrohr) mit konzentrierter Salpetersäure bei 250 bis 300 °C aufgeschlossen oder in einem kombinierten Verbrennungs- und Absorptionsrohr im Sauerstoffstrom mit Platin als Katalysator verbrannt. Die dabei gebildeten Halogen- und Sulfationen wurden als Silberhalogenide bzw. Bariumsulfat gefällt und gravimetrisch bestimmt. Es hat in der Folgezeit nicht an Versuchen gefehlt, einerseits die Zerstörung der organischen Substanz, andererseits die Endbestimmung abzuändern, um zu Methoden zu gelangen, die nicht so viel manuelles Geschick erfordern und rascher und sicherer auszuführen sind. Heute werden der CARIUS-Aufschluß sowie die gravimetrische Bestimmung kaum mehr ausgeführt.

Man brachte vielfach *Reduktionsverfahren* in Anwendung, wobei die Verbrennung im Wasserstoff^{4,5} wenig

⁴ H. TER MEULEN, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 47 (1928) 698.

⁵ A. LACOURT, *Mikrochem.* 23 (1938) 308.

Bedeutung erlangte, während der Aufschluß mit Kalium, Natrium^{6, 7, 8, 9} und Magnesium¹⁰ in einem Glasröhrchen – wie beim VOHL'schen Nachweisverfahren – zahlreiche Freunde fand.

In anderen Laboratorien wurde der *oxydierende Aufschluß* in einer Metallbombe mit Natriumperoxyd¹¹ bevorzugt, weil er in einigen Sekunden beendet ist, doch war die anschließende Endbestimmung wegen der hohen Salzkonzentration der Lösung nicht recht befriedigend¹².

In neuerer Zeit setzen sich die *trockenen Verbrennungen im Sauerstoff* wieder mehr durch, da sie äußerst einfach und sicher sind und zahlreiche Endbestimmungsmethoden für Halogen und eine zufriedenstellende direkte Titration für Sulfat gefunden werden konnten. Verschiedene Modifikationen^{13, 14, 15} der PREGL'schen Verbrennung bei erhöhter Temperatur sind als Schnellmethoden (eine Verbrennung ist in 10 bis 15 Minuten beendet) in Verwendung. Ein verblüffend einfaches Mikroverfahren hat SCHÖNIGER¹⁶ aus einer Makromethode¹⁷ entwickelt, das sich besonders für feste Substanzen eignet, bei denen auf Feststellung eines anorganischen Rückstandes verzichtet werden kann.

Die Substanz wird in ein kleines Stückchen Filterpapier eingewogen und eingewickelt. Dieses wird an einem Platinnetz befestigt, das in den Stopfen eines Erlenmeyerkolbens eingeschmolzen ist. Der Kolben wird mit einigen Millilitern verdünntem Wasserstoffsperoxyd beschickt und mit Sauerstoff gefüllt. Nach Anzünden des Filterpapiers wird die Substanz im geschlossenen Kolben verbrannt und nach Absorption der Verbrennungsprodukte der Gehalt an Halogen bzw. Schwefel maßanalytisch bestimmt.

Für die *maßanalytische Bestimmung des Chlorids und Bromids* stehen heute argentometrische^{6, 15}, jodometrische^{9, 12}, merkurimetrische^{18, 19}, potentiometrische²⁰ und amperometrische²¹ Methoden zur Verfügung.

Jod wird seit langem in äußerst zufriedenstellender Weise nach LEIPERT²² bestimmt.

Das bei der Verbrennung im Sauerstoff entstehende Jod wird in verdünnter Natronlauge absorbiert und mit Brom zu Jodat oxydiert. Das überschüssige Brom wird mit Ameisensäure zer-

setzt²³ und das Jodat nach Zusatz von Kaliumjodid in saurer Lösung zu Jod reduziert und mit *n*/50 Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die bei der Verbrennung schwefelhaltiger organischer Substanzen entstehende *Schwefelsäure* konnte lange nicht in befriedigender Weise direkt titriert werden, weshalb zahlreiche indirekte Methoden Anwendung fanden^{24, 25, 26, 27}. In neuerer Zeit ist eine Methode veröffentlicht worden, bei der die Schwefelsäure mit Bariumperchloratlösung und Thorin* als Indikator in Isopropanollösung direkt titriert wird²⁸.

Sauerstoffbestimmung

SCHÜTZE²⁹ entwickelte 1939 ein brauchbares Halbmikroverfahren zur direkten Sauerstoffbestimmung, das von ZIMMERMANN³⁰ in den Mikromaßstab übertragen wurde und von UNTERZAUCHER³¹ zu einer Präzisionsmethode mit jodometrischer Endbestimmung ausgearbeitet wurde (Abb. 2).

Die Substanz wird im Stickstoffstrom vercrackt und über einen auf 1120°C erhitzten Kohlekontakt geleitet. Dabei wird der gesamte Sauerstoff der Substanz in Kohlenoxyd umgesetzt. Dieses wird anschließend über Anhydrojodsäure zu Kohlendioxyd oxydiert, wobei eine äquivalente Menge Jod entsteht, die dann nach dem LEIPERT'schen²² Verfahren bestimmt wird.

In neuerer Zeit^{32, 33} wurde vorgeschlagen, anstelle von reiner Kohle 50% platinerte Kohle als Kontakt zu verwenden, wodurch man die Temperatur auf 900°C herabsetzen kann. Außerdem wird das Brennrohr mit einer kurzen Schicht von auf 900°C erhitztem Kupfer beschickt, um Störungen durch schwefelhaltige Substanzen auszuschalten.

Stickstoffbestimmung

Für die Stickstoffbestimmung sind im wesentlichen zwei Wege eingeschlagen worden, die trockene Verbrennung nach DUMAS-PREGL und der nasse Aufschluß nach KJELDAHL.

Die Mikro-KJELDAHL-Methode findet meist für Reihenuntersuchungen in physiologischem und biologischem Material Anwendung. Es gibt wohl wenige andere Bestimmungen, bei denen so viel widersprechende Meinungen und Resultate veröffentlicht wurden. Der Grund

* Dinatriumsalz der 2(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-phenylarsonsäure.

²³ F. VIEBÖCK und C. BRECHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 63 (1930) 3207.

²⁴ A. WERNER, *Angew. Chem.* 52 (1939) 139.

²⁵ W. PADOWETZ, *Mikrochem.* 36/37 (1951) 648.

²⁶ R. BELCHER und A.M.G. MACDONALD, *Mikrochim. Acta* 1956, 1187.

²⁷ F. ZINNECKE, *Z. anal. Chem.* 132 (1951) 175.

²⁸ H. WAGNER, *Mikrochim. Acta* 1957, 19.

²⁹ M. SCHÜTZE, *Z. anal. Chem.* 118 (1939) 241.

³⁰ W. ZIMMERMANN, *Z. anal. Chem.* 118 (1939) 258.

³¹ J. UNTERZAUCHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 73 (1940) 391; *Mikrochem.* 36/37 (1951) 706; *Analyst* 77 (1952) 584; *Bull. Soc. Chim. France* 1953 C, 71.

³² I. J. OITA und H. S. CONWAY, *Anal. Chem.* 26 (1954) 600.

³³ F. H. OLIVER, *Analyst* 80 (1955) 593.

⁶ K. BÜRGER, *Angew. Chem.* 54 (1941) 479.

⁷ W. ZIMMERMANN, *Mikrochem.* 31 (1944) 15, 33 (1948) 122, 35 (1950) 80, 40 (1952) 162.

⁸ A. DIRSCHERL, *Mikrochim. Acta* 1957, 421.

⁹ G. KAINZ, *Mikrochem.* 35 (1950) 466, 38 (1951) 124, 39 (1952) 1, 75.

¹⁰ W. SCHÖNIGER, *Mikrochim. Acta* 1954, 74.

¹¹ B. WURZSCHMITT, *Chem.-Ztg.* 74 (1950) 356; *Mikrochem.* 36/37 (1951) 769.

¹² G. KAINZ und A. RESCH, *Mikrochem.* 39 (1952) 292.

¹³ W. GROTE und H. KREKELER, *Angew. Chem.* 46 (1933) 106.

¹⁴ A. SCHÖBERL, *Angew. Chem.* 50 (1937) 334.

¹⁵ H. WAGNER und F. BÜHLER, *Mikrochem.* 36/37 (1951) 641.

¹⁶ W. SCHÖNIGER, *Mikrochim. Acta* 1955, 123, 1956, 869.

¹⁷ O. MIKL und J. PECH, *Chem. Listy* 46 (1952) 382, 47 (1953) 904.

¹⁸ W. KIRSTEN, *Mikrochem.* 34 (1949) 149.

¹⁹ F. E. CLARKE, *Anal. Chem.* 22 (1950) 553.

²⁰ J. A. NORTROP, *J. Gen. Physiol.* 31 (1948) 213. J. A. KUCK, M. DAUGHERTY und D. K. BATDORF, *Mikrochim. Acta* 1954, 297.

²¹ H. A. LAITINEN, W. P. JANNINGS und T. D. PARKS, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* 18 (1946) 355.

²² TH. LEIPERT, *Mikrochem., Pregl-Festschrift*, 1929, S. 266.

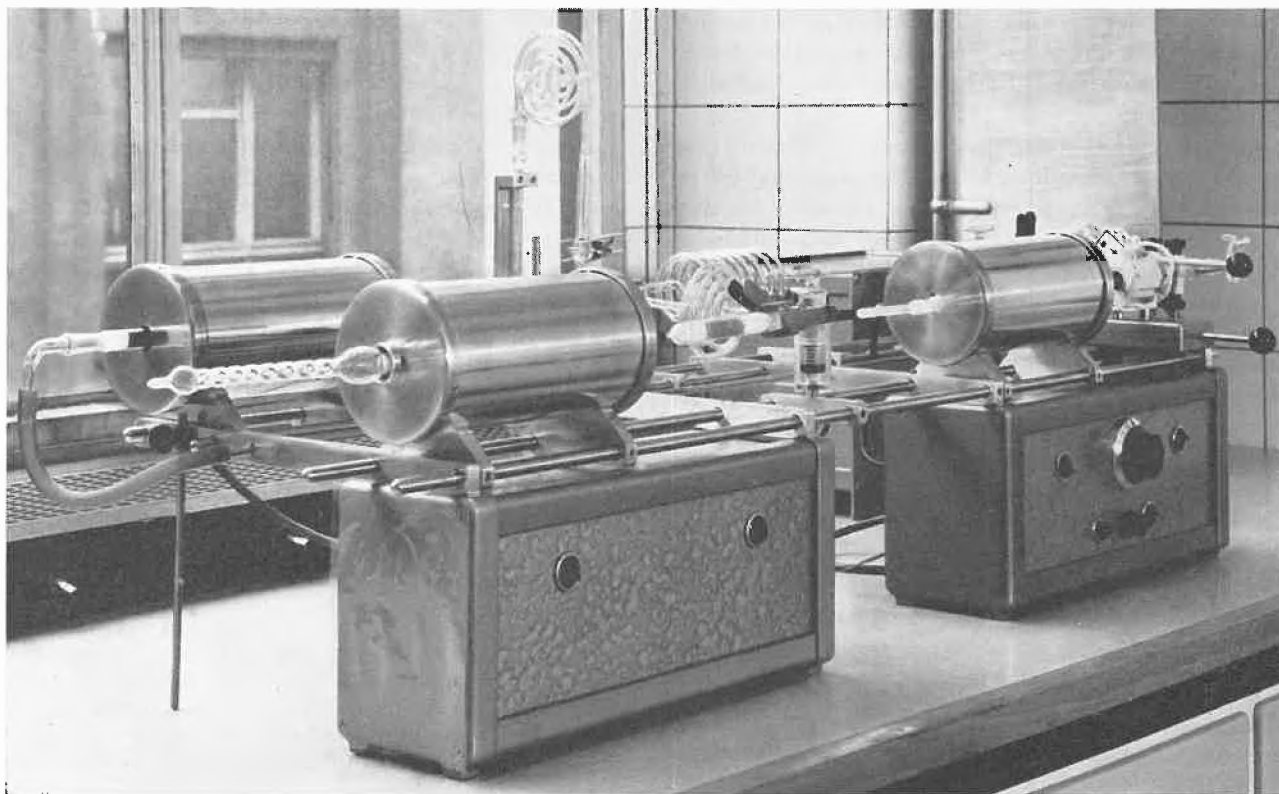


Abb. 2. Sauerstoffbestimmung nach UNTERZAUCHER, Verbrennungsautomat von Dr. HÖSLI
(aus dem mikroanalytischen Laboratorium der J. R. Geigy AG)

ist darin zu suchen, daß nur jene Verbindungen zuverlässige Werte ergeben, bei denen der Stickstoff in einer zur Ammoniakbildung geeigneten Bindung vorliegt bzw. in eine solche übergeführt werden kann³⁴.

Die Substanz wird mit Schwefelsäure unter Zusatz von Katalysatoren verascht und der Stickstoff in Ammoniumsulfat übergeführt^{35,36}. Durch Alkalisieren wird das Ammoniak freigesetzt, mit Wasserdampf in vorgelegte Säure übergetrieben und der Säureüberschuß mit Lauge zurücktitriert. Neben der Titration wurden – besonders für geringe Mengen – auch Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung³⁷ aufgegriffen.

Nach PREGL-DUMAS wird die Substanz, mit Kupferoxyd vermischt, in einem Verbrennungsrohr unter völligem Luft- bzw. Stickstoffausschluß im Kohlendioxidstrom verbrannt und der Stickstoff in einer Gasbürette (Azotometer) über 50prozentiger Kalilauge aufgefangen und gemessen.

Bei der Verbrennung der Substanz entstehen neben Stickstoff, Stickoxyden, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser noch größere Mengen gasförmiger Krackprodukte, weshalb das Verbrennungsrohr zur Oxydation dieser störenden Verbindungen mit Kupferoxyd beschickt ist und die Verbrennung mit sehr langsamer Strömungsgeschwindigkeit vor sich zu gehen hat. Me-

tallisches Kupfer, ein weiterer Bestandteil der Rohrfüllung, sorgt für die Reduktion der Stickoxyde und Entfernung des Sauerstoffs.

Diese Methode wurde ohne wesentliche Änderungen viele Jahre hindurch beibehalten, bis 1943 von ZIMMERMANN³⁸ eine Schnellmethode vorgeschlagen wurde, die statt bisher etwa 90 Minuten nur 25 bis 30 Minuten benötigte. Da er die Verbrennungsgase zweimal über die Rohrfüllung leitete, konnte mit größeren Strömungsgeschwindigkeiten gearbeitet werden.

In der Folge fand man Substanzen – unter andern Purine und Pyrimidine –, die zu tiefe Stickstoffwerte ergaben, und zwar deshalb, weil die Oxydationskraft des mit der Substanz vermischten Kupferoxydes zu gering war und man Abscheidung von «stickstoffhaltiger Kohle» nachweisen konnte. Einerseits erhöhte man die Temperaturen, andererseits wurden oxydierende Substanzen der Einwaage zugemischt oder man verzichtete auf ein Vermischen mit Kupferoxyd überhaupt und überschichtete die in ein Schiffchen eingewogene Substanz mit Oxydationsmitteln³⁹. Bei anderen organischen Substanzen hingegen wurden manchmal zu hohe Stickstoffwerte gefunden. Massenspektrographisch⁴⁰ konnte nachgewiesen werden, daß bei der Verbrennung in manchen

³⁴ G. KAINZ, *Österr. Chem.-Ztg.* 57 (1956) 242.

³⁵ F. PILCH, *Mh. Chem.* 32 (1921) 21.

³⁶ A. FRIEDRICH, *Z. physiol. Chem.* 216 (1933) 68.

³⁷ H. ROTH, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band 11, S. 195, Stuttgart 1953.

³⁸ W. ZIMMERMANN, *Mikrochem.* 31 (1944) 42.

³⁹ H. GYSEL, *Helv. Chim. Acta* 22 (1939) 1088, 35 (1952) 802.

⁴⁰ J. C. VAN METER, C. W. BAILEY und E. C. BRODIE, *Anal. Chem.* 23 (1951) 1638.

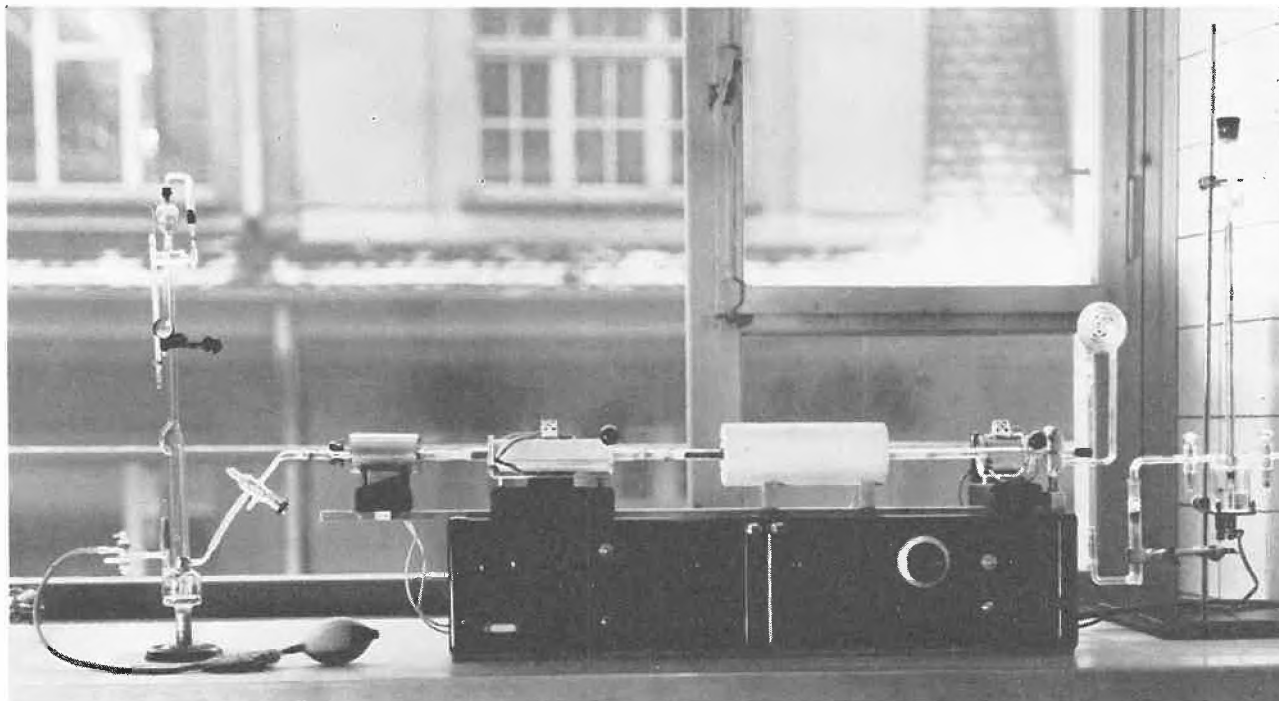


Abb. 3. Modifizierte Stickstoffbestimmung nach UNTERZAUCHER, Apparatur von Dr. HÜSLI
(aus dem mikroanalytischen Laboratorium der J.R.Geigy AG)

Fällen beträchtliche Mengen Methan entstehen, das noch bei 700 °C sehr beständig ist.

In eleganter Weise scheinen all diese Probleme durch einen Vorschlag von UNTERZAUCHER⁴¹ gelöst zu sein. Es wird auf jeden Zusatz eines festen Oxydationsmittels zur Substanzeinwaage verzichtet, in ein Schiffchen eingewogen und dann in einem Kohlendioxidstrom, dem Sauerstoff zugemischt wird, verbrannt. Am Ende des Verbrennungsrohres befindet sich eine ziemlich lange auf 500 °C erhitzte Schicht metallischen Kupfers, die den überschüssigen Sauerstoff quantitativ aus dem Gasstrom entfernt und die Stickoxyde reduziert. Der Stickstoff wird wie bisher in einem Azotometer über Lauge aufgefangen. Verschiedene Modifikationen dieser einfachen und raschen Methode (15 bis 20 Minuten werden für eine Bestimmung benötigt) wurden später veröffentlicht^{42, 43, 44, 45}.

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung

Über diese Methode, der wichtigsten in der organischen Analyse, sind seit den grundlegenden Arbeiten PREGLS eine Unzahl von Publikationen erschienen, die sich anfänglich mit Aufklärung von Fehlermöglichkeiten, später mit einer Vereinfachung und weitgehenden Automatisierung sowie Erleichterung zur Anlernung von

Hilfspersonal und um Aufsuchen neuer Möglichkeiten bemühten.

Prinzipiell sind zwei Wege eingeschlagen worden, die organische Substanz zu zerstören. Erstens der klassische der trockenen Verbrennung und zweitens der nasse Aufschluß⁴⁶.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege wird mehr für physiologisches Material und explosive Stoffe angewendet, da man einerseits nicht gerne auf die gleichzeitige Bestimmung des Wasserstoffes verzichtet und andererseits immer wieder bei verschiedenen Substanzgruppen auf Schwierigkeiten einer quantitativen Erfassung stößt. Da sie seltener angewendet wird, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff auf trockenem Wege nach PREGL erfolgt nach dem alten LIEBIGSchen Prinzip. Die in ein Schiffchen eingewogene Substanz wird durch Erhitzen im Sauerstoffstrom, der frei von Kohlendioxid und Feuchtigkeit sein muß, in einem horizontal liegenden Verbrennungsrohr vergast und die Dämpfe über einen erhitzten Kontakt geleitet, an dem die Verbrennung zu Kohlendioxid und Wasser stattfindet. Die aus dem Verbrennungsrohr austretenden Gase werden durch Absorptionsröhrchen geleitet und diese vor und nach der Analyse gewogen.

a) Verbrennung der Substanz

Schon PREGL hat im Laufe seiner Studien beobachtet, daß nicht alle Substanzen gleich leicht quantitativ zu

⁴¹ J. UNTERZAUCHER, *Chem.-Ing.-Techn.* 22 (1950) 128, *Mikrochem.* 36/37 (1951) 706.

⁴² A. DIRSCHERL, W. PADOWETZ und H. WAGNER, *Mikrochem.* 38 (1951) 271.

⁴³ W. MANSER und A. EGLI, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1048.

⁴⁴ W. KIRSTEN, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1084.

⁴⁵ G. INGRAM, *Mikrochim. Acta* 1953, 131.

⁴⁶ D. D. VAN SLYKE, J. FOLCH und J. PLATZIN, *J. Biol. Chem.* 136 (1940) 509.



Abb. 4. Apparatur zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (aus dem mikroanalytischen Laboratorium der J. R. Geigy AG)

oxydieren sind. Er hat daher einige definierte Maßnahmen (festgelegte und langsame Strömungsgeschwindigkeit, Reguliersystem, um Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit während der Verbrennung zu vermeiden, individuelle Verbrennung jeder Substanz von Hand usw.) vorgeschlagen, die für die Güte seiner Ergebnisse verantwortlich waren. Spätere Änderungen an diesem System sollten vor allem eine quantitative Verbrennung unter schnelleren und einfacheren Bedingungen erreichen. Bei der sogenannten «Verbrennung im leeren Rohr»⁴⁷ wird bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffstromes auf das mehr als 10fache der PREGL'schen Methode gesteigert und ohne Kontakt verbrannt. In jüngster Zeit wurden bei anderen Schnellmethoden hingegen wieder neue Kontaktmaterialien^{48, 49} (Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat, Kobaltoxyd Co_3O_4 und andere) vorgeschlagen, die sogar ein Herabsetzen der Verbrennungstemperatur bis 500°C erlauben. So ist man heute in der Lage, die Verbrennung in 10 bis 15 Minuten ohne Schwierigkeiten auszuführen.

b) Abtrennung störender Verbrennungsprodukte

Ein Großteil der Elemente, die noch neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in organischen Substanzen vorhanden sind, ergibt störende Verbindungen,

⁴⁷ G. INGRAM, *Mikrochim. Acta* 36/37 (1951) 690.

⁴⁸ J. KÖRBL, *Mikrochim. Acta* 1956, 1705. J. HORÁČEK und J. KÖRBL, *Chem. & Ind.* 1958, 101.

⁴⁹ M. VEČEŘA, D. ŠNOBL und L. SYNEK, *Mikrochim. Acta* 1958, 9. M. VEČEŘA und L. SYNEK, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 23 (1958) 331, 1202.

die aus dem Gasstrom entfernt werden müssen. Für Schwefel und Halogen verwendet man auch heute noch metallisches Silber. Ein Problem für sich stellen die Stickoxyde dar. PREGL verwendete zu ihrer Bindung Bleidioxyd, das jedoch den Nachteil hat, Wasser und unter Umständen auch Kohlendioxyd zurückzuhalten und das außerdem von unterschiedlicher Qualität sein kann⁵⁰. Neben Kupfer^{51, 52, 57}, das den Nachteil baldiger Erschöpfung hat, sind zahlreiche Absorptions- und Reaktionsmittel versucht worden. Von diesen hat in jüngerer Zeit das Mangandioxyd⁵³ am meisten Verbreitung gefunden. Immer mehr muß mit dem Auftreten von Substanzen, die noch andere störende Elemente enthalten, gerechnet werden (z. B. Phosphor, Fluor, Silicium u. a.). In neuerer Zeit beschäftigen sich verschiedene Arbeiten^{54, 55, 56} mit diesen Problemen.

c) Bestimmung von Kohlendioxyd und Wasser

Während sich im Laufe der letzten 15 Jahre praktisch bei allen routinemäßig ausgeführten Analysen volumetrische Endbestimmungsmethoden durchgesetzt haben und obwohl gerade bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-

⁵⁰ F. R. CROPPER, *Mikrochim. Acta* 1954, 25.

⁵¹ J. LINDNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 55 (1922) 2025; *Z. anal. Chem.* 66 (1925) 305

⁵² G. KAINZ, *Mikrochim. Acta* 39 (1952) 166.

⁵³ R. BELCHER und G. INGRAM, *Anal. Chim. Acta* 4 (1950) 401.

⁵⁴ R. BELCHER, J. E. FILDES und A. J. NUTTEN, *Anal. Chim. Acta* 13 (1955) 431.

⁵⁵ C. A. RUSH, S. S. CRUIKSHANK und E. J. H. RHODES, *Mikrochim. Acta* 1956, 858.

⁵⁶ R. N. MCCOY und E. L. BASTIN, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1776.

⁵⁷ J. UNTERZAUCHER, *Mikrochim. Acta* 1957, 448.

Bestimmung die ersten Vorschläge in das Jahr 1922⁵¹ zurückreichen, wird doch heute noch fast durchwegs gravimetrisch gearbeitet. Dies hat zwei Nachteile: Erstens kann die Genauigkeit kaum mehr erhöht werden, und zweitens ist die Geschwindigkeit nicht mehr wesentlich zu steigern. Immerhin sind bereits zahlreiche und gerade in jüngster Zeit einige bemerkenswerte Vorschläge, die auf eine Änderung und Verkürzung der Endbestimmung hinzielen, gemacht worden.

Einmal sei der Vorschlag von UNTERZAUCHER⁵⁷ genannt, der Kohlenstoff und Wasserstoff auf jodometrischem Wege in einer kombinierten Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Apparatur bestimmt, wobei es wegen des günstigen Umrechnungsfaktors sogar möglich ist, die Einwaage zu verkleinern.

Die Substanz wird im Luftstrom über Kupferoxyd verbrannt, mit metallischem Kupfer der überschüssige Sauerstoff entfernt und die Stickoxyde zerlegt. Das Wasser wird ausgefroren und das Kohlendioxyd durch eine angeschlossene Sauerstoffapparatur geschickt – also am Kohlekontakt zu Kohlenoxyd reduziert. Dieses wird über Anhydrojodsäure geleitet, wobei Oxydation zu Kohlendioxyd stattfindet und die äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird, die dann jodometrisch bestimmt wird. Unmittelbar darauf wird das ausgefrorene Wasser durch Erhitzen der Kühlfalle ebenfalls über den Kohlekontakt geleitet, wobei wieder Kohlenoxyd entsteht, das auch wie vorher jodometrisch bestimmt wird.

Weiterhin werden manometrische Verfahren^{58, 59} vorgeschlagen, die allerdings vorwiegend für ¹⁴C-Verbindungen Anwendung finden. Im Anschluß an eine PREGLsche Verbrennung sind anstelle der Absorptionsgefäße Kühlfallen vorhanden, in denen das Wasser bei -80°C und das Kohlendioxyd bei -190°C ausgefroren werden. Nach Anschluß an ein Manometer wird evakuiert und fraktioniert aufgetaut und der Druck gemessen.

In neuerer Zeit verdienen Vorschläge aus der Eisenindustrie zur schnellen Bestimmung des Kohlenstoffes mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden Aufmerksamkeit. So die coulometrische Kohlenstoffbestimmung mit elektrolytisch-potentiometrischer Endpunktsanzeige von OELSEN und Mitarbeitern⁶⁰.

Die Kohlensäure wird unter Bildung von Bariumcarbonat gebunden und die hierbei eintretende Konzentrationsänderung der Lösung potentiometrisch beobachtet. Die durch die Absorption verbrauchte Menge Barytlauge wird elektrolytisch erneuert, bis das Ausgangspotential wieder erreicht wird. Die hierfür benötigte Strommenge wird in Coulomb gemessen und daraus die absorbierte Menge Kohlendioxyd bzw. der Kohlenstoffgehalt der Probe errechnet.

Ein weiteres Verfahren wurde von MALISSA⁶¹ mitgeteilt. Die Bestimmung des Kohlenstoffes beruht auf der kontinuierlichen Messung der Leitfähigkeitsänderung, die eine verdünnte Natronlauge beim Durchleiten koh-

lendioxydhaltiger Gase erfährt, wobei der Vorgang laufend registriert wird.

Schlußbetrachtungen

So wurden die PREGLschen Methoden im Laufe der letzten vier Jahrzehnte in mehrfacher Hinsicht abgeändert. Erstens wurden sie so gestaltet, daß sie unter entsprechender Anleitung und Beaufsichtigung von Hilfspersonal ausgeführt werden können und weniger Zeit beanspruchen. Früher benötigte man eine Stunde und mehr für eine Analyse. Durch Einführung sogenannter «Schnellmethoden» – die besonders während der letzten zehn Jahre aufkamen – konnte die Analysendauer auf ein Drittel dieser Zeit und noch weniger reduziert werden. Zweitens mußten die Methoden den neu aufgefundenen Substanzen angepaßt werden, die schwieriger zu analysieren waren oder verschiedene störende Elemente enthielten, und drittens – worauf hier nicht näher eingegangen wurde – sind einige erfolgreiche Versuche unternommen worden⁶², die Größenordnung der Einwaage um eine Zehnerpotenz herabzusetzen.

Die Entwicklung zeigt immer wieder die Unentbehrlichkeit der Mikromethoden in der analytischen Chemie, mehr noch, sie bekommen immer wieder neue Impulse und werden immer wichtiger. Gerade heute befinden wir uns in einem Stadium erhöhter Aktivität, da versucht wird, physikalisch-chemische Methoden zu verwenden um die menschlichen Fehler mehr auszuschalten und die Analysendauer noch mehr zu verkürzen. Damit scheint allerdings leider ein wesentlicher Vorteil der bisherigen Mikromethodik aufgegeben zu werden. Es war das Bestreben mit minimalsten Hilfsmitteln, die man sich mit einigen glasbläserischen Kenntnissen und basterischem Können teilweise selbst schaffen konnte, ein Maximum an Leistung hervorzubringen. Dieser Grundsatz wird immer mehr verlassen, und man scheut sich heute nicht, Apparaturen mit großem mechanischem und elektronischem Aufwand einzusetzen.

Es ist in vielen Laboratorien ein tägliches Problem, eine immer größere Anzahl verschiedenster Bestimmungen in kürzester Zeit auszuführen und mit weniger Hilfskräften auszukommen. Automatisierung kommt diesen Wünschen entgegen. Zweifellos sind die Routinemethoden der organischen Elementaranalyse prädestiniert, vollautomatisch ausgestaltet zu werden.

In der Septemerausgabe 1957 von *Chemical Engineering* war der Satz zu lesen:

«Es ist nicht schwer, den Zeitpunkt vorauszusehen, da das vollkommen automatisch arbeitende Kontroll-Labor (einwägen, analysieren und registrieren der Werte) allgemein üblich sein wird...»

Allerdings wird bis zur Erfüllung dieses sehr optimistischen Zukunftsbildes noch mancher Handgriff getan werden müssen, und noch viele Gedanken werden zu seiner Verwirklichung beitragen müssen.

⁵⁸ J. J. NAUGHTON und M. M. FRODYMA, *Anal. Chem.* 22 (1950) 711.

⁵⁹ W. SCHÖNICER, *Mikrochim. Acta* 1957, 545.

⁶⁰ W. OELSEN, G. GRAUE und H. HAASE, *Angew. Chem.* 63 (1951) 557, 64 (1952) 24.

⁶¹ H. MALISSA, *Mikrochim. Acta* 1957, 553.

⁶² W. J. KIRSTEN, *Microchem. J.* 2 (1958) 179.

Quantitative mikroanalytische Bestimmung funktioneller Gruppen organischer Verbindungen*

Von Wolfgang Schöniger

Mikroanalytisches Laboratorium der pharmazeutisch-chemischen Abteilung der Sandoz AG, Basel

Die quantitative Bestimmung der Elemente einer organischen Verbindung führt letzten Endes zur Auffindung bzw. bei bekannten Substanzen zur Bestätigung der Bruttoformel. Wenn, allgemein gesprochen, genauere Angaben über die zu analysierende Substanz gemacht werden sollen, so müssen zusätzlich andere Methoden verwendet werden. Obzwar heute zu diesem Zweck eine Vielzahl von physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden dem Chemiker zur Verfügung stehen, so z. B. die Bestimmung der UV- und IR-Absorptionsspektren, der Kernresonanz, Rotationsdispersion, Aufnahmen von Polarogrammen usw., haben die rein chemischen Methoden zur Bestimmung funktioneller Gruppe ihre Bedeutung behalten. In vielen Fällen können sie zusammen mit physikalischen Verfahren erfolgreicher verwendet werden als die einzelnen Methoden allein. Wie im folgenden an einigen Beispielen gezeigt werden soll, ist das Gebiet der chemischen Bestimmung funktioneller Gruppen, auch wenn die meisten dieser Methoden schon seit Jahrzehnten bekannt und in Gebrauch sind, noch lange nicht abgeschlossen, sondern in ständiger Entwicklung begriffen.

Wenn in einer organischen Verbindung funktionelle Gruppen bestimmt werden sollen, ist zunächst zu unterscheiden, ob bei einer unbekanntem Substanz die Struktur des Moleküls aufgeklärt oder ob die Reinheit eines bekannten Stoffes geprüft werden soll. Je nachdem müssen verschiedene Ansprüche an die verwendeten Methoden gestellt werden.

Strukturaufklärung

Werden funktionelle Gruppenbestimmungen für die Strukturaufklärung verwendet, so ist in vielen Fällen eine Genauigkeit von $\pm 10\%$ bereits ausreichend. Es handelt sich ja stets darum, daß die Unterscheidung zu treffen ist, ob 0, 1, 2 oder mehrere Gruppen vorhanden sind. Eine größere Genauigkeit ist nur dann erforderlich, wenn «kleine Gruppen» (z. B. aktiver Wasserstoff) in Substanzen mit großem Molekulargewicht zu bestimmen sind. Man kann daher zu diesem Zweck auch solche Methoden verwenden, die eine geringere Genauigkeit aufweisen.

Reinheitsprüfung

Die Überprüfung der Reinheit einer Substanz mittels Elementaranalyse kann in den meisten Fällen nicht

durchgeführt werden. Verunreinigungen von mehreren Prozenten machen sich nur durch Schwankungen innerhalb der Fehlergrenze bemerkbar, wenn der Begleitstoff ein ähnliches Atomverhältnis hat wie die zu prüfende Substanz («Idealfall»: Gemische von $C_2H_5OC_2H_5$ und $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ geben stets die gleichen Prozentwerte wie die entsprechenden reinen Substanzen). Die Elementaranalyse kann nur dann mit Erfolg eingesetzt werden, wenn in der möglichen Verunreinigung ein Element vorkommt, das in der zu prüfenden Substanz nicht enthalten ist, oder umgekehrt.

In allen diesen Fällen ist eine Gruppenbestimmung vorzuziehen, da die funktionelle Gruppe für eine organische Verbindung charakteristischer ist als die Elemente. Man hat bei der Wahl der zu bestimmenden Gruppe dann nur darauf zu achten, daß sie nur in den Verunreinigungen vorkommt (im obigen Beispiel könnte die Reinheit des Äthers entweder durch die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes oder der OH-Gruppe überprüft werden).

Schwierigkeiten bei Gruppenbestimmungen

Bei der Elementaranalyse wird die zu analysierende Substanz völlig zerstört, d. h. in einfache anorganische Verbindungen übergeführt. Daraus ergibt sich, daß man in der Wahl der Reaktionsbedingungen einen sehr großen Spielraum hat. Bei der Bestimmung funktioneller Gruppen liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Es werden in allen Fällen Synthesen bzw. Abbaureaktionen durchgeführt, und zwangsläufig treten alle Schwierigkeiten auf, die dem präparativ arbeitenden organischen Chemiker geläufig sind. Der Ablauf dieser Reaktionen kann nur in gewissen Grenzen, sei es durch Konzentrationserhöhung, sei es durch Temperatursteigerung oder durch Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes durch Entfernung eines Reaktionsproduktes beeinflusst werden. Dabei muß noch stets darauf geachtet werden, daß eine «100prozentige Ausbeute» erhalten wird.

Als Beispiel für die analytische Verwendung einer Synthese sei auf die Carbonylgruppenbestimmung über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon oder die Hydroxylgruppenbestimmung mittels Acetylierung hingewiesen. Abbaureaktionen werden z. B. bei der Bestimmung primärer Aminogruppen nach VAN SLYKE oder bei der C-Methylgruppen-Bestimmung mittels Chromsäureoxydation verwendet.

Die bisher angeführten Gesichtspunkte geben zugleich die Richtung an, in der die Weiterentwicklung der chemischen Methoden zur Bestimmung funktioneller Grup-

* Vortrag anlässlich der Winterversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 31. Januar 1959 in Freiburg.

Tab. 1. Methoden zur mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen

| Zu bestimmende Gruppe | Prinzip | Endbestimmung |
|---------------------------------|---|--|
| Hydroxyl | a) Acetylierung b) Bestimmung des aktiven Wasserstoffs | maßanalytisch gasvolumetrisch |
| aktiver Wasserstoff | Umsetzung mit GRIGNARD-Reagens | gasvolumetrisch |
| Carboxyl | direkte bzw. indirekte Titration | maßanalytisch |
| Säureanhydrid, Lacton | Hydrolyse mit überschüssiger Lauge | maßanalytisch |
| Säureamide | Verseifen mit Lauge | maßanalytisch |
| Acetyl (Acyl) | Verseifen | maßanalytisch gaschromatographisch |
| C-Methyl | Oxydation mit Chromsäure | maßanalytisch (papier-, gaschromatographisch) |
| C=C | a) Anlagerung von Wasserstoff b) Umsetzung mit LiAlH ₄ | gasvolumetrisch (a, b) manometrisch (a, b) maßanalytisch (b) |
| C≡C | Anlagerung von Silbernitrat | maßanalytisch |
| Carbonyl | Umsetzung mit Nitrophenylhydrazinen | gravimetrisch maßanalytisch |
| O-Alkyl | Hydrolyse mit HJ | maßanalytisch gaschromatographisch |
| Vinyläther | Umsetzung mit Jod und Alkohol | maßanalytisch |
| N-Alkyl | Umsetzung mit HJ siehe O-Alkyl | |
| primäres Amino | Reaktion mit salpetriger Säure | gasvolumetrisch |
| α-Aminosäuren | a) direkte Titration b) Umsetzung mit Ninhydrin c) Reaktion mit salpetriger Säure | maßanalytisch maßanalytisch gasvolumetrisch |
| Mercapto | a) Oxydation mit Jod b) Reduktion von Cu(II) | maßanalytisch |
| Disulfid, Thioäther | Oxydation mit Brom | maßanalytisch |

pen in den letzten Jahren erfolgt ist bzw. in nächster Zeit erfolgen wird:

Eine bessere Genauigkeit bei den einzelnen Bestimmungen kann durch Verwendung moderner maßanalytischer bzw. elektrometrischer Titrationsmethoden zur Endbestimmung erzielt werden. Verluste während durchzuführenden Reaktionen können durch den Gebrauch exakt konstruierter Ganzglas- bzw. Schliffgeräte vermieden werden. Automatische Konstanthaltung von Temperaturen, Drucken, Arbeiten im Vakuum, genaues Einhalten verschiedenster Bedingungen usw. bieten beim heutigen Stand der Apparatechnik keine Schwierigkeit. Eine sinnvolle Kombination mit modernsten physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden bietet oft völlig neue Möglichkeiten.

Da es unmöglich ist, auf alle bekannten Methoden (Tabelle 1) und deren Entwicklung einzugehen, sollen im folgenden nur einige Beispiele für Bestimmungen funktioneller Gruppen gebracht werden. An diesen soll gezeigt werden, wie seit Jahrzehnten als ausgearbeitet geltende Verfahren durch Anwendung neuer Arbeitstechniken in letzter Zeit wesentlich verbessert wurden bzw. noch weiter entwickelt werden. Ein kurzes Eingehen auf die «historischen Grundlagen» kann dabei nicht vermieden werden.

Die Bestimmung von Alkoxygruppen

Die Methode beruht bekanntlich auf der Beobachtung von ZEISEL¹, daß Substanzen, die an O bzw. an S ge-

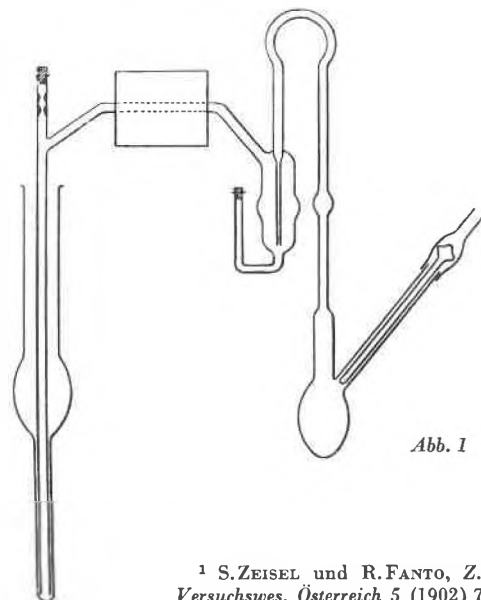


Abb. 1

¹ S. ZEISEL und R. FANTO, Z. landw. Versuchswes. Österreich 5 (1902) 729.

bundene Alkylgruppen besitzen, diese mit siedender Jodwasserstoffsäure quantitativ als Alkyljodid abspalten. Bereits während der Ausarbeitung der Mikroelementaranalyse entwickelte PREGL² ein einfaches Gerät für die Mikromethoxybestimmung nach dem ZEISELschen Prinzip (Abb. 1). Diese einfache Apparatur hat sich jahrzehntelang bewährt, nur wird das entstandene Alkyljodid seit langem nicht mehr gravimetrisch als AgJ, sondern maßanalytisch nach VIEBÖCK und BRECHER³ bzw. LEIPERT⁴ bestimmt.

Von den zahlreichen Modifikationen des PREGLschen Apparates soll hier nur auf die Apparatur von VIEBÖCK und KLINTZ⁵ hingewiesen werden, da diese einige wesentliche Vorteile besitzt (Abb. 2). Man kann mit diesem Gerät ohne weiteres auch im Halbmikromaßstab, d. h. mit 10 bis 50 mg Substanz, arbeiten, ebenso können

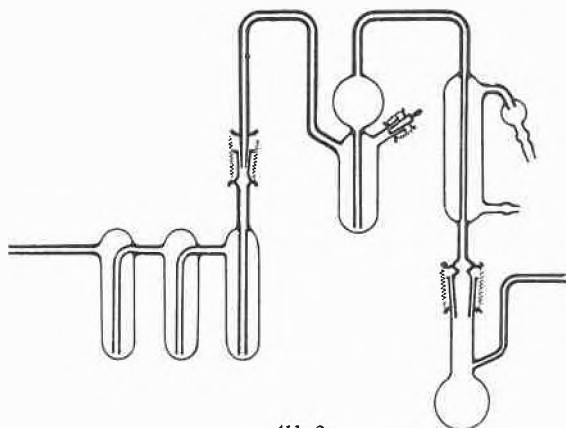


Abb. 2

flüchtige Verbindungen im gleichen Apparat analysiert werden. Das Gerät kann zudem auch noch für N-Alkyl-Bestimmungen verwendet werden. Mechanisch ist diese Apparatur viel stabiler als die ursprüngliche PREGLsche, da als verbindende Rohrteile nur dickwandige Kapillaren verwendet werden.

Die Unterscheidung, ob in einer Verbindung Methoxy-, Äthoxy- oder andere Alkoxygruppen vorhanden sind, konnte aber bisher, auch qualitativ, nicht leicht getroffen werden. Waren zudem verschiedene Alkoxygruppen im Molekül vorhanden, so konnte deren Identifikation bzw. quantitative Bestimmung nebeneinander nur mittels umständlicher Verfahren^{6, 7, 8, 9} vorgenommen werden. Trotz dieser eben erwähnten Nachteile schien aber das Problem der Alkoxygruppenbestimmung gelöst.

² F. PREGL, *Die quantitative organische Mikroanalyse*, 1. Auflage, Berlin 1917.

³ F. VIEBÖCK und C. BRECHER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 63 (1930) 3207.

⁴ TH. LEIPERT, *Mikrochem., Pregl-Festschrift*, 1929, S. 266.

⁵ In HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse*, 10. Auflage, Band III, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955, S. 298.

⁶ W. KÜSTER und M. MAAG, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 127 (1923) 190.

⁷ R. WILLSTÄTTER und M. UTZINGER, *Ann. Chem.* 382 (1911) 148.

⁸ A. FRIEDRICH, *Mikrochem.* 7 (1929) 185.

⁹ M. FURTER, *Helv. Chim. Acta* 21 (1938) 877.

In jüngster Zeit sind nun zwei Arbeiten von KRATZL und GRUBER¹⁰, sowie VERTALIER und MARTIN¹¹ erschienen, die es durch Verwendung einer neuen Arbeitstechnik, nämlich der Gaschromatographie, gestatten, verschiedene Alkoxygruppen nebeneinander zu identifizieren und zu bestimmen.

Prinzipiell handelt es sich bei diesen Verfahren darum, daß die entstandenen Alkyljodide unter Kühlung zunächst absorbiert werden. Für die folgende gaschromatographische Trennung wird das Absorptionsrohr erwärmt und die Alkyljodide mit Stickstoff in die bereits erwärmte Trennkolonne übergeführt. Die aus der Kolonne mit dem Trägergas ausströmenden Alkyljodide werden einzeln in einem Absorptionsgefäß aufgefangen und anschließend wie üblich nach VIEBÖCK und BRECHER³ maßanalytisch bestimmt. Die Fehlergrenze liegt nach den Angaben der Autoren im üblichen Rahmen.

Die Bestimmung von Acyl- und C-CH₃-Gruppen

Ohne auf die Entwicklung der verschiedenen mikroanalytischen Methoden für die Bestimmung näher einzugehen, sei doch erwähnt, daß bereits PREGL und seine Schule^{12, 13, 14} Verfahren für die Mikroacetylbestimmung beschrieben. Seither sind zahlreiche Modifikationen bzw. Verbesserungen beschrieben worden. Hauptgründe für die ständige Bearbeitung dieser Gruppenbestimmung sind: 1. daß es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist, ein «universelles» Verseifungsmittel zu finden, und 2. Fehlermöglichkeiten bei der Destillation und anschließenden Titration der entstandenen Essigsäure.

Beruhend auf einem Makroverfahren von KUHN und L'ORSA¹⁵ wurde ferner vor etwa 25 Jahren eine Mikrobestimmung für C-ständige Methylgruppen ausgearbeitet¹⁶. Die Substanz wird dazu in einem Chromschwefel-

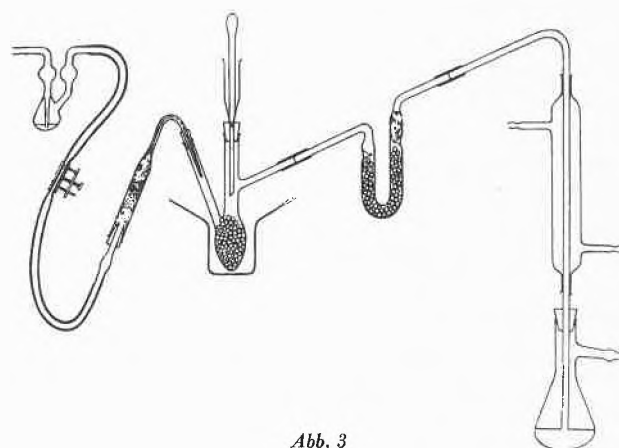


Abb. 3

¹⁰ K. KRATZL und K. GRUBER, *Mh. Chem.* 89 (1958) 618.

¹¹ N. VERTALIER und F. MARTIN, *Chim. Anal.* 40 (1958) 80.

¹² F. PREGL und A. SOLTYS, *Mikrochem.* 7 (1929) 3.

¹³ W. HURKA und H. LIEB, *Mikrochem.* 29 (1941) 258.

¹⁴ W. HURKA, *Mikrochem.* 30 (1942) 30, 31 (1943) 5.

¹⁵ R. KUHN und F. L'ORSA, *Z. angew. Chem.* 44 (1931) 847.

¹⁶ R. KUHN und H. ROTH, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 66 (1933) 1274.

säuregemisch unter Rückfluß erhitzt, wobei die Oxydationsbedingungen so gewählt sind, daß die am C gebundenen Methylgruppen zu Essigsäure abgebaut werden. Das ursprüngliche Destillationsgerät nach PREGL (Abb. 3) wurde schließlich von WIESENBERGER^{17, 18} durch eine völlig neue Apparatur ersetzt, in der sowohl Acetyl- als auch C-CH₃-Gruppen bestimmt werden können (Abb. 4);

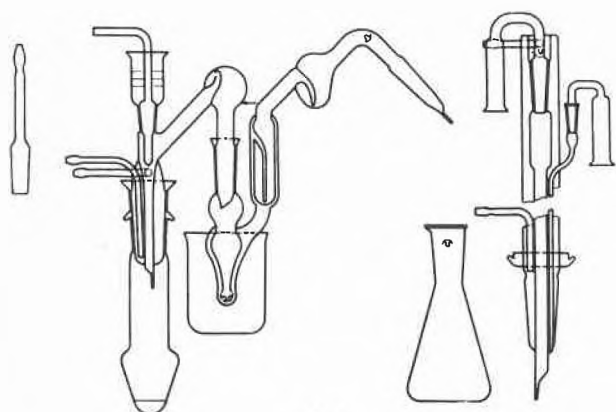


Abb. 4

SCHÖNIGER und Mitarbeiter¹⁹ wiesen ferner darauf hin, daß bei Einhaltung bestimmter Bedingungen, bei beiden Methoden die entstandene Essigsäure in einem Kjeldahl-Apparat quantitativ abdestilliert werden kann.

Seit einigen Jahren hatte es den Anschein, als ob sämtliche Möglichkeiten, die diese Verfahren bieten, erschöpft seien. KARRER und Mitarbeiter^{20, 21, 22} machten nun die Beobachtung, daß bei schneller Oxydation mit verdünnter Chromschwefelsäure und rascher Destillation der Spaltprodukte außer Essigsäure auch andere flüchtige Säuren entstehen, die es gestatten, wertvolle Rückschlüsse auf die zu analysierende Substanz zu ziehen.

Für die Trennung dieser Säuren und deren Identifikation wurde von oben genannten Autoren die Papierchromatographie herangezogen. Man oxydiert und destilliert im WIESENBERGER-Apparat (siehe Abb. 4), neutralisiert das Destillat mit NaOH, engt die Lösung im Vakuum ein und stellt über einen Ionenaustauscher die freien Säuren her. Diese werden in ihre Diäthylaminsalze übergeführt, die konzentrierte Lösung getrennt und die einzelnen Säuren am Chromatogramm identifiziert²³.

Es ist ferner möglich, auch bei dieser Methode die im vorhergehenden Beispiel erwähnte Gaschromatographie zur Trennung zu verwenden^{23a}.

¹⁷ E. WIESENBERGER, *Mikrochem.* 33 (1947) 51.

¹⁸ E. WIESENBERGER, *Mikrochim. Acta* 1954, 127.

¹⁹ W. SCHÖNIGER, H. LIEB und M. G. EL DIN IBRAHIM, *Mikrochim. Acta* 1954, 96.

²⁰ C. F. GARBERS, H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1336.

²¹ H. BICKEL, H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 664.

²² R. ENTSCHSEL, C. H. EUGSTER und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1263.

²³ B. LINDQUIST und T. STORGÅRDS, *Acta. Chem. Scand* 7 (1953) 87.

^{23a} H. SPINGLER und F. MARKERT, *Mikrochim. Acta* 1959, 122.

Die Bestimmung von Carbonylgruppen

Von den vielen zur Bestimmung der Carbonylgruppe in der Literatur^{24, 25} angegebenen Methoden sind nur wenige zu einem Mikroverfahren entwickelt worden. Die Problematik einer Gruppenbestimmung ist in diesem Fall besonders klar erkenntlich, da es sich ja darum handelt, im Idealfall eine Methode zu finden, mit welcher sowohl Aldehyde als auch Ketone erfaßt werden können. Die meisten der in der Fachliteratur beschriebenen Methoden beruhen auf der Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe, d.h. auf der Bildung von Oximen, Hydrazonen und Semicarbazonen. Man bestimmt entweder das entstandene Derivat oder das überschüssige Reagens²⁶.

Lange Zeit war nur die Mikromethode von FALKENHAUSEN²⁷ bekannt.

In einer Apparatur, die der für die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes ähnlich ist (Abb. 5), wird die Substanz mit überschüssigem Phenylhydrazin umgesetzt. Das nicht zur

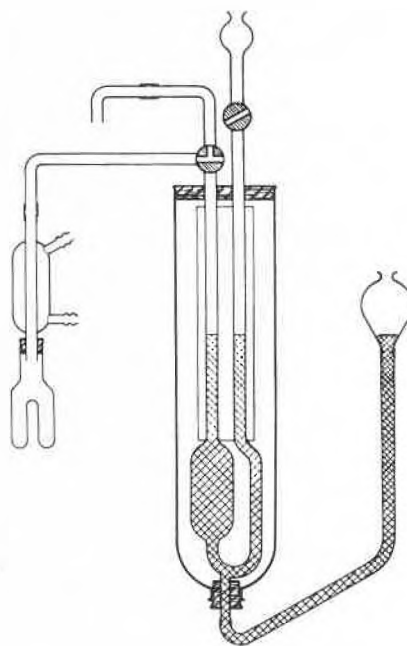


Abb. 5

Hydrazonbildung verwendete Reagens wird durch Reaktion mit Fehlingscher Lösung als Stickstoff gasvolumetrisch bestimmt. Dieses Verfahren ist umständlich, nur beschränkt anwendbar und mit vielen Fehlerquellen behaftet. Es konnte sich daher nicht durchsetzen.

Durch die Verwendung von nitrosubstituierten Phenylhydrazinen ist es in jüngster Zeit gelungen, eine einfache Mikromethode zu entwickeln, die sowohl in apparativer Hinsicht wesentlich besser als die oben erwähnte

²⁴ J. MITCHELL jr., in *Organic Analysis*, Band I., New York/London 1953, S. 243.

²⁵ J. G. P. FARR, *Ind. Chemist* 31 (1955) 464.

²⁶ T. S. MA, J. LONGUN und P. P. MAZELLA, *Microchem. J.* 1 (1957) 67.

²⁷ F. V. FALKENHAUSEN, *Z. anal. Chem.* 99 (1934) 241.

ist als auch, chemisch gesehen, universeller anwendbar ist. Zudem ist es möglich, die Endbestimmung entweder bei Serienuntersuchungen volumetrisch oder bei Einzelbestimmungen gravimetrisch vorzunehmen. Bei beiden Verfahren können die quantitativ gesammelten Hydrazone für Schmelzpunktsbestimmungen und die Ermittlung anderer physikalischer Konstanten verwendet werden.

Bei der volumetrischen Bestimmung^{28,29,30} wird die zu untersuchende Substanz mit einer nitrosubstituierten Phenylhydrazinlösung bekannten Gehaltes umgesetzt. Das nicht zur Hydrazonbildung verbrauchte Reagens wird mit Titantri-

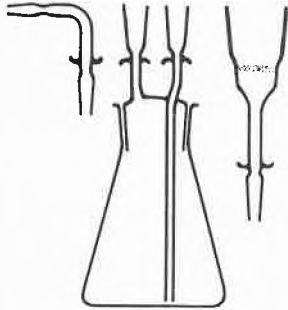


Abb. 6

²⁸ W. SCHÖNIGER und H. LIEB, *Mikrochem.* 38 (1951) 165.

²⁹ W. SCHÖNIGER, H. LIEB und K. GASSNER, *Mikrochim. Acta* 1953, 434.

³⁰ PREGL-ROTH, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 7. Auflage, Wien 1958, S. 260.

chloridlösung reduziert und dessen Überschuß mit Eisen-III-ammoniumsulfat maßanalytisch erfaßt.

Bei der gravimetrischen Endbestimmung²⁶ wird die gelöste Substanz ebenfalls mit einer überschüssigen 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Das Reagens wird entfernt und schließlich der Gehalt an CO-Gruppen mittels einer genauen Wägetechnik gravimetrisch bestimmt.

Schlußbemerkungen

Die eben gebrachten Beispiele sollen zeigen, in welcher Richtung die Entwicklung von «klassischen» Methoden verlaufen ist bzw. kann. Es ist damit aber nicht gesagt, daß in nächster Zukunft nicht ganz neue Verfahren für die Bestimmung funktioneller Gruppen ausgearbeitet werden können. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß völlig neue chemische Prinzipien aufgefunden werden. Es wird aber bestimmt möglich sein, die zahlreichen meist physikalischen Verfahren, die in den letzten Jahren sehr vervollkommen wurden und daher auch eine immer allgemeinere Anwendung finden, im vermehrten Maße für Gruppenbestimmungen heranzuziehen. Schon jetzt sind z. B. qualitative und quantitative Gruppenbestimmungen durch IR- und UV-Spektroskopie möglich.

Es ist andererseits aber als sicher anzunehmen, daß die chemischen Mikromethoden, die beinahe vor fünf Jahrzehnten von PREGL zum Teil empirisch entwickelt und seither weitgehend ausgearbeitet und theoretisch fundiert worden sind, ihre Bedeutung in der analytischen Laboratoriumspraxis auch weiterhin beibehalten werden.

Qualitative Mikroanalyse und chemische Mikroskopie*

Von HANS WALDMANN

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Zusammenfassung und Ausblick

Es wird eine Übersicht über die Arbeitsweise der mikrochemischen qualitativen Analyse gegeben. Die Überlegungen, die zur Entwicklung hochempfindlicher, selektiver und spezifischer Nachweisreaktionen dienen, werden besprochen und an Beispielen von anorganischen und organischen Anwendungen erläutert. Die Probleme der mikroskopischen Mikrochemie werden an Untersuchungen aus der Histochemie dargestellt.

Für die meisten anorganischen Ionen gibt es heute zuverlässige mikrochemische Nachweisverfahren, sowohl für die Bearbeitung kleinster Substanzmengen als auch zur Prüfung auf Spurenelemente. Für die Probleme der organischen Chemie stehen ebenfalls eine Reihe interessanter Verfahren zur Verfügung und weitere vielversprechende Ansätze sind vorhanden.

Die Möglichkeiten einer Weiterentwicklung der qualitativen Mikroanalyse zeichnen sich nach drei Richtungen hin ab:

Verfeinerung der Arbeitstechnik,
Ausarbeitung neuer Nachweisreaktionen und
Anwendung der Tüpfeltechnik auf spezielle Fragestellungen der täglichen Laboratoriums- und Betriebspraxis.

* Vortrag anlässlich der Winterversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 31. Januar 1959 in Freiburg.

Die heutige qualitative Mikroanalyse fußt im wesentlichen auf den grundlegenden Arbeiten von FRITZ FEIGL, die er 1917 begonnen und seither in rastloser Forschung systematisch und erfolgreich ausgebaut hat^{3,4,5,14b}. FEIGL bezeichnet die qualitative Mikroanalyse als die *Chemie der spezifischen, auswählenden und hochempfindlichen Reaktionen*³ oder kurz «Tüpfelreaktionen»**.

Die Aufgaben der qualitativen Mikroanalyse gehen im wesentlichen in zwei Richtungen, nämlich

1. die Anwendung analytisch verwertbarer Reaktionen auf minimale Substanzmengen und
2. die Erfassung von geringsten, meist unerwünschten Beimengungen neben großem Überschuß anderer, häufig nahe verwandter Ionen oder Verbindungen.

** Diese historisch begründete Kurzbezeichnung, die vom Auf-tüpfeln der Untersuchungs- und Reagenslösungen auf Filterpapier herrührt, wurde auch in andere Sprachen übernommen; französisch: Réaction à la goutte, ou à la touche, ou stilliréaction; englisch: Spot Test or Drop Test.

Der Bereich dieser Spurenanalyse betrifft die Größenordnung um 0,001 % (= 10⁻⁵) und weniger.

In beiden Arbeitsrichtungen ist mit den klassischen analytischen Trennungsmethoden und Unterscheidungsmerkmalen im allgemeinen nicht mehr viel auszurichten. Das anzustrebende Ziel ist die Identifizierung (und auch Bestimmung) minimalster Substanzmengen mit größtmöglicher Zuverlässigkeit bei geringem Arbeitsaufwand. Dazu braucht es nicht nur besonders hochempfindliche Reagenzien; um spezifische Nachweisverfahren zu erhalten, muß die ganze Ausführung in Kenntnis aller Einzelheiten des Reaktionsablaufes bis aufs letzte ausgefeilt und dem geforderten Zweck angepaßt sein.

Betrachten wir zuerst, wie man die Leistungsfähigkeit einer Nachweisreaktion zahlenmäßig angibt. Man verwendet dazu die beiden Begriffe:

| | |
|---|-------------------------------|
| <i>Erfassungsgrenze</i> , in γ bzw. $\mu\text{g} = 10^{-6}\text{g}$ angegebene, eben noch erfassbare Substanzmenge | Zum Beispiel 0,25 γ |
| <i>Grenzkonzentration</i> (Verdünnungsgrenze), obige γ -Menge in z. B. 1 Tropfen = 0,05 ml gelöst | 1 : 200 000 |
| ausgedrückt in Zehnerpotenzen | = 1 : 2 $\times 10^5$ |
| oder als negativer Exponent | = 10 ^{-5,30} |

Mit einer bestimmten Reaktion lassen sich also bei einer Verdünnung von 1:200 000 in 1 Tropfen (= 0,05 ml) noch 0,25 γ eines bestimmten Ions nachweisen. In diesen Zahlen sind alle Faktoren, die sich bei der Durchführung der Reaktion ergeben, wie der Einfluß von störenden Ionen, Maskierungsagenzien usw., mit eingeschlossen.

Diese Angaben ändern sich, je nach der Art der Ausführung der Reaktion, ob im Tropfen auf der Tüpfelplatte (also in flüssiger Phase), oder auf Tüpfelpapier. Bei der wörtlich genommenen Tüpfelanalyse, nämlich bei der Durchführung der Reaktionen auf Filterpapier, spielen die besonderen Eigenschaften des Tüpfelpapiers eine ausschlaggebende Rolle: in dem Kapillarsystem des Trägers erfolgen Trennungen durch verschiedene starke Adsorption und Diffusion (siehe Papierchromatographie); es treten Reaktionsbeschleunigungen katalytischer Art auf, Fixierung von Niederschlägen und anderes mehr.

Tüpfelpapier ist wohl unser häufigstes *Hilfsmittel*. Daneben ist der Bedarf an Apparaten eher bescheiden; zu nennen sind: Tropfflaschen und Tropfpipetten, Tüpfelplatten (weiß und schwarz). Die meisten Spezialapparate betreffen Vorrichtungen zum Auffangen gasförmiger Reaktions- oder Zersetzungsprodukte, sei es in Reagenslösungen oder auf reagensgetränkten Tüpfelpapieren. Andere Hilfsmittel sind sinngemäße Verkleinerungen bekannter Geräte (Wasser- und Luftbäder, Trockenblock).

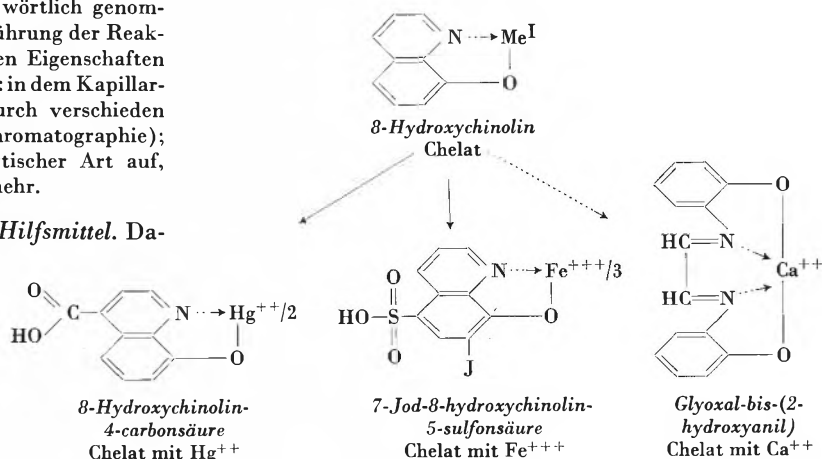
Trennungen, wie sie im klassischen Analysengang in jeder Stufe vorkommen, werden in der Mikroanalyse nach Möglichkeit vermieden. Wo solche nicht zu umgehen sind, tritt an die Stelle von Trichter und Filter das Spitzröhrchen und die Zentrifuge. Elegantere Methoden der Abtrennung und Anreicherung sind Ausschüttele-

ungsverfahren, z. B. mittels *Diphenylthiocarbazon* (= *Dithizon*) in Tetrachlorkohlenstoff oder mittels *Acetylaceton* für verschiedene Gruppen von Metallen, ferner Adsorptionsverfahren (Säulenchromatographie). Auch das Zonenschmelzverfahren (SCHILDKNECHT¹¹) scheint zur Abtrennung und Anreicherung vielversprechend.

Mikroverfahren in der anorganischen Analyse

Einen entscheidenden Erfolg in mikroanalytischer Richtung brachte erst die *Einführung organischer Reagenzien in die anorganische Analyse*; das erste dieser Gruppe ist das wohlbekannte Dimethylglyoxim zur Abscheidung von Nickel. Heute gibt es solche organische Reagenzien in großer Zahl (WELCHER¹³). Man kennt eine Reihe von Verbindungsklassen, die mit geringsten Mengen zahlreicher Metalle gefärbte schwerlösliche innere Komplexsalze oder Chelate bilden. Aber diesen Grundtypen kommt nur eine Selektivität für bestimmte Kationengruppen zu, so z. B. dem *8-Hydroxychinolin* (= *Oxin*). Erst durch systematische chemische Abwandlung gelang es, die Selektivität zu verbessern, und daraus eine spezifische Nachweisreaktion für ein bestimmtes Kation auszuarbeiten:

So für das Quecksilber(II)-ion die *8-Hydroxychinolin-4-carbonsäure* oder für dreiwertiges Eisen die *7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure*. Eine ganz ähnliche Struktur der aktiven Gruppierung weist das kürzlich als spezifisches Calciumreagens beschriebene *Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)* auf⁷. Die Erfassungsgrenze für Calcium beträgt 0,05 γ (in reinen Lösungen) bis etwa 30 γ bei Anwesenheit großer Mengen störender Kationen (Mg, Ba, Sr, Pb).

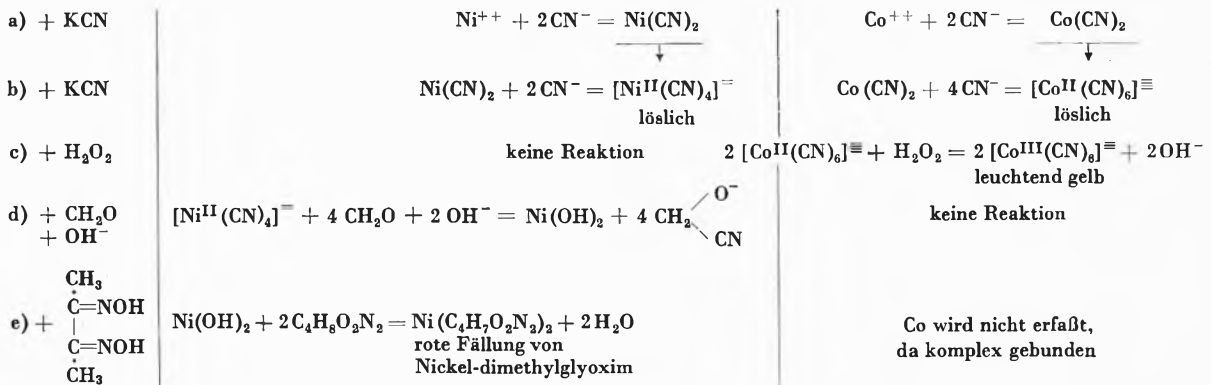


Ein selektives Reagens kann seine Aufgabe nur dann einwandfrei erfüllen, wenn alle Begleitumstände der Reaktion berücksichtigt werden. Dazu gehört in erster Linie die Einstellung des geeigneten pH-Wertes.

Ein Nachweis kann auch dadurch spezifisch gemacht werden, daß man störende Ionen – anstatt sie abzutrennen – durch chemische Veränderung ausschaltet; man nennt diesen meist sehr wirksamen Kunstgriff *Maskierung*. Sie wird bewerkstelligt durch Überführung in

andere Wertigkeitsstufen, oder – sehr häufig – durch Überführung in komplexe Bindung. Die wichtigsten, zur Maskierung verwendeten Komplexbildner sind

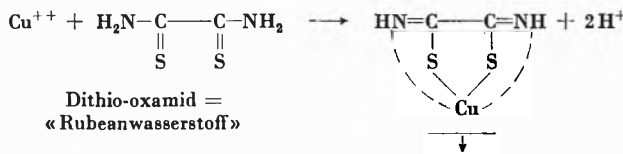
- Cyanwasserstoffsäure (komplexe Eisencyanide!)
- Fluorwasserstoffsäure
- Ortho- und Pyro-phosphorsäure
- Weinsäure
- Oxalsäure
- Äthylendiamintetraessigsäure, ÄDTE (EDTA)
(Ist gerade zum Maskieren erfunden worden!)



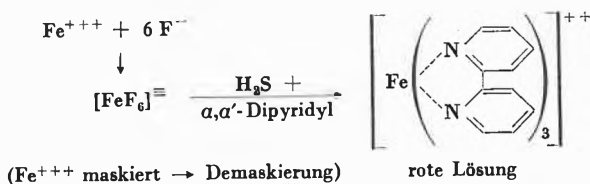
Man darf aber nicht vergessen, daß bestimmte Nachweisverfahren auch versagen können, weil das zu erfassende Ion durch die Anwesenheit einer dieser Verbindungen maskiert sein kann; man muß dann Mittel und Wege zur *Demaskierung* suchen.

An einigen weiteren Beispielen sollen die wichtigsten Reaktionstypen sowie das Zusammenspiel der hauptsächlichsten chemischen Faktoren erläutert werden:

Auf der Bildung eines inneren Komplexsalzes (gleich wie beim 8-Hydroxychinolin) beruht der Nachweis von Cu⁺⁺ mittels *Dithio-oxamid* (= *Rubeanwasserstoff*). Bei der Ausführung als Tüpfelreaktion auf Filterpapier beträgt die Erfassungsgrenze 0,2 γ Cu. Die Nachweisempfindlichkeit kann noch um einen Faktor etwa 1000 verbessert werden, wenn man anstatt auf Papier die Reaktion auf Gelatine oder auf menschlicher Haut ausführt. Dies als Beispiel für die Abhängigkeit der Empfindlichkeit einer Tüpfelreaktion vom Substrat, auf welchem man sie durchführt.



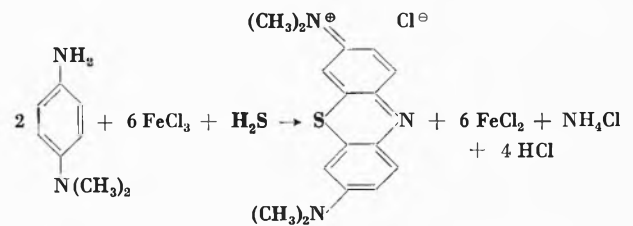
Das Eisen(III)-ion wird in Gegenwart von Fluorid als (FeF₆)⁻-Anion komplex gebunden – maskiert –, es spricht nicht mehr auf die üblichen Nachweisverfahren (Berlinerblau- oder Rhodanidreaktion) an. Zur Demaskierung reduziert man das Fe⁺⁺⁺ durch H₂S zur Ferrostufe und weist diese mittels



α,α'-Dipyridyl nach (Beispiel eines sogenannten Durchdringungskomplexes im Gegensatz zum Chelat).

Eine kompliziertere Reaktionsfolge zeigt der Nachweis von *Nickelspuren in Kobaltsalzen*. Das Beispiel enthält Maskierung durch Komplexbildung, Oxydation des Kobalts im Komplex, anschließend selektive Demaskierung und Nachweis des Nickels. Die praktische Ausführung ist trotz der verwickelten Chemie immer noch von eleganter Einfachheit: In der Vertiefung einer Tüpfelplatte läßt man nacheinander die 5 Reagenslösungen Kaliumcyanid, Wasserstoffsuperoxyd, Formaldehyd, Kalilauge und Dimethylglyoxim auf das zu prüfende Salz einwirken; ein roter Niederschlag zeigt Nickel an.

Im Gegensatz zu den besprochenen Verfahren kann man auch rein organische Synthesen der Analytik anorganischer Gruppen dienstbar machen. So ist z. B. die Entstehung von Metylenblau aus *p*-Aminodimethylanilin + Eisen(III)-chlorid nur möglich, wenn *Schwefelwasserstoff* als weiterer Baustein anwesend ist. Damit wird diese ganz anders geartete, aber leicht durchführbare Reaktion zu einem spezifischen Nachweis für H₂S.



Der Vollständigkeit halber seien noch die weiteren Möglichkeiten erwähnt, welche sich durch Oxydations-Reduktions-Reaktionen sowie durch katalytische Wirkungen und induzierte Reaktion bzw. Fällungen für analytische Zwecke bieten.

Für die wichtigsten anorganischen Ionen gibt es zuverlässige mikrochemische Nachweisverfahren, sowohl für die Bearbeitung kleinster Substanzmengen als auch zur Spurenanalyse¹².

Tüpfelanalyse in der organischen Chemie

Im Sektor der organischen Chemie ist die qualitative Analyse allgemein viel komplexer als im anorganischen. Es sind ja im Grunde genommen nur wenige Elemente am Aufbau einer ungeheuren Anzahl verschiedenartiger Verbindungen beteiligt. Der Nachweis der Grund-

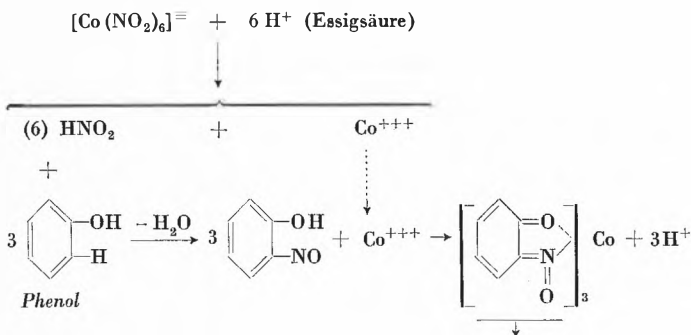
elemente allein sagt über die einzelne Verbindung meistens nicht viel aus; im Vordergrund des Interesses stehen dagegen die funktionellen Gruppen und ihre gegenseitigen Zusammenhänge, die den Gesamtcharakter der Verbindung bestimmen.

Je nach der Problemstellung ergeben sich im wesentlichen drei Bearbeitungsstufen:

1. Orientierung durch Vorprobereaktionen über den Charakter des Untersuchungsmaterials (spezielle Elemente, wie N, Halogene, S, P, besondere Kationen oder Anionen, saures bzw. basisches Verhalten, Verbrennungprobe usw.),
2. Aufspürung und Identifizierung bestimmter funktioneller Gruppen,
3. Identifizierung individueller organischer Verbindungen.

Auf die Vorprobereaktionen – so interessant sie sind – kann nicht näher eingegangen werden. Wir wenden uns den Tüpfelreaktionen zum *Nachweis funktioneller Gruppen* zu. Für diese kann man sich in vielen Fällen die Gegenseitigkeit der Umsetzungen zunutze machen und damit auf gewisse Nachweismethoden der anorganischen Analyse zurückgreifen, z. B. auf die Bildung von inneren Komplexsalzen:

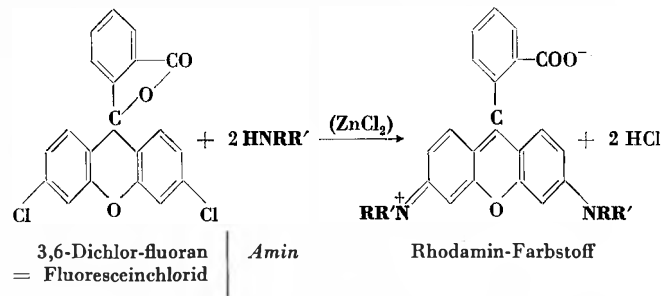
α,β - sowie β,α -Nitrosonaphtol sind empfindliche Reagenzien auf Kobalt; umgekehrt kann man also mittels Co diese *o*-Nitrosonaphtole oder allgemein *o*-Nitrosophenole nachweisen. Diese Reaktion wurde in bemerkenswert einfacher Weise weiter ausgebaut zu einem allgemeinen *Nachweis von Phenolen* mit freier, d. h. nitrosierbarer *ortho*-Stellung: Man erhitzt das Phenol mit Na-Hexanitrokobaltat in essigsaurer Lösung, das Reagens zerfällt in Co^{+++} und salpetrige Säure, welche nitrosiert (Formelschema nicht stöchiometrisch; Erfassungsgrenze 0,5 bis 5 γ für verschiedene Phenole).



Ein anderes Beispiel dieser Art ist die Überführung von *Carbonsäuren, deren Ester und Anhydride* in Hydroxamsäuren R-CO(NHOH) , die mit Eisen(III)-Salzen tief rot-violette innere Komplexsalze liefern.

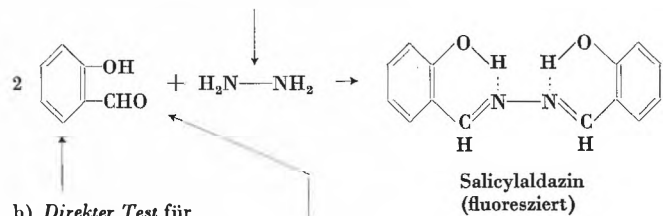
Es können auch typisch organische Umsetzungen, Kondensationsreaktionen sowie kompliziertere Synthesen als Tüpfelreaktionen auf organische Verbindungen eingesetzt werden.

Am Beispiel der *primären und sekundären Amine* und deren Nachweis durch Überführung in rote und zum Teil fluoreszierende Rhodaminfarbstoffe sei eine solche einfache Kondensationsreaktion erläutert. Man schmilzt das Amin in Gegenwart von Zinkchlorid mit dem 3,6-Dichlorfluoran zusammen und erhält rote Farbstoffe; Erfassungsgrenze 5 bis 30 γ Amin.

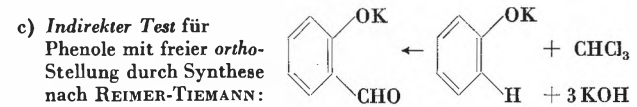


Ausgehend von einer anderen Kondensationsreaktion wollen wir die Möglichkeit von Synthesen zum Nachweis bestimmter funktioneller Gruppen besprechen: Im Mittelpunkt steht die *Kondensation von Salicylaldehyd mit Hydrazin zu Salicylaldazin*, das durch seine intensive gelb-orange Fluoreszenz erkannt wird (die Aldazine aus den entsprechenden *m*- und *p*-Hydroxyverbindungen zeigen keine Fluoreszenz). Auch diese Reaktion läßt sich auf beide Komponenten hin auswerten: einerseits zum Nachweis von Hydrazin (das z. B. aus Hydraziden abgespalten wird) mittels Salicylaldehyd. Umgekehrt kann man Salicylaldehyd und allgemein *o*-Hydroxyaldehyde und *o*-Hydroxyketone durch Kondensation mit Hydrazin nachweisen.

a) *Nachweis von Hydrazin*,
z. B. aus Hydraziden:



b) *Direkter Test für Salicylaldehyd, ferner aromatische o-Hydroxyaldehyde und o-Hydroxyketone*



Die zugrunde liegende Reaktion kann in einem noch weiteren Rahmen nutzbar gemacht werden, nämlich allgemein zum Nachweis von Phenolen mit freier *ortho*-Stellung. Durch die altbekannte Synthese nach REIMER-TIEMANN (Einwirkung von Chloroform und KOH auf Phenole) erhält man *o*-Hydroxy-aldehyde, die man als «Aldazine» nachweist.

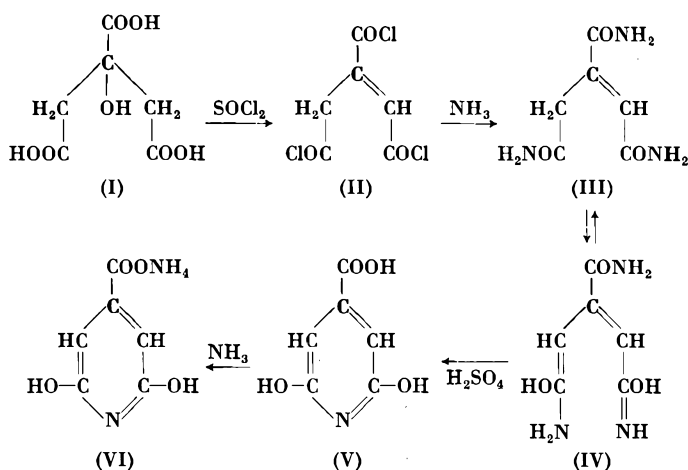
Erfassungsgrenzen für:

| | |
|--|--|
| freies Hydrazin | 0,1 γ |
| Hydrazide | 0,2 bis 2,5 γ |
| <i>o</i> -Hydroxy-aldehyde und -ketone | 0,1 bis 7 γ |
| Phenole | 2,5 bis 50 γ (gewisse höher substituierte Phenole und Naphtole reagieren nicht) |

Für die *Identifizierung einzelner organischer Verbindungen* müssen besonders hohe Anforderungen an die Spezifität der Reaktion gestellt werden. Solche spezi-

fische Nachweise lassen sich wohl nur für relativ einfache Verbindungen finden.

Als besonders instruktives Beispiel sei hier die Probe auf Citronensäure (I) durch Überführung in Citrazinsäure (V), deren Ammoniumsalz (VI) sich durch intensive Fluoreszenz zu erkennen gibt, genannt.



Wie diese Beispiele zeigen, kann und soll das Arbeitsprinzip für die Anwendung der Tüpfelanalyse auf organische Verbindungen ebenso elegant und einfach bleiben wie im anorganischen Sektor. Meistens handelt es sich auch hier um «Eintopf-Reaktionen». Dabei ist es nicht notwendig, daß eine Kondensation oder größere Synthese mit maximaler Ausbeute oder gar quantitativ verläuft; auch zur Erfassung kleiner Substanzmengen genügt es, wenn die Nachweisreaktion selbst von ausreichender Empfindlichkeit ist. Die bis jetzt beschriebenen Reaktionen gestatten, sogar in ungünstigen Fällen noch Bruchteile eines Milligramms sicher nachzuweisen, vorausgesetzt, daß ein Nachweis überhaupt möglich ist.

Es liegt in der Vielfalt der organischen Verbindungen und ihrer Reaktionsmöglichkeiten begründet, daß sich bezüglich Selektivität und Empfindlichkeit viel größere Störungsmöglichkeiten ergeben als in der anorganischen Chemie. Andererseits liegt hier für die analytische Forschung ein praktisch unerschöpfliches und recht vielversprechendes Feld vor uns; das Werk von FEIGL⁵ gibt eine Übersicht über das Vorhandene und über die Art und Weise, wie neue Probleme anzupacken sind, ferner gibt es Anregungen für die Lösung praktisch wichtiger Fragestellungen.

Chemische Mikroskopie

Die mikroskopische Mikrochemie ist ein analytisches Arbeitsgebiet, das heute nur in ganz speziellen Richtungen eine breitere Anwendung gefunden hat. Das sind vor allem die von L. (†) und A. KOFLER in Innsbruck systematisch bearbeiteten Thermo-Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische^{8, 6a}. Die Möglichkeiten gehen weit über die Schmelzpunktbestimmung unter dem Mikroskop hinaus; es lassen sich damit Modifikationen, Phasenumwandlungen,

Mehrstoffsysteme, auch die Entstehung von Molekülverbindungen sowie die kristalloptischen Verhältnisse studieren, ferner eutektische Punkte und Lichtbrechungen von Schmelzen bestimmen. In den USA hat diese Arbeitsrichtung eine etwas abweichende Entwicklung genommen (McCRONE^{9, 14a}).

Das Gebiet der mikroskopischen Chemie ist jedoch viel weitschichtiger: Man bedient sich des Mikroskopes zum Schauen. Damit will man in erster Linie die Untersuchungsobjekte rein morphologisch erfassen, sie nach ihrem Aussehen (Form, Farbe usw.) einteilen, vergleichen und zu erkennen suchen. Diese direkte morphologische Betrachtung, die in vielen Gebieten der biologischen Wissenschaften eine bedeutende Rolle spielt, wird heutzutage vom Chemiker viel zu wenig ausgeübt; wahrscheinlich, weil er mit dem Mikroskop nicht genügend vertraut ist.

BENEDETTI-PICHLER^{1, 2} ist einen Schritt weiter gegangen. Für die Untersuchung von μg - (γ -) Mengen arbeitet er chemisch unter ständiger mikroskopischer Beobachtung. Er braucht außer dem Mikroskop den Mikromanipulator, um Lösungen (z. B. Reagenzien) abzumessen und in die Reaktionsgefäße überzuführen. In den winzigen Mikro-Kelchen kann er den ganzen anorganischen Analysengang durchführen, einschließlich H_2S -Trennung, Erhitzen, Zentrifugieren usw.

Ein als «Chemiker-Mikroskop» (Abb. 1) bezeichnetes Instrument* ist speziell für die Bedürfnisse des Chemikers entwickelt worden (^{6b} S. 445). Die unter dem Tisch angeordneten Objektive von schwacher bis mittlerer Vergrößerung erlauben die Untersuchung von Niederschlägen in allen dem Chemiker gewohnten Gefäßen. Der Raum über dem Objektisch ist frei zur Vornahme von Manipulationen: Auf Glasplatten oder in Uhrgläsern lassen sich unter mikroskopischer Beobachtung verschiedene Reaktionen ausführen. Die Handhabung wird außerdem sehr erleichtert, da es gelungen ist – zum Unterschied vom gewöhnlichen Mikroskop –, ein aufrechtes und seitenrichtiges Bild zu erzeugen. Vorrichtungen für polarisiertes Licht sind wertvoll für die Untersuchung von kristallinen Niederschlägen.

Eigene Untersuchungen, die in letzter Zeit unter Einsatz des Chemiker-Mikroskops durchgeführt wurden, betreffen ein Grenzgebiet zwischen chemischer Analyse und pathologischer Anatomie, nämlich die *Histochemie*¹⁰, speziell von kristallinen Ablagerungen in Geweben des menschlichen und tierischen Organismus. Im Vordergrund stehen die häufigen und verschiedenartigen Konkrementbildungen in der Niere und den ableitenden Harnwegen. Da findet man Calciumoxalate (es gibt zwei verschieden kristallisierende Ca-Oxalate von unterschiedlichem Kristallwassergehalt), mehrere Erdalkaliphosphate (Tricalciumphosphat, Carbonat- und Hydroxylapatit, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ferner Cystin, Harnsäure und Urate, um nur die wichtigsten

* Hersteller: E. Leitz, Optische Werke, Wetzlar.



Abb. 1. Chemiker-Mikroskop nach WALDMANN, monokular, mit Beleuchtung und Polarisationsfilter (E. Leitz, Wetzlar)

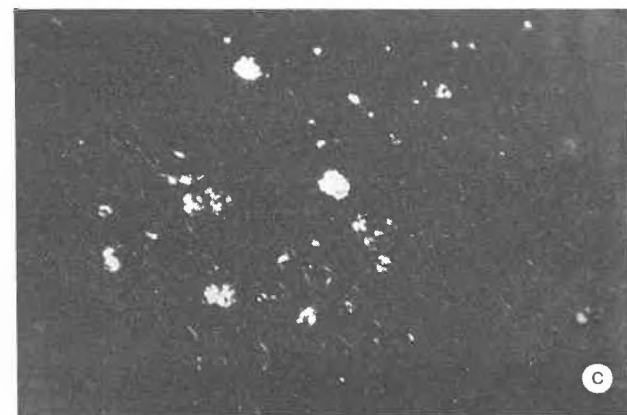
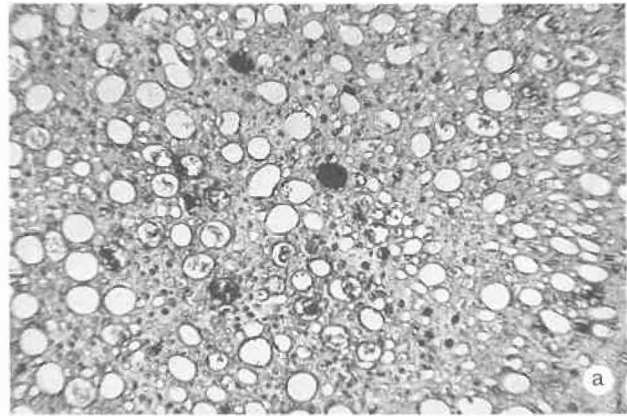


Abb. 3a bis c. Calciumoxalat-Monohydrat als Ablagerung in Nierengewebe (Vergrößerung 38:1)

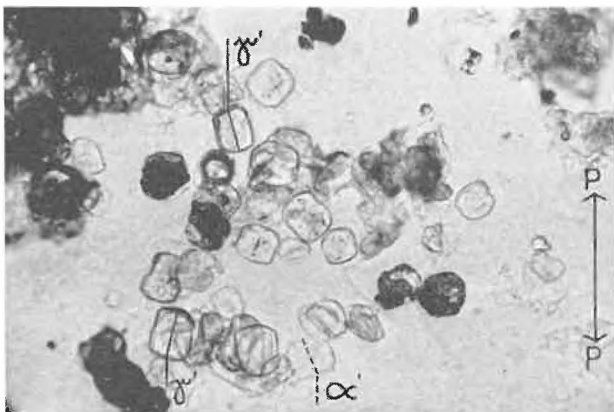


Abb. 2. Calciumoxalat-Monohydrat in wohl ausgebildeten Kristallen in Nierengewebe (Vergrößerung 275:1): Mikrochemisch Calcium und Oxalsäure nachweisbar, sowie etwas Phosphorsäure. Identifizierung des Calciumoxalats als Monohydrat* auf kristalloptischem Wege. Polarisator $P \leftrightarrow P$ allein; man beachte die großen Lichtbrechungsunterschiede (= hohe Doppelbrechung) in Abhängigkeit von der Orientierung: bei α' niedrige, bei γ' hohe Lichtbrechung (Relief).

* Als Harnsediment bekannt sind die oktaederähnlichen (als «Briefkuvertformen» bezeichneten) Kristalle des Calciumoxalat-Polyhydrats $(CaC_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$.

- a) Kristalline Ausfüllungen in mehreren der im Schnitt ungefähr senkrecht getroffenen Nierenkanäle. Beim Erhitzen unverändert bis über 200°
- b) Die gleiche Präparatenstelle nach Veraschung bei 500 bis 525° . Die Kristallniederschläge sind erhalten geblieben, sie geben sich dadurch als reich an anorganischem Material zu erkennen. Genaue Übereinstimmung der Verteilung mit dem vorangehenden Bild
- c) Das veraschte Präparat im polarisierten Licht (gekreuzte Nicols, Schwingungsrichtungen parallel den Bildkanten): Die Kristalle zeigen starke Doppelbrechung (Aufleuchten!), ähnlich wie beim unveraschten Schnitt. Bei der gewählten Temperatur geht Calciumoxalat unter CO -Abspaltung in Calciumcarbonat (Calcit, mit ähnlichen Doppelbrechungsverhältnissen wie das Oxalat) über; beim Antüpfeln mit Salzsäure lebhaftes CO_2 -Entwicklung

zu nennen. In anderen Organen treten Cholesterinablagerungen im Bindegewebe auf, für sich allein und neben anderen Konkrementen (z. B. Calciumphosphat).

Untersuchungen dieser Art zur Identifizierung obiger Verbindungen einzeln und nebeneinander – an Schnitten von etwa $1/100$ mm Dicke vorzunehmen – lassen sich nicht mehr auf rein chemischer Basis durchführen; man muß sich zuerst durch kristalloptische Messungen, Löslichkeitsuntersuchungen, Schmelz- und Veraschungsproben orientieren, mit welcher Körperklasse man es zu tun hat. Die Krönung bildet dann die mikrochemische Reaktion, die in vielen Fällen eine spezielle Arbeitstechnik erfordert.

So ist es auch gelungen, die bekannte Murexidprobe auf Harnsäure als histochemische Nachweisreaktion auszubauen; sie ist durch gute Nachweisempfindlichkeit (0,01 bis 0,05 γ Harnsäure oder Urate) und ausreichende Lokalisationstreue ausgezeichnet.

Literatur

¹ A. A. BENEDETTI-PICHLER, *Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis*, John Wiley, New York 1942.

² A. A. BENEDETTI-PICHLER, *Chemical Experimentation under the Microscope*, *Microchem. J.* 2 (1958) 3.

³ F. FEIGL, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, Academic Press, New York 1949 (theoretische Behandlung der Grundlagen).

⁴ F. FEIGL, *Spot Tests*, Vol. I; *Inorganic Applications*, 4th Edition, Elsevier, Amsterdam/London/New York 1954.

⁵ F. FEIGL, *Spot Tests in Organic Analysis* (formerly Vol. II), 5th Edition, Elsevier, Amsterdam/London/New York 1956.

⁶ H. FREUND (Herausgeber), *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, Band I, Teil 1: *Allgemeines Instrumentarium der Durchlichtmikroskopie*, Umschau-Verlag, Frankfurt am Main 1957.

a) R. OPFER-SCHAUM, Mikroskop-Heiz- und Kühltische nebst Hilfsgeräten.

b) H. REUMUTH, Die Mikroskopie des Chemikers.

⁷ D. GOLDSTEIN und C. STARK-MAYER, New Specific Test for Calcium, *Anal. Chim. Acta* 19 (1958) 437.

⁸ L. KOFLER (†) und A. KOFLER, *Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*, 3. Auflage, Wagner, Innsbruck 1954.

⁹ W. C. MCCRONE, *Fusion Methods in Chemical Microscopy*, Interscience, New York 1957 (vgl. auch 14 a).

¹⁰ A. G. E. PEARSE, *Histochemistry, Theoretical and Applied*. J. & A. Churchill Ltd., London 1953.

¹¹ H. SCHILDKNECHT und Mitarbeiter, Mikro-Zonenschmelzverfahren zur Reinigung organischer Substanzen, *Angew. Chem.* 68 (1956) 641. Eis-Zonenschmelzen, *Angew. Chem.* 69 (1957) 634. Ring-Zonenschmelzverfahren für organische Substanzen, *Z. Naturforsch.* 12 b (1957) 23.

¹² Union Internationale de Chimie: *Tableaux des réactifs pour l'analyse (qualitative) minérale*:

1938: Premier Rapport, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.

1945: Deuxième Rapport, Wepf & Cie., Basel.

1947: Troisième Rapport, Librairie Istra, Paris.

1950: Quatrième Rapport, Société d'Éditions de l'Enseignement, Paris.

¹³ F. WELCHER, *Organic Analytical Reagents*, 4 Volumes, D. Van Nostrand & Co., New York 1947/48.

¹⁴ J. H. YOE und H. J. KOCH jr. (Editors), *Trace Analysis*. Papers presented at a Symposium on Trace Analysis held at the New York Academy of Medicine. John Wiley, New York 1957.

a) Chapter 4: W. C. MCCRONE, *Chemical Microscopy*.

b) Chapter 5: F. FEIGL und PH. W. WEST, *Spot Tests*.

Diazfarbstoffe in der Kinotechnik

Von R. SUTER* und TH. HAEFELI

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Cinétechnik AG, Zürich

1. Allgemeines

Trotzdem die Lichtempfindlichkeit der aromatischen Diazoverbindungen schon seit über sechzig Jahren bekannt ist¹, haben sich nur wenige Unternehmen der chemischen Industrie dieser organischen Verbindungen angenommen und sie auf ihre Verwertbarkeit für Photographie und Reproduktionstechnik erforscht und weiterentwickelt. Dies lag einmal an der schlechten Stabilität der meisten Diazoverbindungen in festem Zustand, an ihrer sehr geringen Lichtempfindlichkeit und am Fehlen geeigneter Lichtquellen. Die Quantenausbeute beträgt etwa 0,5. Der aus der Bromsilberphotographie bekannte Verstärkungseffekt durch die Reduktion des gesamten vom Licht getroffenen Kalium-Bromid-Kristalles bei der Entwicklung fehlt. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt im nahen Ultraviolett bei 3500 Å. Im Jahre 1923 gelang es Kalle (Deutschland) als erstem, eine beständige Diazoverbindung auf Papier aufzutragen, diese

nach der Trocknung durch Belichtung partiell zu zersetzen (an den vom Licht betroffenen Stellen wird die N=N-Gruppe abgespalten), so daß in alkalischer Lösung mit Phenolen keine Kupplung mehr stattfindet. Nach Kupplung der nicht belichteten Stellen mit einem Phenol (z. B. Resorcin, Phloroglucin usw.) entsteht so ein positives photographisches Bild². Diesem ersten in den Handel gebrachten Diazotypiepapier folgten in rascher Folge verschiedene Typen der bekannten «Ozolidpapiere», die den mannigfaltigen Anwendungsgebieten Rechnung tragen³. Diese und ähnliche Papiere enthalten neben der stabilen Diazoverbindung eine geeignete Kupplungskomponente, wobei ein Säurezusatz eine vorzeitige Kupplung verhindert. Nach der Belichtung wird durch Ammoniakgas die Säure neutralisiert, worauf die Kupplung an den vom Licht nicht zersetzten Stellen vor sich gehen kann.

* Anschrift des Verfassers: ROBERT SUTER, Dr. ing. chem., Regensbergstraße 243, Zürich 11/50.

¹ GREEN, GROSS und BEVAN; *Chem. News* 62 (1890) 280. FEER, DRP 53 455. RUFF und STEIN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 34 (1902) 1668.

² DRP 302 786; DRP 857 733; DRP 876 951; DRP 642 223; Belg. Pat. 513 965; Belg. Pat. 509 880; Belg. Pat. 509 881.

³ Ozalid TS (für technische Gebrauchszeichnungen). Ozalid M, Blau F, Blau U (zum Kopieren von Briefen). Negativfolie R (für technische Photographie).

Beispiel eines Zweikomponentengemisches für Papier: 1 g Diazo-(*p*-aminophenyl)-*N*-morpholin, 1 g Naphtol, 1 cm³ Salzsäure, 1 g Borsäure, 2 g Weinsäure, 0,1 g Thioharnstoff, 50 cm³ Äthanol, 50 cm³ Wasser.

Der Kopierprozeß erfolgt im sogenannten Kontaktverfahren, von einem Positiv erhält man wieder ein Positiv bzw. von einem Negativ wieder ein Negativ.

Auf diesen grundlegenden Arbeiten von Kalle bauten auch andere Chemieunternehmen⁴, zum Teil in Lizenz von Kalle, die Diazotypie weiter aus, und es wurden im Verlaufe der letzten Jahre eine große Zahl von Patenten zum Schutz der einzelnen Verfahrensvorgänge erteilt. Es kann jedoch im Rahmen dieser Abhandlung selbst auf die wichtigsten Veröffentlichungen⁵ und Patente in bezug auf die neu verwendeten Diazoverbindungen, die Kupplungskomponenten (Phenole) und die verschiedensten Zusätze nicht eingegangen werden, da sie ausnahmslos dem von Kalle entwickelten Grundgedanken folgen und nichts dazu beitragen, die Anwendung der aromatischen Diazoniumsalze in der Kinotechnik zu fördern.

Die bis jetzt bekannten Diazotypiepapiere eignen sich zur Wiedergabe von Strichvorlagen, nicht aber zum Kopieren von Halbtonbildern, weil sie deren Kontraste um ein Vielfaches übersteigern. Die Kinematographie verlangt aber ein Kopiermaterial, das die Kontraste weder wesentlich steigert noch abschwächt, eine Auflösung von mehr als 100 Linien pro Millimeter und als Unterlage eine durchsichtige Folie von etwa 0,15 mm Dicke hat. Zum besseren Verständnis soll im folgenden auf den Begriff der Kontrastwiedergabe näher eingegangen werden.

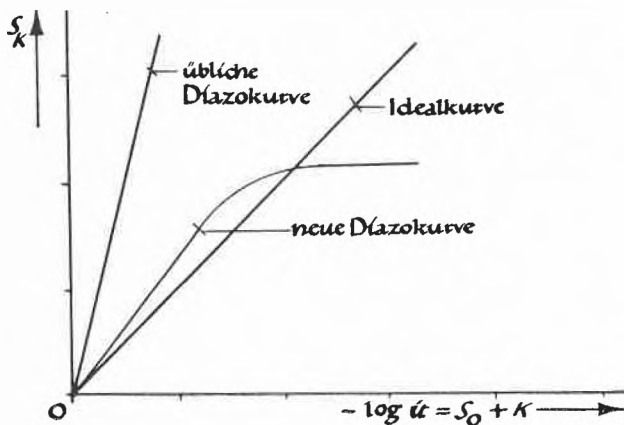


Abb. 1. S_O = Schwärzung des Originals bzw. der Kopiervorlage, S_K = Schwärzung der Kopie, i = Belichtungsintensität, t = Belichtungszeit, K = Konstante

Unter Schwärzung versteht man $\log \frac{i_A}{i_D}$, d. h. den Logarithmus des Verhältnisses des auf einen Körper auffallenden Lichtes (i_A) zu dem von ihm durchgelassenen

⁴ General Aniline/Kodak, Philips/Renker-Belipa, Imperial Chemical.

⁵ Angew. Chem./Sei. Ind. Photogr./Murray & Spencer, Techn. Rdsch. Philips.

Licht (i_D). Beispielsweise bedeutet die Schwärzung $S = 1$, daß $1/10$ des auffallenden Lichtes durchgelassen wird. Denkt man sich entlang der Abszisse ein Objekt mit von 0 an gleichmäßig zunehmender Schwärzung S_O , auf das in der ganzen Länge Licht von der Intensität i_A auffällt, so ergibt sich, unter der Annahme einer ebenfalls konstanten Belichtungszeit t , die Gleichwertigkeit der beiden Ausdrücke:

$$-\log it \text{ und } S_O + K.$$

i bedeutet hier die Intensität des durch die Vorlage durchgelassenen Lichtes i_D .

$$-\log it = -\log i_D + K$$

bei konstanter Belichtungszeit t ,

$$S_O + K = \log \frac{i_A}{i_D} + K = -\log i_D + K$$

bei konstanter Intensität des auffallenden Lichtes i_A .

Mit andern Worten darf man, im logarithmischen Maßstab gemessen, auf der Abszisse die Belichtung entgegengesetzt gleich der Schwärzung der Kopiervorlage setzen.

Soll, wie bei idealer Wiedergabe verlangt wird, $S_K = S_O$ sein, so muß die Kurve $S_K = f(S_O)$ eine Gerade mit einer Neigung von 45° sein. Der tg des Neigungswinkels wird in der Photographie üblicherweise mit dem Buchstaben γ bezeichnet. Sein Idealwert für die in Frage stehende photographische Schicht beträgt also $\gamma = 1^6$.

In der Praxis hat sich gezeigt, daß photographische Schichten, die für Halbtonwiedergabe brauchbar sein sollen, eine $S_K = f(S_O)$ -Kurve mit einem γ -Wert von höchstens 1,4 haben müssen, die von $S_K = 0$ bis etwa 2,0 geradlinig ist.

Die bis jetzt bekannten Diazotypiepapiere oder -filme erfüllen diese Bedingungen nicht. Sie haben entweder einen zu großen γ -Wert oder eine zu geringe Maximaldichte im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve.

Die in der Literatur und in Patentschriften niedergelegten Vorschläge zur Verbesserung von Schwärzungskurve und γ in der Diazotypie haben sich in der Praxis nicht bewährt. Die empfohlenen Vorkehrungen⁷ bewirken nur eine Verschiebung der Kurven nach links oder rechts, ohne den γ -Wert wesentlich zu beeinflussen. Die nach anderen Vorschlägen der Diazolösung oder dem Entwicklungsbad beizugebenden Chemikalien (Hydrochinon, Aminobenzoesäure, Ascorbinsäure) wirken alle als Reduktionsmittel, das wohl eine Herabsetzung des γ -wertes bewirkt, gleichzeitig aber auch die Gesamtschwärzung heruntersetzt und damit die erreichte Verbesserung als Scheinerfolg erkennen läßt.

Eine wesentliche Behinderung in der Anwendung der Diazotypiesalze für ein photographisches oder kinematographisches Material bilden die zur Stabilisierung der

⁶ GOLDBERG, *Der Aufbau des photographischen Bildes*, W. Knapp, Halle 1925.

⁷ Deutsche Patentanmeldung R 148171 Va/57b, Renker-Belipa.

in festem Zustande nicht haltbaren Diazoverbindungen verwendeten Schwermetallsalze. Diese beeinträchtigen die Löslichkeit der Diazoverbindungen und vermindern deren Substantivität zum Schichtträger. In der Diazotypie (Lichtpausverfahren, Strichreproduktionstechnik usw.) wirkt sich diese Verminderung nicht nachteilig aus. Dagegen darf, wegen des in der Kinematographie geforderten hohen Auflösungsvermögens, die auf dem Schichtträger sich befindliche Farbstoffschicht nicht dicker als etwa 0,01 mm sein, was bei verminderter Substantivität der Diazoverbindung nicht genügt, um nach der Kuppelung eine genügende Farbstoffdichte zu erhalten. Außerdem ist die Lichtempfindlichkeit der mit Metallsalzen stabilisierten Diazoverbindungen noch geringer als die der unstabilisierten, und es entsteht unter Lichteinfluß eine unerwünschte und unlösliche chemische Verbindung, die die Weißen gelblich anfärbt.

Auf Grund von Arbeiten der Pathé-Frères zusammen mit der Gesellschaft «La Cellophane» wurde 1925 ein Kinofilmmaterial auf Diazobasis herausgebracht, das aber nur beschränkt Boden fassen konnte, da ihm noch zu viele Mängel anhaften. Wegen seines hohen γ -Wertes müssen die Vorlagen außerordentlich kontrastarm sein, um die durch den Kopierprozeß bedingte Kontraststeigerung auszugleichen. Die maximale Farbstoffdichte muß sehr gering gehalten werden, da erfahrungsgemäß mit abnehmender Maximaldichte auch der γ -Wert sinkt und annehmbare Werte nur auf diese Weise erzielt werden könnten. Als Unterlagematerial müssen Folien aus Cellophan (Hydrocellulose) verwendet werden. Dieses wäre grundsätzlich das geeignete Unterlagenmaterial für einen Kinofilm auf Diazobasis. Es ist glasklar in der Durchsicht, praktisch unbrennbar und dank seiner Aufnahme-fähigkeit leicht mit dem lichtempfindlichen Diazosalz in wässriger Lösung zu durchtränken. Einwandfreie Cellophanfolien können aber nur in der Stärke von maximal 0,06 mm hergestellt werden und sind damit für normale Beanspruchung durch den Schaltmechanismus im Projektionsapparat zu wenig widerstandsfähig. Versuche von Pathé, das dünne Häutchen auf ein Unterlagematerial mit höherer Festigkeit (z. B. Celluloid) aufzukleben, sind nicht nur aus technischen Gründen gescheitert; die auf die Cellophanschicht aufgetragene Farbstofflösung drang auch in den Klebstoff ein, wo sie durch Lichteinfluß unzerstörbar haften blieb und sich im Entwicklungsbad Flecken bildeten.

2. Die Verseifung

Nach dem letzten Krieg hat sich die Acetylcellulose als Trägermaterial für den Kinofilm allgemein durchgesetzt, sie wäre für den Diazofilm ebenfalls gut geeignet, muß aber, da sie wasserabstoßend ist, zur Aufnahme der Diazolösung oberflächlich deacetyliert, d. h. durch Verseifung in Hydrocellulose umgewandelt werden.

Die Schwierigkeit der Verseifung liegt darin, daß die Folie klar durchsichtig bleiben muß und daß der Abbau des Essigsäureesters über die ganze Fläche der Folie voll-

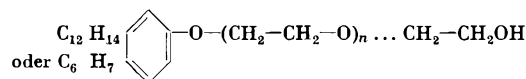
kommen gleichmäßig erfolgen soll. Es muß eine scharfe Trennungslinie zwischen Hydrocelluloseschicht und der nicht verseiften Acetylcellulosefolie bestehen, und innerhalb der Hydrocelluloseschicht dürfen keinerlei Essigsäurerückstände zurückbleiben. Nur in eine diesen Ansprüchen gemäß verseifte Folie kann die Diazolösung so eingebettet werden, daß ein schwankungsfreies Filmbild in der Projektion entsteht.

Ist die Tiefe der Verseifung an verschiedenen Stellen der Filmoberfläche ungleich, so entstehen unegale Farbdichten, flächenmäßig gesehen hellere und dunklere Stellen; das Bild «flackert». Esterrückstände in der verseiften Schicht, die keinen oder wenig Farbstoff zu binden vermögen, bilden Flecken und bewirken Unruhe im Bild auf der Leinwand.

Die Verseifung von Celluloseacetat ist seit langem bekannt, und in zahlreichen Patentschriften werden die verschiedensten Verfahren beschrieben. Eine umfangreiche Literatur gibt genauen Aufschluß über die Technik und den chemischen Vorgang bei der Verseifung von Acetatmaterial, die mit stark alkalischen Laugen unter Verwendung von Netzmitteln vor sich geht. Unterschiedlich in einzelnen Patenten⁸ sind lediglich die angegebenen Temperaturen und die Zusätze zum Laugenbad. So werden als besonders wirksame Substanzen empfohlen: Alkohole, Dextrine, Marseiller Seife, Türkischrotöl, Mineralsalze, Silikate und vieles mehr⁹.

Jedes dieser älteren Verfahren hat seine besonderen Vorteile; allen gemeinsam ist aber der Nachteil, daß sie die oben beschriebene Egalität der Verseifung, die für einen Kinofilm sowohl in der Flächen- als auch in der Tiefenwirkung verlangt werden muß, nicht gewährleisten.

Die Schwierigkeiten der Verseifung werden überwunden durch das Verfahren der Cinétechnik¹⁰, in welchem das in der allgemeinen Praxis als Netzmittel bekannte und verwendete Hostapal (Igepal)¹¹, ein Anlagerungsprodukt von Äthylenoxyd an die Alkylphenole, die bei der CO-Hydrierung entstehen, nach der Formel



durch stark erhöhte Konzentration zum Egalisierungsmittel gemacht wird.

⁸ Z. B. Franz. Pat. 781418; DRP 691868; DRP 860240; DRP 134549.

⁹ STEINDORFF, U.S. Pat. 2213477. ANDERSON, U.S. Pat. 2280055. DRP 684620. DRP 860240. Usines de Rhône, Franz. Pat. 512649. Brit. Dyes Ltd., Brit. Pat. 69741. Brit. Celanese Co., Brit. Pat. 175486. Brit. Pat. 337868.

L. DISERENS, *Neueste Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe*, 2. Band, I. Teil, S. 291–300. *Techn. Rdsch. Philips*. – Murray & Spencer, London. – BLÜCHER-WINCKELMANN, *Auskunftsbuch für die chemische Industrie*, 1948, S. 934–5.

¹⁰ Belg. Pat. 526355; Ägypt. Pat. 1401; U.S. Pat. 2805175; Argent. Pat. 93357; Austral. Pat. 166981; Bras. Pat. 49991; Dän. Pat. 81530; D. Pat. 921890; Franz. Pat. 1095950; Engl. Pat. 761791; Ind. Pat. 51203; Ital. Pat. 510885; Kanad. Pat. 530467; Norw. Pat. 86120; Öst. Pat. 184287; Schwed. Pat. 157586; Schweiz. Pat. 312973.

¹¹ L. DISERENS, *Neue Verfahren in der Technik der chemischen Veredelung der Textilfasern*, I. Band, 2. Teil, S. 190.

Es wurde nämlich gefunden, daß es nur bis zu einer Konzentration von 5 cm³ im Liter Lauge als reines Netzmittel wirksam ist, dagegen bei erheblich höherer Konzentration die Eigenschaften eines Egalisierungsmittels annimmt. Verfahrensgemäß wurde eine ganz gleichmäßige Tiefenwirkung und Desacetylierung über die ganze Fläche der Folie erreicht. Die angegebene Temperatur von 65 bis 68 °C reicht wohl an die obere Grenze des Zulässigen, ermöglicht aber eine nur kurze Verseifungspassage von 8 Minuten, die für einen Abbau des Esters ohne jegliche Rückstände nötig ist.

Im Einspruchverfahren (U.S. Pat. 2805175) wies die Anmelderin anhand von Belegen nach, daß bei Verwendung von Hostapal, in seiner Eigenschaft als Egalisierungsmittel, die negativ polare Ladung der Hydrocellulose und damit deren Farbstoffaufnahmefähigkeit geregelt werden kann. Gleichzeitig gelang ihr auch der Nachweis, daß Verseifungen, bei denen als Zusatz zur Natronlauge nur ein Netzmittel oder eines der bisher beschriebenen Egalisierungsmittel diente, bei gleicher Schichtdicke weniger Farbstoffe binden und sehr unregelmäßige Einfärbungen zeigen, was auf nicht gleichmäßigen Abbau des Esters hinweist. Folgende Experimente wurden durchgeführt und haben zu den schematisch dargestellten Resultaten geführt:

Experiment I

Eine Cellulosediacetatfolie aus normaler Produktion (Lonza) wurde während 8 min, bei einer Temperatur von 67½ °C in folgender Laugenzusammensetzung behandelt:

Wasser 1000 cm³
 Hostapal 4 g
 Natronlauge 40°Bé 35 cm³

Anschließend wurde gewässert und getrocknet.

Experiment II

Eine Cellulosediacetatfolie (wie im Experiment I) wurde während 8 min bei einer Temperatur von 67½ °C in folgender Laugenzusammensetzung behandelt:

Wasser 1000 cm³
 Hostapal 45 g
 Natronlauge 40°Bé 35 cm³

Anschließend wurde gewässert und getrocknet.

Experiment III

Der verseifte Celluloseacetatfilm, wie unter Experiment I beschrieben, wurde auf einer Seite oberflächlich mittels Gummrollen mit dem Diazosalz des 4'-Methoxy-4-aminodiphenylamins in wässriger Lösung (70 g im Liter) versehen und anschließend mit Naphtol AS-BV gekuppelt (entwickelt), um den Verseifungsprozeß sichtbar zu machen.

Experiment IV

Der verseifte Celluloseacetatfilm, wie unter Experiment II beschrieben, wurde auf einer Seite oberflächlich mittels Gummrollen mit dem Diazosalz des 4'-Methoxy-4-aminodiphenylamins in wässriger Lösung (70 g im Liter) versehen und anschließend mit Naphtol AS-BV gekuppelt (entwickelt).

- a) Der Celluloseacetatfilm gemäß der Behandlung in den Experimenten 1 und 3 zeigt unregelmäßige Färbung, was auf unregelmäßigen Abbau des Esters (Desacetylierung) während des Verseifungsprozesses hinweist.
- b) Der Celluloseacetatfilm, der nach den Experimenten 2 und 4 behandelt worden ist, zeigt eine ganz gleichmäßige Einfärbung.
- c) Die Farbtiefe beim Film gemäß den Experimenten 1 und 3 ist wesentlich niedriger als die beim Film gemäß den Experimenten 2 und 4.
- d) Die Einfärbung der Celluloseacetatfilme wurde im Durchlauf in Längen von 25 m vorgenommen. Es wurden an verschiedenen Stellen Musterstücke herausgeschnitten. Alle Ausschnitte von Experiment 1 und 3 zeigten sämtliche unter a) genannten Unregelmäßigkeiten, während die Ausschnitte aus dem Experiment 2 und 4 unter b) genannte gleichmäßige Einfärbung aufweisen.
- e) Die unter c) genannten Unterschiede in der Farbtiefe wurden in allen Musterausschnitten festgestellt.

Die Haftbarkeit der gebildeten Hydrocellulose auf der nicht veränderten (Acetat-)Unterlage ist sehr gut. Die gebildete Hydrocelluloseschicht beeinträchtigt die glasklare Durchsichtigkeit der Folie nicht, und es kann auch kein «Matt-Effekt» festgestellt werden.

Tab. I

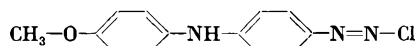
| | | | | |
|------------------------------|---|---|--|--|
| 1 Verseifung | NaOH 40°Bé . . . 35 ml Hostapal 4 g Wasser 1000 ml | Temperatur 67½ °C Verseifungsdauer 8 min | Waschen Trocknen | unregelmäßige Verseifung der Oberfläche |
| 2 Verseifung | NaOH 40°Bé . . . 35 ml Hostapal 45 g Wasser 1000 ml | Temperatur 67½ °C Verseifungsdauer 8 min | Waschen Trocknen | regelmäßige Verseifung des Films, sowohl oberflächlich als auch in die Tiefe |
| 3 Einfärben Experiment I | 70 g Diazosalz des 4'-Methoxy-4-aminodiphenylamins | Raumtemperatur Kupplung mit Naphtol AS-BV 30 g im Liter während 25 s | einseitige Einfärbung Raumtemperatur | unregelmäßige Einfärbung, Farbe heller als in Experiment 4 |
| 4 Einfärben Experiment II | 70 g Diazosalz des 4'-Methoxy-4-aminodiphenylamins | Raumtemperatur Kupplung mit Naphtol AS-BV 30 g im Liter während 25 s | einseitige Einfärbung Raumtemperatur | ganz gleichmäßige Einfärbung; Farbe tiefer als in Experiment 3 |

3. Die Diazoverbindung

Einleitend ist dargelegt worden, aus welchen Gründen die bekannten Diazotypiesalze zur Herstellung eines kinematographischen Rohfilmmaterials wenig geeignet sind.

Das Patent der «Cinétechnik» für ein «Verfahren zur Herstellung lichtempfindlichen kinematographischen und photographischen Materials»¹² vermittelt eine Reihe neuer Erkenntnisse in der Anwendung aromatischer Diazoniumsalze und führt zur unmittelbaren Verwendung solcher Verbindungen als lichtempfindliche Substanz in der Kinotechnik.

Aus der großen Zahl aromatischer Diazoniumsalze wird die Verwendung des den standardisierten Diazotypiesalzen nicht zugehörigen 4'-Methoxy-4-diazodiphenylaminchlorids, Variaminblausalz B, gemäß der Formel:



beschrieben.

Es handelt sich hier um eine sehr haltbare Verbindung, die nicht mit Schwermetallsalzen stabilisiert werden muß. Die Patentschrift weist auch auf die relativ hohe Lichtempfindlichkeit hin und erwähnt Kopiergeschwindigkeiten von 20 bis 30 Bildern pro Sekunde, bei Verwendung einer SP-1000-Watt-Hochdruck-Quecksilberdampfampe. Sensibilisierungsfarbstoffe, wie Anthrachinon-2,7-disulfosäure¹³, oder Acridinfarbstoffe¹⁴ sind nicht notwendig, selbst wenn der Rohfilm genügend Farbstoffmoleküle für eine maximale Farbdichte von $D = 2,3$ nach der Kupplung enthält.

Weitere für den Kinofilm sehr günstige Eigenschaften dieser Diazoverbindung werden beschrieben: die stark positiv polare Ladung des Farbstoffmoleküls und das außerordentlich hohe Lösungsvermögen, das bei hochkonzentriertem Farbstoff 100 g im Liter Wasser beträgt.

Da für eine scharfe Bildwiedergabe die Trägerschicht nicht dicker als 0,01 mm sein darf, ist die für einen guten Kinofilm erforderliche Dichte ($D = 2,3$) nur zu erreichen, wenn sich der Farbstoff in hoher Konzentration echt lösen läßt und die Diazosalze guter Substantivität auf eine Hydrocellulose stark negativ polarer Ladung aufgetragen bzw. eingebettet werden.

Das Variaminblausalz erfüllt aber weitere Bedingungen, die sowohl für den Kinofilm als auch, vielleicht in noch höherem Maße, für den Mikrofilm unbedingte Erfordernisse sind:

Das Auflösungsvermögen der Diazofarbschicht auf dem Film wurde mit 250 Linien pro mm gemessen, was sehr hohen Ansprüchen genügt.

Die Haltbarkeit und die Lichtechtheit der Kombinationen mit einem Schwarz-Naphtol (AS-Marke) liegen zwischen 6 und

7 nach der achtstufigen Skala (I-Etikett für Textil), womit die Variaminblausalze in die Farbstoffklasse mit höchster Lichtechtheit eingereiht sind¹⁵.

Nach der Patentschrift DP 959613 wird das Rohfilmmaterial während zwei Monaten einem Reifungsprozeß unterzogen, der ausschlaggebend für die endgültige Gradation des Filmmaterials ist. Die Anmelderin konnte dem amerikanischen Patentamt anhand von Musterbelegen beweisen, daß ein Film, der den Reifungsprozeß nicht durchgemacht hat, ein γ von 3 aufweist (das bekannte Resultat der Diazotypie), was für einen kinematographischen Film unbrauchbar ist, während das gleiche Material nach dem Reifungsprozeß bei einer Maximaldichte von 2,1 ein γ von 1,3 hat, das als guter Wert für ein Kopiermaterial gilt¹⁶.

Über den Mechanismus des Reifeprozesses lassen sich nur Vermutungen anstellen.

Beispiel einer Diazosalzlösung:

| | |
|--------------------------------|----------------------|
| Wasser | 1000 cm ³ |
| Variaminblausalz B | 100 g |
| Thioharnstoff | 28 g |
| Essigsäure | 10 cm ³ |
| Äthylalkohol | 50 cm ³ |
| Diazopon A | 2 g |
| Methylenblau | 0,4 g |
| Tylose (Stammansatz) | 40 g |

Die Lösung wird mittels Gummiwalzen bei 500 m pro Stunde Durchlaufgeschwindigkeit auf die Folie aufgetragen. Das Diazosalz zieht auf die Hydrocellulose auf und dringt gleichmäßig in diese ein; mikrophotographische Aufnahmen des Querschnittes zeigen eine scharfe, geradlinig verlaufende Trennungslinie zwischen den beiden Schichten (Hydrocellulose und unverseifter Acetylcellulose). Dagegen vollzieht sich die chemische Bindung des Diazokörpers mit der Hydrocellulose erst im Augenblick der Farbstoffbildung durch Kupplung mit Naphtol.

Die so erhaltene Folie ist, in lichtdichten Blechbüchsen bei Zimmertemperatur aufbewahrt, mindestens ein Jahr haltbar.

Kopiert wird auf einer in der Filmindustrie üblichen Durchlaufkontaktkopiermaschine mit einer Hochdruckquecksilberdampfampe, in der die Diazoverbindung an den vom Licht betroffenen Stellen zersetzt wird (kopiert wird von einem Positiv zu einem Positiv).

4. Die Entwicklung

Die Variaminblausalze können mit den meisten Naphtolen der AS-Reihe gekuppelt werden. Die erhaltenen Farbtöne sind: Blau, Grün und Gelb, die je nach der Struktur des Naphtols nuancieren¹⁷. Rot und Schwarz fehlen für die Anwendung in der Textilindustrie. Zur Erzielung eines neutralen «Schwarz» ist es möglich, zwei Naphtole zu mischen, die zu Komplementärfarben kuppeln. Die Schwierigkeit liegt aber darin, zwei solche Komponenten zu finden, die bei gleichem pH-Wert kuppeln und das Entwicklungsbad über eine längere Zeitdauer so konstant zu halten, daß die Farbnuance des Filmes sich nicht verändert.

Gute Erfolge für ein annähernd neutrales Schwarz mit relativ konstanter Entwicklerkonzentration sind mit folgenden zwei Naphtolen in Mischung erreicht worden:

¹⁵ RATH, *Melliand Textilber.* 10 (1929) 535.

¹⁶ Nachrichten der Diazofilm Corporation 1957.

¹⁷ L. DISERENS, *Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe*, 1. Band, 3. Auflage, S. 678–9.

¹² Belg. Pat. 536396; Argent. Pat. 102381; Austral. Pat. 209419; Bras. Pat. 52853; D. Pat. 959613; Franz. Pat. 1120765; Engl. Pat. 777281; Ind. Pat. 53998; Ital. Pat. 535267; Kanad. Pat. 536022; Norw. Pat. 91230; Öst. Pat. 194710; Schweiz. Pat. 333208.

¹³ Alien Property Custodian, U.S. Pat. 2322982 vom 4. Januar 1941.

¹⁴ Kalle, Schwed. Pat. 125727 vom 28. Mai 1943.

AS-D (*o*-Toluidid der 2,3-Oxynaphtosäure) Blau }
 AS-G (Diacetylacetotolidid) Gelb } 18

Ansetzen des Entwicklers (Mischung Blau/Gelb)

AS-D 15 g
 AS-G 10 g
 Äthylendiamin 25 cm³
 NaOH 40 ° Bé 10 cm³
 Triäthanolamin 30 cm³
 Mono-Äthanolamin 20 cm³
 Eunaphtol 50 g
 Mono-Äthanolamin 20 cm³ } in 500 cm³ Wasser gelöst

Auf 1000 cm³ stellen.

Die Forderungen an den Farbstoff für den Diazofilm sind wesentlich einfacher als die an die Textilfarbstoffe. Bei diesen verlangt man hohe Seifenkoch-, Natronlauge-Koch-, Beuche-, Bügel-, Chlor- und Superoxydechtheit, womit für den Chemiker eine ganze Reihe möglicher Kombinationen (Wahl der Substituenten und deren Stellung im Benzolkern) zum vorneherein ausscheiden müssen. Die ausgeschiedenen Kombinationen können aber zu guten und brauchbaren Resultaten führen, wenn nur hohe Lichtechtheit verlangt wird.

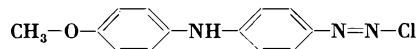
So liefert die Diazofilm Corporation¹⁹ AS-Naphtole, die durch Kupplung mit einem Variaminblausalz unlösliche rote und schwarze Diazofarbstoffe bilden. Besondere Sorgfalt wurde durch geeignete Auswahl der Substituenten auf eine möglichst geringe Substantivität zur Hydrocellulose verwendet. Diese ist auch tatsächlich so gering, daß die durchbelichteten Stellen vollkommen weiß sind und ohne gelbe Ränder in die hellsten Stellen des Filmbildes übergehen. Die Affinität zum Variaminblausalz ist, wie übrigens bei allen anderen Naphtolen auch, schwach; die Kupplungsdauer beträgt 90 s. Dagegen erfolgt die chemische Verbindung des Filmbildes mit der Hydrocellulose im Augenblick des Eintauchens in die Kupplerlösung, so daß weder Unschärfe noch «blutende Linien» entstehen können. Die Auskupplung ist klar und sauber, was bei den sogenannten «Schnellkupplern» nicht immer der Fall ist (Mißfarben).

¹⁸ L. DISERENS, a. a. O., S. 542, 554.

¹⁹ Nachrichten der Diazofilm Corporation 1957.

5. Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben, daß sich mit der Herstellung eines praktisch kornfreien Filmmaterials auf Diazobasis befaßt. Die beim Silberfilm übliche Gelatine wird durch eine an der Oberfläche der Acetylcellulosefolie durch Verseifen gebildete Hydrocellulose ersetzt, in die die Diazoverbindung des 4'-Methoxy-4-aminodiphenylaminchlorids, Variaminblausalz B, gemäß der Formel:



eingebettet ist. Die Zielsetzung ist ein in mancher Hinsicht vorteilhafteres Material für den Schwarz/Weiß-Kino- und Mikrofilm.

Der Träger (Unterlagenmaterial) ist eine Acetylcellulosefolie von 0,15 mm Dicke mit rund 54,5 % Essigsäure, deren Oberfläche durch Desacetylierung in eine Hydrocelluloseschicht von 0,01 mm Dicke umgewandelt ist. Bei einer Zugfestigkeit von 950 kg/cm² genügt sie auch den hohen mechanischen Ansprüchen im Normalfilmprojektor. Ein dem Verseifungsbad beigefügter Weichmacher erhöht die normale Biegefestigkeit der Folie und verzögert erheblich die bekannten Alterungserscheinungen (Schrumpfen, Brüchigwerden).

Die Diazoverbindung (Variaminblausalz B) wird mittels Gummiwalzen in bestimmtem Mengenverhältnis zur Hydrocellulose aufgetragen bzw. in die Hydrocelluloseschicht eingebettet. Die im Verseifungsprozeß erzeugte negativ polare Ladung der Folienoberfläche bindet genügend Diazosalz (positiv polarer Ladung), um die nach der Kupplung notwendige Maximalfarbstoffdichte für einen guten Positivfilm ($D = 2,3$) zu bekommen.

Der Rohfilm (geschnitten und perforiert) wird in luftdicht verschlossenen Blechbüchsen zwecks höherer Lichtempfindlichkeit und guter Gradation einem Reifungsprozeß unterzogen, der nach zwei Monaten abgeschlossen ist.

Es wird vom Positiv zum Positiv bzw. vom Negativ zum Negativ kopiert. Je nach der Dichte der Mutterkopie (die die Qualität eines gut ausgeglichenen Vorführungsfilms haben soll), kann auf einer Durchlaufkontaktkopiermaschine zwischen 20 und 30 Bildern pro s gefahren werden. Die Kopierlampe ist eine SP-1000-Watt-Hochdruck-Quecksilberdampfampe.

Als Kupplungskomponente (Entwickler) ist ein Naphtol der AS-Reihe vorgeschlagen, das in Kombination mit dem Variaminblausalz den schwarzen Azofarbstoff bildet. Das γ kann von 1,3 bis 1,6 variiert werden. Die Substantivität des Naphtols ist so gering, daß die Weißen im Filmbild keine Färbung zeigen und keine Nachgilbung entsteht.

Die Entwicklungsdauer beträgt 90 s.

Das Variaminblausalz ergibt Farbstoffe, die zur Klasse der lichtechtesten Naphtolfarbstoffe gehören (6 bis 7 der achtstufigen Skala). Es sind demnach keine Alters- (Verbleichungs-) Erscheinungen zu befürchten.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Polyacrylsäurechlorid und seine Umsetzungen mit Amininen*

Carbonsäurechloride zeichnen sich durch große Reaktionsfähigkeit aus. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Polymere mit reaktiven Gruppen¹ befaßten wir

uns daher auch mit der Herstellung und den Eigenschaften von Polyacrylsäurechlorid.

Polyacrylsäurechlorid kann durch Chlorierung von Polyacrylsäure² oder durch Polymerisation von mono-

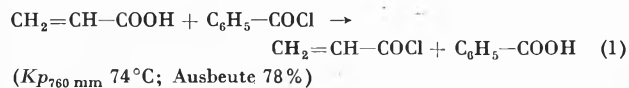
* Eingegangen am 17. Juni 1959.

¹ W. KERN und R. C. SCHULZ, *Angew. Chem.* 69 (1957) 153.

² H. STAUDINGER und E. URECH, *Helv. Chim. Acta* 12 (1929) 1107.

merem Acrylsäurechlorid gewonnen werden^{2,3}. Die bisher beschriebenen Verfahren lieferten aber Polymere, die für die geplanten Reaktionen nicht geeignet erschienen. Durch Abwandlung bekannter Methoden konnten wir unvernetzte Polyacrylsäurechloride gewinnen, die in Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Nitrobenzol, Aceton, Diäthylenglykoldimethyläther und Phosphoroxchlorid löslich sind.

Das Monomere wurde durch Umsetzung von wasserfreier Acrylsäure mit Benzoylchlorid hergestellt⁴ (1).



Als Stabilisatoren sind Kupferpulver und Kupferchlorür am besten geeignet. Ebenfalls brauchbar, aber weniger lange wirksam, waren Nitrobenzol, Pikrinsäure oder Hydrochinon.

Die Polymerisation wurde unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in abgeschmolzenen Ampullen mit Azoisobuttersäurenitril als Katalysator und Dioxan als Lösungsmittel ausgeführt.

Beispiele für 2 Polymerisationsansätze:

Substanz PAC 149:

3 cm³ Acrylsäurechlorid in 3 cm³ Dioxan (6,15 Mol/l); 50 mg Azoisobuttersäurenitril (5,07 · 10⁻² Mol/l); Polymerisationszeit: 48 Std.; Temperatur: 50°C; Umsatz: 84%; Polymerisationsgrad: 400.

Substanz PAC 151:

3 cm³ Acrylsäurechlorid in 15 cm³ Dioxan (2,05 Mol/l), 150 mg Azoisobuttersäurenitril (5,07 · 10⁻² Mol/l); sonst wie oben; Polymerisationsgrad: 140.

Die Polymeren bleiben unter diesen Bedingungen in Lösung. Zur Molgewichtsbestimmung wurden die Polyacrylsäurechloride ohne vorherige Abtrennung aus dem Polymerisationsansatz mit flüssigem Ammoniak in die Polyacrylsäureamide übergeführt. (N-Gehalt: 17,5; Umsatz: 89 Mol%). Aus den Viskositätszahlen (in 1-n Natriumnitratlösung bestimmt) wurden die Polymerisationsgrade berechnet⁵.

Um die Reaktionsfähigkeit der Polyacrylsäurechloride zu prüfen, wurden Umsetzungen mit verschiedenartigen Aminen ausgeführt. Dazu wurde das in Dioxan gelöste Polymere in einen Überschuß des Amins, das gegebenenfalls auch in Dioxan gelöst wurde, eingetroppt. Der freiwerdende Chlorwasserstoff wurde durch das überschüssige Amin gebunden. Im allgemeinen wurde das Reaktionsgemisch ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann aufgearbeitet. In den meisten Fällen waren die Reaktionsprodukte in Dioxan löslich, so daß die Umsetzungen im homogenen Medium verliefen.

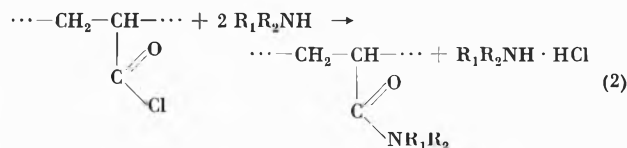
² M. C. MOUREU, *Ann. Chim. Physique* (7) 2 (1894) 145. DR Pat. 577040 (1930), H. FIKENTSCHER (IG Farben); *Chem. Zbl.* 104, II (1933) 1250; *Friedländers Fortsch. Teerfarbenfabrikation* 18, 2 (1933) 2088. Engl. Pat. 351508 (IG Farben); *Chem. Zbl.* 102, II (1931) 1770. US Pat. 2469696 (1949), L. M. MINSK und W. O. KENYON (Eastman Kodak Co.); *Chem. Abstr.* 43 (1949) 5793. M. VRANCKEN und G. SMETS, *J. Polymer Sci.* 14 (1954) 521. Belg. Pat. 521645 (1954), M. N. VRANCKEN, *Chem. Abstr.* 49 (1955) 2121. S. BOYER und A. RONDEAU, *Bull. Soc. Chim. France* 1958, 240. C. S. MARVEL und C. L. LEVESQUE, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 3244.

⁴ G. H. STEMPPEL, R. P. CROSS und R. P. MARIELLA, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2299.

⁵ American Cyanamid Co., *New Product Bulletin*, Nr. 34, Polyacrylamide, American Cyanamid Company (1955), S. 2.

Die Aufarbeitung und Reinigung der Reaktionsprodukte richtete sich nach der Löslichkeit der Amine, ihrer Salze und der gebildeten polymeren Amide. Aus dem Stickstoffgehalt der Polymeren ergab sich der Umsetzungsgrad.

Die nach der allgemeinen Reaktionsgleichung (2) gebildeten Polyacrylsäure-N-amid-Derivate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.



Polyacrylsäure-N,N-diäthylamid⁶, -piperidid⁷, -anilid^{2,8}, -N-methylanilid⁹ und -N,N-diphenylamid^{9,10} sind auch durch Polymerisation der entsprechenden Monomeren zugänglich. Die anderen Polyacrylsäurederivate stellen neue, bisher nicht beschriebene Polymere dar.

Die Löslichkeit hängt von der chemischen Struktur der Polymeren ab. Sie sind alle unlöslich in Wasser, Cyclohexan und Petroläther. Das Umsetzungsprodukt mit α -Aminopyridin ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, außer in starken Säuren und Alkalien. Die anderen Polyacrylsäurederivate sind alle löslich entweder in Dimethylformamid, Chloroform, γ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran oder Dioxan.

Tab. 1. Umsetzungen von Polyacrylsäurechlorid mit Aminen

| Amin | N-Gehalt | | Umsatz | |
|-----------------------------|------------|-----------|--------|-------|
| | be-rechnet | ge-funden | Gew. % | Mol % |
| Diäthylamin..... | 11,01 | 10,3 | 94 | 91 |
| Piperidin..... | 10,06 | 9,4 | 93 | 85 |
| Anilin..... | 9,51 | 9,1 | 95 | 90 |
| N-Methylanilin..... | 8,69 | 8,6 | 99 | 98 |
| Diphenylamin..... | 6,27 | 5,0 | 82 | 60* |
| α -Naphthylamin..... | 7,10 | 6,2 | 88 | 73 |
| Glycyläthylester..... | 8,91 | 8,6 | 97 | 94 |
| L-Leucinäthylester..... | 6,57 | 6,7 | 100 | 100 |
| Sulfamilsäureamid..... | 12,38 | 10,9 | 88 | 70** |
| p-Aminoazobenzol..... | 16,72 | 14,3 | 85 | 63 |
| α -Aminopyridin..... | 18,91 | 11,1 | 59 | 42** |
| Phenylhydrazin..... | 17,28 | 16,1 | 93 | 83 |

* Die Reaktionstemperatur betrug hier 90°C.

** Das gebildete polymere Amid war im Reaktionsgemisch unlöslich.

Die Umsetzung mit L(-)-Leucinäthylester ergibt ein optisch aktives Polymeres (spezifische Drehung in Tetrahydrofuran: $[\alpha]_D^{20}$: -32,9 [5,02 g/100 cm³]; in

⁶ H. R. SNYDER und R. E. PUTNAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1893. W. P. RATCHFORD, J. H. LENCEL und C. H. FISHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 647.

⁷ J. PARROD und J. ELLES, *J. Polymer Sci.* 29 (1958) 411.

⁸ Brit. Pat. 648886 (1951), B. F. Goodrich Co.; *Chem. Abstr.* 45 (1951) 8032.

⁹ DB Pat. 871837 (1939), G. KRÄNZLEIN, M. CORELL und H. SÖNKE (BASF); *Chem. Zbl.* 124 (1953) 6985.

¹⁰ W. REPPE, *Liebigs Ann. Chem.* 582 (1953) 1.

Dimethylformamid: $[\alpha]_D^{20} : -31,4$ [5,03 g/100 cm³]. Das Umsetzungsprodukt mit *p*-Aminoazobenzol stellt einen polymeren Farbstoff dar ($\lambda_{\max} : 345$ m μ in Dioxan). Bei der Umsetzung mit α -Aminopyridin erhält man einen Polyampholyten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

R. C. SCHULZ, P. ELZER¹¹ und W. KERN
Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

¹¹ P. ELZER, Teil der Dissertation, Mainz 1959, D 77.

Reduktion von Polyacrylsäurederivaten und die Gewinnung polymerer Allylalkohole*

Die in der vorhergehenden Mitteilung¹ beschriebenen Polyacrylsäurechloride (I) und -*N*-methylanilide (II) wurden der Reduktion unterworfen mit dem Ziele, polymere Aldehyde (V) und polymere primäre Alkohole (VI) zu gewinnen. Letztere wurden außerdem durch Reduktion von Polyacrylsäuremethylestern (III) und Polyacroleinen (IV)² erhalten (siehe Formelschema).

die Reduktionsprodukte mit Hydroxylaminchlorhydrat oder Phenylhydrazin umgesetzt. Aus den N-Gehalten dieser Derivate ergab sich, daß unter den günstigsten Bedingungen nur etwa 45 Mol% Aldehydgruppen bei der Reduktion gebildet wurden.

Die Reduktion nach Gl. (3) wurde mit Lithiumaluminiumhydrid⁴ in Tetrahydrofuran zwischen 0° und 30°C ausgeführt. Maximal 75% *N*-Methylanilidgruppen wurden umgesetzt, aber in den Polymeren waren nie mehr als 33 Mol% Aldehydgruppen nachzuweisen. Die restlichen Gruppen waren entweder verseift oder bis zur Alkoholstufe reduziert worden.

Zur Gewinnung einheitlich gebauter polymerer Aldehyde sind also die genannten Reduktionsmethoden nicht geeignet, da sie durch Nebenreaktionen gestört werden. Viel günstiger verliefen die Reduktionen nach

Gleichungen (4), (5) und (6), die zu polymeren Allylalkoholen (VI) mit fast theoretischem Gehalt an OH-Gruppen führten.

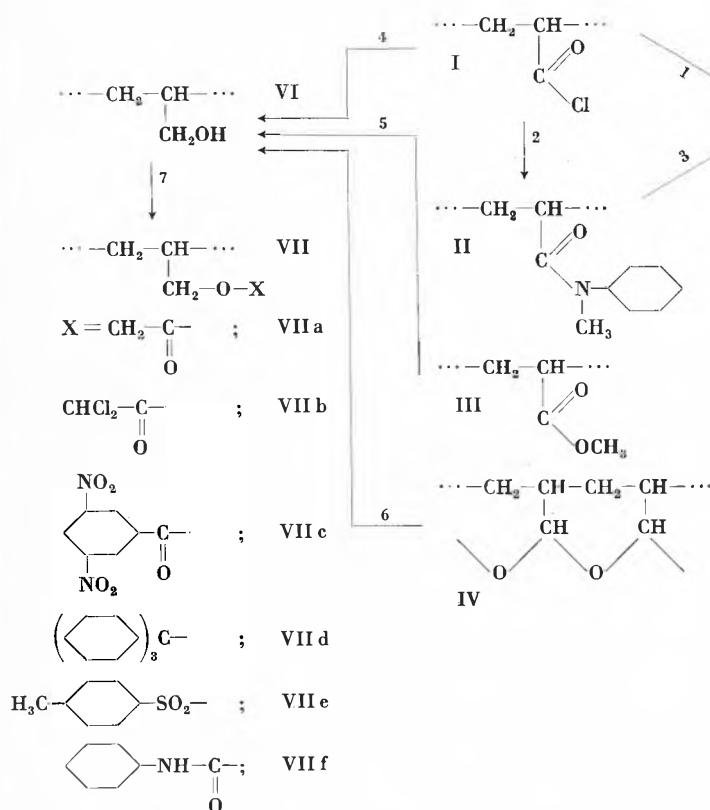
Reaktionen 4 und 5 wurden mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran, Reaktion 6 mit Kaliumborhydrid in wäßrigem Medium durchgeführt². Wie uns inzwischen bekannt wurde, haben auch PETIT und HOUEL⁵ Polyacrylsäureester reduziert. Ihre Ergebnisse entsprechen im wesentlichen unseren eigenen Beobachtungen.

Die Löslichkeit der polymeren Alkohole hängt vom Mol-Gewicht ab. Haben I oder III Polymerisationsgrade unter 350, so ist VI löslich in Methanol, Dimethylformamid, Pyridin, Äthanolamin, Glykol, Glycerin, *m*-Kresol und Wasser. Bei höheren Polymerisationsgraden sind die polymeren Alkohole unlöslich in Wasser und nur löslich in Gemischen aus Methanol-Salzsäure, Tetrahydrofuran-Salzsäure oder Dioxan-Salzsäure.

Die IR-Spektren der verschiedenen Reduktionsprodukte sind identisch und sprechen dafür, daß die Säurechlorid- bzw. Ester- oder Aldehydgruppen der eingesetzten Polymeren quantitativ umgesetzt wurden. Zum chemischen Nachweis der Alkoholgruppen wurden verschiedene polymere Derivate hergestellt (VII). VI konnte unter verschiedenen Bedingungen in die Polyallylacetate (VIIa) übergeführt werden. Der Acetylgruppengehalt ergab sich zu 91 bis 100% der Theorie.

⁴ F. WEYGAND und G. EBERHARDT, *Angew. Chem.* 64 (1952) 458. F. WEYGAND, G. EBERHARDT, H. LINDEN, F. SCHÄFER und I. EIGEN, *Angew. Chem.* 65 (1953) 525.

⁵ J. PETIT und B. HOUEL, *C.R. Acad. Sci.* 246 (1958) 1427. B. HOUEL, *C.R. Acad. Sci.* 246 (1958) 2488.



Für die Reaktion 1 wurde I mit Lithium-Aluminium-tri-tert.-butoxyhydrid³ in Lösungen von Tetrahydrofuran oder Diäthylenglykoldimethyläther umgesetzt. Die Reaktionstemperaturen wurden zwischen 0° und -70°C, die Reaktionszeiten zwischen 1 und 18 Stunden variiert. Bei der Aufarbeitung wurden nicht umgesetzte Säurechloridgruppen hydrolysiert. Zur Bestimmung der gebildeten Aldehydgruppen wurden

* Eingegangen am 17. Juni 1959.

¹ R. C. SCHULZ, P. ELZER und W. KERN, diese Zeitschrift, S. 335.

² E. MÜLLER, Dissertation, Mainz 1958. R. C. SCHULZ, *Kunststoffe - Plastics* 6 (1959) 32.

³ H. C. BROWN und R. F. MCFARLIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 252; 80 (1958) 5372. H. C. BROWN und B. C. SUBBA RAO, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5377.

Hieraus folgt, daß auch die Reduktionen quantitativ verliefen. Die Polyallylacetate sind in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gut löslich. In Dimethylformamid und in Benzol wurden Viskositätsmessungen ausgeführt. In entsprechender Weise wurden die Dichloracetate (VIIb) hergestellt. Der Umsatz (berechnet aus dem Chlorgehalt) liegt zwischen 76 und 80 Mol%. Die Dinitrobenzylester der Polyallylalkohole (VIIc) ergeben mit α -Naphthylamin oder Benzidin orange bzw. violett gefärbte Molekülverbindungen, wie es auch bei Dinitrobenzoaten niedermolekularer Alkohole bekannt ist⁶.

Die Tritylierung (VII d) und die Tosylierung (VII e) verläuft, vermutlich wegen sterischer Behinderung in den Makromolekülen, nur mit geringem Umsatz (45 Mol% bzw. 12 Mol%). Die Umsetzung mit Phenyliso-

⁶ T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 9 (1926) 799.

cyanat liefert ein polymeres Phenylurethan (VII f) mit annähernd theoretischem N-Gehalt (7,8%)².

Die geschilderten Umsetzungen zeigen, daß es durch Reduktion von Polyacrylsäurederivaten oder Polyacroleinen gelingt, polymere Allylalkohole zu gewinnen. Diese haben höhere Polymerisationsgrade als die durch Polymerisation von monomerem Allylalkohol darstellbaren. Durch Acylierung der primären Alkoholgruppen sind neue Polymere zugänglich.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

R. C. SCHULZ⁷, P. ELZER⁸ und W. KERN
Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

⁷ Im Auszuge vorgetragen auf dem erweiterten Makromolekularen Colloquium in Freiburg im Breisgau, 6. März 1959.

⁸ P. ELZER, Teil der Dissertation, Mainz 1959, D 77.

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

Anläßlich der **Internationalen Fachmesse für Laboratoriums-, Meßtechnik und Automatik in der Chemie**

I L M A C

veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband (SChV) unter Mitwirkung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik (SGA) vom 10. bis 15. November 1959 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel, finden im Hauptgebäude der Schweizer Mustermesse

Fachtagungen

statt. Diese sind zugleich 22. Veranstaltung der *Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen*

Programm der Fachtagung über Laboratoriums- und Meßtechnik*

Dienstag, den 10. November 1959

vormittags:

Elektrische Methoden Leitung: Prof. Dr. K. HUBER (Bern)
Wechselstrommethoden in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Hochfrequenztitration
von Prof. Dr. K. CRUSE, Bergakademie Clausthal
Recent Developments in Polarography
von G. W. C. MILNER, M. Sc., F. R. I. C., Atomic Energy Research Establishment, Harwell
Electrometric pH-Determinations
von R. G. BATES, Ph. D., National Bureau of Standards, Washington

nachmittags:

Optische Methoden Leitung: Prof. Dr. H. LABHART (Basel)
Neuere Methoden der IR-Spektroskopie
von Prof. Dr. R. MECKE, Universität Freiburg im Breisgau
Recent Chemical Applications of Nuclear Magnetic Resonance
von Dr. H. SHEPPARD, University of Cambridge
Chemical Applications of Electron Spin Resonance
von Dr. D. J. E. INGRAM, University of Southampton

* Diese Fachtagung tritt gleichzeitig an die Stelle der ordentlichen Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Mittwoch, den 11. November 1959

vormittags:

Trennverfahren Leitung: Prof. Dr. R. MONNIER (Genève)
Über den Einsatz der Gas-Chromatographie im organisch-chemischen Laboratorium
von Dr. W. SIMON, ETH, Zürich
Stofftrennung durch Ionenwanderung und Elektrophorese
von Prof. Dr. H. MARTIN, Universität Kiel
Die Bedeutung des Rücklaufverhältnisses bei der Destillation
von Dr. M. THÜRKAUF und Prof. Dr. W. KUHN, Universität Basel
Méthodes de séparation par zone de fusion
von Dr. PH. ALBERT, Centre National de Recherches Scientifiques, Paris

nachmittags:

Isotopenmethoden Leitung: Prof. Dr. E. SCHUMACHER (Zürich)
Neutron Activation as an Analytical Tool
von D. MAPPER, Atomic Energy Research Establishment, Harwell
Anwendung radioaktiver Isotope zum Studium von Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie
von Prof. Dr. H. SCHMID, Universität Zürich
La séparation des produits de fission
von Dr. A. RAGGENBAS, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Programm der Fachtagung über Automatik

6. Tagung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik

Donnerstag, den 12. November 1959

Automation in der Verfahrenstechnik, in der chemischen Industrie und in der Lebensmittelindustrie

Tagespräsident: Prof. ED. GERECKE, ETH, Zürich

vormittags:

Grundsätzliche Gesichtspunkte bei der rechnerischen Behandlung automatischer Vorgänge in der Verfahrenstechnik und in der Chemie

von Prof. ED. GERECKE, ETH, Zürich

Die Technik der automatischen Energiekontrolle

von Dr. B. STURM, Bayerwerk, Leverkusen (Deutschland)

Automation in der Konservenindustrie

von B. JUNKER, Direktor, Sauter AG, Basel

nachmittags:

Möglichkeiten der Automatisierung von Kleinprozessen
von dipl. Ing. ETIENNE SCHÄR, Ciba AG, Basel

Moderne Geräte und Systeme zur Prozeßregelung
von K. SEIFERT, dipl. Ing. ETH, Honeywell AG, Zürich

Die Lösung wissenschaftlicher Probleme in der Chemie mit elektronischen Rechengeralten

von M. HAFFTER, Direktor, Remington Rand AG, Zürich

Freitag, den 13. November 1959

Wirtschaftliche Aspekte der Automation

Tagespräsident: Dr. Ing. R. KOLLER, Direktor, Micafil AG, Zürich

vormittags:

Möglichkeiten und Wirtschaftlichkeit der Automation in der Einzel- und Kleinserienfabrikation

von Dr. Ing. HELMUT SCHNEUWLIN, AG Brown, Boveri & Cie., Baden

Economics and Automation in the Chemical Industry
von R. KNOBLAUCH, Market Manager, Chemical Industries, Minneapolis - Honeywell & Brown Instruments Div., Philadelphia (Pa., USA)

Wirtschaftliche Betrachtungen in bezug auf die Automation
von Dr. J. BOSCH, Philips Glasfabriken, Eindhoven (Niederlande)

Vorträge und Diskussionen werden durch eine Simultanübersetzungsanlage in deutscher, englischer und französischer Sprache wiedergegeben

Kosten

a) Für Mitglieder des SChV und der SGA sowie Angehörige der Mitgliedvereine der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen: Fr. 10.- für einen Tag, zuzüglich einmal Fr. 2.50 für Tagungsheft, Katalog der Fachmesse und Versandspesen.

b) Für Nichtmitglieder: Fr. 20.- für einen Tag, zuzüglich Fr. 2.50 wie für Mitglieder.

Die Tagungskarte berechtigt zum Eintritt in die Fachmesse.

Die ganze Tagungskarte kostet demnach für Mitglieder Fr. 52.50 und für Nichtmitglieder Fr. 102.50

Anmeldung

Anmeldungen sind bis spätestens am 15. September 1959 einzusenden. Anmeldeformulare in deutscher, englischer oder französischer Sprache sind erhältlich beim Sekretariat der ILMAC, Basel 21, Telefon (061) 32 38 50. Für Auskünfte wende man sich an die gleiche Stelle.

Chronique Chronik Cronaca

Akademische Ehrungen

Die Universität Genf verlieh anlässlich ihrer 400-Jahr-Feier an 24 Persönlichkeiten des In- und Auslandes den Titel eines

nachmittags:

Wirtschaftliche Aspekte der Automation in der Erdölindustrie
von J. J. DE JONG, Shell Laboratories, Den Haag (Niederlande)
The Economics of Automation, its Application to Simple and Involved Processes

von dipl. Ing. H. HUMMERSTON, Direktionsassistent, Industry Division EMI, London (England)

Les notions fondamentales de l'automatisme et leur liaison avec les données économiques

von P. WILLEMS, Chef d'Etudes du Département Régulation et Automatisme, Ateliers de Constructions Electriques de Charleroi, Charleroi (Belgique)

Samstag, den 14. November 1959

Die Datenverarbeitung in der Wirtschaft

Tagespräsident: PD Dr. A. P. SPEISER, Direktor des IBM-Forschungslaboratoriums, Adliswil ZH

vormittags:

Der Einsatz eines Datenverarbeitungssystems in der chemischen Industrie

von M. HAFFTER, Direktor, Remington Rand AG, Zürich

Die elektronische Datenverarbeitung im Dienste des Bankwesens

von E. BURGERMEISTER, Direktor, Schweizerische Kreditanstalt, Zürich

Produktionsplanung mit elektronischen Datenverarbeitungsanlagen

von Dr. W. KAESLIN, Direktor, IBM International Business Machines, Zürich

nachmittags:

Optimalprobleme im Lichte der Datenverarbeitung
von Prof. Dr. ERNST P. BILLETER, Universität Freiburg (Schweiz)

Verwendung von elektronischen Rechenautomaten bei der Verwaltung und in öffentlichen Betrieben

von PD Dr. F. DROEVEN, Société de la Viscose Suisse S. A., Emmenbrücke (Schweiz)

Änderungen vorbehalten!

Ehrendoktors, darunter an LEOPOLD RUZICKA, Professor für organische Chemie an der ETH, und an ALEXANDER VON MURALT, Professor für Physiologie an der Universität Bern

und Präsident des Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung.

Prof. Dr. WERNER KUHN (Basel) wurde von der Universität Kiel zum Dr. med. *honoris causa* ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat wählte Dr. JEAN-PIERRE BLASER, dipl. Phys. ETH, zurzeit Direktor des Observatoire Cantonal in Neuenburg und außerordentlicher Professor an der Universität Neuenburg, zum ordentlichen Professor für Experimentalphysik, insbesondere Kernphysik, an der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

Dem Privatdozenten für das Gebiet der speziellen Metallurgie, Dr. B. MARINCEK, wurde in Würdigung seiner dem Unterricht an der Eidgenössischen Technischen Hochschule geleisteten Dienste der Titel eines Professors verliehen.

Universität Bern. Es erhielten Lehraufträge: PD Dr. F. AEBI, Hilterfingen, für angewandte anorganische Chemie, insbesondere Werkstoffkunde, und PD Dr. A. MARXER, Muttenz, für Arzneimittelsynthese. Dr. P. SCHINDLER, wird zum Oberassistenten und Lektor *ad personam* befördert mit der Verpflichtung zur Abhaltung einer einstündigen Vorlesung im Zusammenhang mit dem praktischen Kurs in anorganischer präparativer Chemie. Dr. E. F. LÜSCHER wurde zum Privatdozenten für Biochemie, insbesondere Biochemie hochmolekularer Verbindungen ernannt.

Technikum Burgdorf. Zum Nachfolger des verstorbenen Direktors WALTER REBSAMEN wählte der Regierungsrat des Kantons Bern Ingenieur RUDOLF SCHULTHESS, bisheriger Vizedirektor und langjähriger Lehrer am Technikum Burgdorf, zum neuen Direktor dieser Schule.

Schweizerischer Nationalfonds. Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung hielt unter dem Präsidium von Professor HAHNLOSER seine jährliche Stiftungsversammlung ab. Er wählte Professor P. COLLART (Genf) als Nachfolger von Professor WERNER NÄF in den Forschungsrat. Die Kommission für Atomwissenschaft des Nationalfonds beabsichtigt, eine Gruppe für Plasmaphysik zu bilden mit dem noch fernem Ziel der Gewinnung von Atomenergie aus Fusionsprozessen.

Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel. Die Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel hielt in Liestal ihre Jahres-

konferenz ab. In seiner 25jährigen Tätigkeit in Bern ist es dem von Direktor J. FARINE geleiteten Unternehmen gelungen, sämtliche Kantone an der Vereinbarung teilnehmen zu lassen. Der bisherige Präsident, alt Regierungsrat SIEGRIST (Aarau), trat zurück, und als Nachfolger wurde der Sanitätsdirektor des Kantons Bern, Regierungspräsident GIOVANOLI gewählt.

Schweizerischer Verein für Schweißtechnik. Die Generalversammlung des Schweizerischen Vereins für Schweißtechnik nahm Kenntnis vom Rücktritt des Vereinspräsidenten, Prof. Dr. SCHLÄPFER (Zürich), und ernannte ihn zum Ehrenpräsidenten. Als neuer Präsident wurde Direktor G. KAISER (Winterthur) gewählt.

H. Meerwein 80jährig. Am 20. Mai 1959 feierte Professor H. MEERWEIN seinen 80. Geburtstag. Als langjähriger Direktor des Chemischen Institutes der Universität Marburg wurde er besonders bekannt durch seine zahlreichen grundlegenden Untersuchungen über den Mechanismus organisch-chemischer Reaktionen.

L. Zechmeister 70jährig. Am 14. Mai 1959 feierte L. ZECHMEISTER, Professor an den Gates and Crelling Laboratories für Chemie in Pasadena (Kalifornien) seinen 70. Geburtstag. Der Jubilar wurde besonders bekannt durch die von ihm herausgegebene Buchreihe «Fortschritte in der Chemie organischer Naturstoffe» sowie durch zahlreiche Veröffentlichungen über Carotinoide, Stereochemie und chromatographische Methoden.

† Dr. Hans Rubli. In Zug starb am 29. Mai der Industrielle Dr. HANS RUBLI, dipl. Ing.-Chem. ETH, im Alter von 57 Jahren. Der Verstorbene war Präsident der Metallwaren Holding AG in Zug und der meisten diesem Konzern angeschlossenen Gesellschaften.

† Dr. Paul Laeuger. Im Alter von 63 Jahren starb in Genti-lino bei Lugano Dr. phil. und Dr. med. h. c. PAUL LAEUGER. Der Verstorbene wurde im Jahre 1944 von der Universität Basel in Würdigung seiner Verdienste als Chemieforscher zum Ehrendoktor ernannt.

† Adolf Windaus. In Göttingen starb im Alter von 82 Jahren Professor ADOLF WINDAUS, ehemaliger Direktor des Chemischen Institutes der Universität Göttingen, vielfacher Ehrendoktor und 1928 Nobelpreisträger für Chemie. Der Verstorbene wurde besonders bekannt durch seine Vitaminforschungen.

Informations Informationen Notizie

VI. Kongreß der Internationalen Union der Gerbereichemiker-verbände. Dieser Kongreß findet vom 7. bis 11. September 1959 in München statt. Hauptthemen sind: Kollagen, Aldehyd- und Chinongerbung, pflanzliche Gerbung, insbesondere Kombinationsgerbung mit Chrom. Kongreßsekretariat: M. P. I. für Eiweiß- und Lederforschung, München 15, Schillerstraße 46.

Internationales Kolloquium über schnelle Reaktionen in Lösungen. Die Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie und die Max-Planck-Gesellschaft veranstalten dieses Symposium vom 14. bis 17. September 1959 in Hahnenklee/ Harz. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt. Auskunft erteilt Dr. M. EIGEN, M. P. I. für physikalische Chemie, Göttingen, Bunsenstraße 10.

Tätigkeitsberichte 1958 der Dechema. Die Tätigkeitsberichte 1958 der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V. in Frankfurt am Main, sind erschienen. Das Berichtsjahr stand im Zeichen des Europäischen Treffens für Chemische Technik und der Achema 1958, 12. Ausstattungs-tagung für chemisches Apparatewesen, die von der Dechema

vorbereitet und durchgeführt wurden. Weitere Abschnitte bringen u. a. Mitteilungen über wissenschaftliche Fortschritte und den Austausch praktischer Erfahrungen. Die 76 Seiten umfassende Schrift ist kostenlos erhältlich bei der Dechema, Frankfurt am Main 7, Postfach.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Der Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig, hat soeben mit der Herausgabe von Band 300 der *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* begonnen.

Industrial and Engineering Chemistry International (IEC). Die American Chemical Society teilt mit, daß ab Juli 1959 die von ihr herausgegebene Zeitschrift *Industrial and Engineering Chemistry* in zwei Ausgaben gedruckt wird, einer für das Inland und einer internationalen. Der Abonnementspreis ist für beide Ausgaben gleich hoch und beläuft sich auf \$ 17.70 (inklusive Postspesen). Ein Spezialeinführungspreis für die internationale Ausgabe ist vorgesehen. Die Adresse lautet: American Chemical Society, 1155 Sixteenth Street, Washington 6 (D. C., USA).

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Sommertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Die diesjährige Sommertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes wurde am Samstag, den 20. Juni 1959, in St. Gallen unter dem Präsidium von Dr. MAX LÜTHI abgehalten. Der wissenschaftliche Teil der Tagung wickelte sich am Samstag vormittags im Vortragsraum der EMPA-C unter der Leitung des Direktors, Prof. Dr. A. ENGELER, ab. In sechs Kurzvorträgen wurde ein interessanter Einblick in die vielseitigen Probleme der EMPA-C geboten. Es sprachen: Prof. Dr. A. ENGELER über Aufgabenbereich, Organisation und Tätigkeit der Hauptabteilung der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt in St. Gallen, Dr. J. WEIBEL über die Prüfung von Kunstharzausrüstungen von Baumwolle und Nylon, Prof. Dr. A. WEBER über Zusammenhänge zwischen Lederstruktur, Ledereigenschaften und Prüfmethoden, Ing. chem. G. WEDER über den heutigen Stand der Waschmittelprüfung, Dr. P. FINK über Probleme der Materialprüfung der papierverarbeitenden Betriebe und Dr. O. WÄLCHLI über die biologische Prüfung von Holzschutzmitteln. Der Präsident dankte den Referenten für ihre interessanten Ausführungen und wies darauf hin, daß die Vorträge in der *Chimia* veröffentlicht werden sollen. Am Samstag nachmittag fand eine Besichtigung der Laboratorien der EMPA-C statt, wobei in einer ausgezeichnet organisierten Führung Demonstrationen neuer Prüfmethoden und Prüfmaschinen dargeboten wurden.

Erstmals in der Geschichte des Chemiker-Verbandes waren auch die Damen zur Teilnahme eingeladen, für die ein besonderes Programm zusammengestellt worden war. Am Samstag abend waren die Teilnehmer bei Tanz und Unterhaltung zu einem gesellschaftlichen Anlaß vereinigt. Der Präsident würdigte in kurzen Worten die ausgezeichnete Organisation der Tagung durch Herrn und Frau KOLLER (St. Gallen). Den Ausklang bildete am Sonntag eine Rundfahrt auf dem Bodensee bei prächtigem Wetter, die den Teilnehmern in ganz besonders guter Erinnerung bleiben wird. B.

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 3. Juni 1959

G. SCHIEMANN (Hannover), *Zur Kenntnis einfacher Wirbelschichten*

Die Wirbelschicht, auch Fließbett genannt, findet in der chemischen Technik für heterogene Katalysen und Reaktionen zwischen festen Stoffen und Gasen eine sich immer weiter ausdehnende Anwendung. Sie wird definiert als eine besondere Form der Vermengung von Gasen mit einer festen Phase, wobei sich das Gemenge wie eine Flüssigkeit verhält. Der Referent gab hierüber vorerst eine allgemeine Orientierung, um dann auf die wissenschaftlichen Untersuchungen einzugehen, welche Gegenstand der Forschung an seinem Institut an der Technischen Hochschule Hannover sind. Das Prinzip fand erstmals Anwendung im Generator von WINKLER, in welchem feingekörnte Braunkohle mit eingblasener Luft schwebend gehalten wurde. Es wurde aber in der Folge von den Technologen nicht weiter beachtet, bis es in neuerer Zeit nebst der Kohlevergasung zwei weitere Hauptanwendungsgebiete fand: die Abröstung von Erzen, besonders von Pyrit, und den Krackprozeß für Erdölprodukte, der heute in größtem Umfang durchgeführt wird.

Die Wirbelschicht weist gegenüber der ruhenden oder Festbettschicht verschiedene Vorteile auf. Die feste Phase besitzt darin eine große Oberfläche, und es ergeben sich günstige Verhältnisse für den Stoff- und Wärmeaustausch sowie für eine sichere Temperaturregelung. Der Druckverlust der Gase ist, auch bei sehr feinkörnigen Stoffen, nur gering. Ferner eignet sie sich sehr gut für kontinuierliches Arbeiten, wie z. B. beim Kracken von Erdölen. Demgegenüber bestehen allerdings auch

Nachteile, welche die Anwendbarkeit der Wirbelschicht einschränken. Die Herstellung der feinen Körnung erfordert einen entsprechenden Energieaufwand. An den Körnern ist ein gewisser Abrieb unvermeidlich, und es bilden sich größere Mengen Feinstgut, welches mit den Gasen ausgetragen wird.

Unter den Problemen, welche die praktische Anwendung der Wirbelschicht stellt, ist besonders jenes der Inhomogenität von Bedeutung. Eine solche steht in Zusammenhang mit der Blasenbildung, welche sich durch ein Stoßen in der Schicht äußert und sich im Verlauf des Vorganges störend bemerkbar macht. Als Maß für die Inhomogenität gelten die Schwankungen des Druckabfalles ΔP in der Wirbelschicht, welcher nach einer Gleichung aus den gegebenen Faktoren berechnet werden kann. Der Druckabfall wurde aber auch experimentell gemessen, wobei als definierte Feststoffe einerseits Glaskugeln von bestimmtem Durchmesser, andererseits eckige Körner von Siliciumcarbid Verwendung fanden. Die berechneten und experimentell gefundenen Werte für den Druckabfall wichen nur um etwa 10 % voneinander ab.

Da die Wirbelschicht flüssigkeitsähnliche Eigenschaften aufweist, ist die Kenntnis ihrer Viskosität ebenfalls wichtig. Die zu diesem Zwecke vorgenommenen rheologischen Untersuchungen erforderten die Anwendung spezieller Meßmethoden. Die Messungen erfolgten in der Wirbelschicht mit Hilfe eines auf dem Prinzip des rotierenden Zylinders beruhenden Viskosimeters. Ferner wurden zu den Messungen auch die Röntgenstrahlen herangezogen, mit welchen die Schichten in senkrechter und waagrechter Richtung durchleuchtet wurden; die Intensität der durchgelassenen Strahlen gab Aufschluß über die Eigenschaften der Schichten in ihren verschiedenen Abschnitten.

Das mit Hilfe dieser Methoden gewonnene umfangreiche Versuchsmaterial gab nach seiner Auswertung brauchbare Aufschlüsse über den Druckabfall, die Dichte und die Viskosität in Wirbelschichten in Abhängigkeit von den verschiedenen Eigenschaften der verwendeten Medien und von der apparativen Anordnung. Es handelt sich dabei um ausgesprochene Grundlagenforschungen, und es ist, wie auch der Referent zum Schluß ausdrücklich betonte, schwierig vorauszusagen, ob und in welcher Weise die praktische Anwendung der Wirbelschicht dadurch beeinflußt werden mag. A. Bieler

Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH

Semesterversammlung vom 13. Juni 1959 in Konolfingen

Die Vereinigung folgte einer Einladung der *Bernalpen Milchgesellschaft Stalden* zur Besichtigung der Fabrikationsanlagen in *Konolfingen*. Nach der Begrüßung und Orientierung durch den technischen Direktor des Unternehmens, Dr. P. HAERRY, erfolgte ein sehr instruktiver Rundgang durch den Betrieb, in welchem für den Chemiker neben den Verdampfern für kondensierte Milch und den Trocknern für Milchpulver besonders die nach neueren Prinzipien arbeitenden, von der Firma selber entwickelten Anlagen zur Uperisation der Milch von Interesse waren. Kondensierte Milch dient auch als Grundlage für die Herstellung weiterer Produkte, so von Cremes mit verschiedenen Aromen und von «soft ice mix». Neben den Betriebslaboratorien konnten auch die gut ausgerüsteten, dem Ursina-Konzern dienenden Forschungslaboratorien besichtigt werden.

An der *Semesterversammlung* durfte der Präsident, Dr. A. KRAUER (Basel), zahlreiche Mitglieder und Gäste der Vereinigung begrüßen. Im Anschluß an die rasch erledigten statutarischen Traktanden erfolgte eine Orientierung über die für das laufende und das nächste Jahr geplanten Veranstaltungen, insbesondere über eine eventuelle Beteiligung der Vereinigung

an der Auslandstagung der Gesellschaft Ehemaliger Studierender der ETH vom Juni 1960 in Venedig. Ferner wurde die schon wiederholt besprochene Frage des Registers der Ingenieure, der Architekten und der Techniker diskutiert. Aus einer Orientierung durch Dr. W. KÖNIG (Thun) ging hervor, daß die Anlage des Registers die darin eingetragenen Hochschulchemiker nicht befriedigen kann, indem es nur ihre Adressen enthält, hingegen über den Grad ihrer Ausbildung gar keine Auskunft gibt. Es wurde beschlossen, die Angelegenheit zur weitem Behandlung dem Vorstand zu überweisen.

A. Bieler

Generalversammlung der Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken (VCT)

Am 23. Mai hielt die VCT in Regensburg ihre 12. ordentliche Generalversammlung ab. Nach der von der Versammlung beschlossenen Statutenrevision können inskünftig Studierende der Chemieabteilungen der kantonalen Techniken Winterthur und Burgdorf als Studentenmitglieder aufgenommen werden. Das von der VCT, im Hinblick auf die Nachwuchsförderung,

ausgearbeitete Berufsbild des Technikerschemikers liegt nun als redigierter Entwurf vor und wird in nächster Zeit publiziert. Die Versammlung nahm Stellung zum Problem des Titelschutzes. Der Vorstand wurde beauftragt, die interessierten Kreise aufzuklären, daß die in der schweizerischen Tages- und Fachpresse immer wieder auftretende Berufsbezeichnung Chemotechniker in Deutschland üblich ist und im wesentlichen der Ausbildung an den schweizerischen Gewerbeschulen als Chemielaborant mit eidgenössischem Fähigkeitszeugnis entspricht. Das an den Chemieabteilungen der kantonalen Techniken Winterthur und Burgdorf erworbene Chemikerdiplom ist dem Ingenieurzeugnis ausländischer, nicht auf Universitätsniveau stehender Ingenieurschulen gleichwertig.

Vorgängig der Generalversammlung fand eine sehr interessante Besichtigung der Firma Contraves AG in Zürich-Seebach statt. Durch Vorträge, Filme und Demonstrationen wurden die Teilnehmer in die heute besonders aktuellen Gebiete der Radar- und Raketentechnik eingeführt. Die von den Forschern der Contraves entwickelten Panzer- und Fliegerabwehrraketen hinterließen allgemein einen nachhaltigen Eindruck.

R. Trefzer

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 3., neu gestaltete Auflage. 10. Band: *Kohlenwasserstoffe bis Kunstseide*. Herausgegeben von W. FÖRST. XII + 828 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1958. Gebunden DM 128.-. – Der insgesamt zehn Stichworte umfassende neue Ullmann-Band beansprucht rund 400 Seiten zur Behandlung des Kapitels *Kohleveredlung*. Es ist ausführlich die Rede von der mechanischen Veredlung durch Aufbereitung und Brikettierung, von der thermischen Veredlung durch Schwelen und Verkoken, von der chemischen Veredlung durch Hydrieren oder Oxydieren, ebenso von der energetischen Veredlung durch Umwandlung der Rohkohle in Edelergie, wie Gas und Strom. – Der Abschnitt *Kohlenwasserstoffe* (181 Seiten) informiert über diese wichtige Verbindungsklasse, von welcher heute mehr als zweitausend Vertreter bekannt sind, die als Stammkörper sämtlicher organischer Stoffe gelten. – Unter *Korrosion und Metallschutz* findet sich wertvolles Erfahrungsgut gesammelt und geordnet, das dem im chemischen Apparatebau tätigen Ingenieur weitgehend ist. Der fesselnd geschriebene Bericht über *Krebs, carcinogene und antineoplastische Stoffe* vermittelt die neueren Ergebnisse der Krebsforschung. – Die Lehre von den kolloidalen Zuständen – heute ein selbständiger Zweig der physikalischen Chemie – wird im Abschnitt *Kolloide* (28 Seiten) treffend skizziert. Im Hinblick auf die große Bedeutung, welche der Kolloidwissenschaft in der modernen Industrie zukommt, hätte der Rezensent eine Ausweitung der Darstellung begrüßt. – Das Kapitel *Kristalle* interessiert ebenso den Chemiker wie den Festkörperphysiker. Die Autoren befassen sich mit dem Kristallbau, mit den Kristallbindungen, mit den Eigenschaften des Idealkristalls, mit der Fehlerordnung im Gitter und mit den sich daraus ergebenden Konsequenzen auf die Eigenschaften. Der Einkristallzüchtung wird besondere Aufmerksamkeit geschenkt. – Abschnitte über *Kosmetika* (80 Seiten) und *Komplexverbindungen* (18 Seiten), sowie zwei weitere über *Kork* und *Kresole* vervollständigen das Werk, das hinsichtlich der Ausstattung auch den früher erschienenen Bänden der Neuauflage in nichts nachsteht.

H. Ammann

Cahiers de synthèse organique, méthodes et tableaux d'application, Vol. V, cahiers 12 et 13. Par J. MATHIEU et A. ALLAIS. 394 pages. Masson & Cie, Paris 1959. Relié fr. fr. 8500.-. – Les auteurs se proposent de réunir en un ouvrage de dix volumes, suivant une systématique originale que nous jugeons ingénieuse, toutes les réactions de la chimie organique ayant un intérêt général. Le volume V récemment paru est consacré aux dégradations; il est subdivisé en deux cahiers portant les numéros 12 et 13 et intitulés, le premier, perte d'un carbone fonctionnel, le second, clivage de chaînes carbonées et ouverture de carbocycles. Ce tome est identique dans sa conception et égal dans sa réalisation aux tomes précédents que nous avons récemment présentés (*Chimia* 12 [1958] 222-3 et 367). Nous nous abstenons ici d'un commentaire plus détaillé et attendons la publication du dernier volume pour exprimer une impression générale. Mais d'ores et déjà nous devons reconnaître la grande valeur de l'ouvrage et admirer l'immense travail fourni par ses auteurs.

H. Chardonnens

Trinkwassergewinnung aus Oberflächenwasser. Band 4 der Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie. Herausgegeben von Prof. Dr. H. LIEBMANN. 186 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1958. Gebunden DM 45.-. – Der vorliegende vierte Band der Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie enthält eine Reihe neuerer Arbeiten aus dem Gebiete der Gewinnung und der Aufbereitung von Trink- oder Brauchwasser aus Flüssen und Seen. Teils handelt es sich um Veröffentlichungen über Fluß- und Seeuntersuchungen (Isar, Bodensee, Kochelsee). Teils wird von besonderen Forschungen aus dem genannten Arbeitsgebiete berichtet (Einfluß der Organismen in Kiesschotterböden der Flüsse auf die Wasserversickerung). Ferner werden die in verschiedenen Wasserwerken gewonnenen Erfahrungen mitgeteilt (Werke Krefeld am Rhein und Würzburg). In einem einleitenden Artikel behandelt D. DEMOLL die Frage der Einwirkung des Wassers und seiner Stoffe auf den menschlichen Körper. In der letzten Abhandlung zieht der Herausgeber, H. LIEBMANN, Folgerungen für die Praxis aus den im Buche enthaltenen Aufsätzen. Die Veröffentlichung faßt somit neuere Erkenntnisse zusammen, welche dem Praktiker, der Fragen der Aufbereitung von Oberflächenwässern zu lösen hat, wertvolle und interessante Anregung bieten.

F. Zehender

Semiconductor Abstracts, Vol. IV, Ausgabe 1956. Herausgegeben von E. PASKELL, Battelle Memorial Institute. 456 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, New York 1959/Chapman & Hall, London 1959. Gebunden \$ 12.00. – Soeben ist der vierte Band in der Reihe «Semiconductor Abstracts» erschienen. Angeregt durch die Electrochemical Society, haben acht ihrer Mitglieder aus namhaften amerikanischen Firmen vor etwa neun Jahren die Herausgabe dieser Bücherreihe begonnen. Für das Sammeln und die Ausarbeitung der Abstracts ist das Battelle Memorial Institute verantwortlich. – Die 1462 Literaturauszüge im vierten Band stammen von Veröffentlichungen aus den Jahren 1955 und 1956. Wiederum sind sämtliche verfügbaren Fachzeitschriften, Tagungsberichte usw. berücksichtigt worden. Etwas problematisch scheint das Klassieren dieser Abstracts zu sein. Es wurde hier denn auch sehr summarisch vorgegangen, indem nach der chemischen Zusammensetzung der Halbleiter und der Leuchtphosphore geordnet wurde. Die vorbildlichen Sach- und Autorenverzeichnisse am Schluß des Buches bilden eine gute Stütze beim Aufsuchen von interessierenden Literaturauszügen. Die *Semiconductor Abstracts* sind sehr gut kommentiert und enthalten, so weit das möglich war, die Schlußresultate der besprochenen Veröffentlichungen mit dem Erfolg, daß mancher vergebliche Gang in die Bibliotheken unterlassen wird. Durch die Berücksichtigung eines großen Teiles ausgesprochen technologisch orientierter Artikel sind die *Semiconductor Abstracts* zu einem unentbehrlichen Wegführer geworden, und zwar nicht nur für den Gebrauch in Hochschulen, sondern auch für Betriebe und Entwicklungslaboratorien, welche sich mit der Herstellung von Dioden und Transistoren, Photozellen, Oxydkathoden, Bildschirmen, Chemie und Kristallographie von Phosphoren und Halbleitermaterialien beschäftigen.

A. Müller

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Sulfur in Proteins.* Proceedings of a Symposium held at Falmouth, Massachusetts, May 1958. XI + 469 Seiten. Academic Press, New York 1959. Gebunden \$ 14.-.
- Vector Space and Its Application in Crystal-Structure Investigation.* Von M. J. BUEGER. XIII + 347 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1959. Gebunden \$ 12.00.
- Theoretical Organic Chemistry.* Proceedings and Discussions of the Kekulé Symposium, London, September 1958. XVII + 298 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 50 s.
- Gewerbliche und industrielle Abwässer.* Entstehung, Schädlichkeit, Verwertung, Reinigung und Beseitigung. II. Auflage. Von F. SIERP. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. XI + 660 Seiten. Gebunden DM 59,40.
- Nomenclature de Chimie Minérale.* Herausgegeben von der Union International de Chimie pure et appliquée, Section de Chimie inorganique. 93 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 15 s.

- Einführung in die höhere Mathematik.* III. Auflage. Von E. ASMUS. XI + 410 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1959. Gebunden DM 24.-.
- The Physics of Electricity and Magnetism.* Von W. T. SCOTT. XII + 635 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden \$ 8.75.
- The Structure of Electronic Solutions.* Von W. J. HAMER. XII + 441 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden \$ 18.50.
- Molecular Science and Molecular Engineering.* Herausgegeben von A. R. VON HIPPEL. XV + 446 Seiten. The Technology Press of M. I. T./John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden \$ 18.50.
- Modern Aspects of Electrochemistry,* Band 2. Von J. O'M. BOCKRIS. 416 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 75 s.
- Allgemeine und angewandte Kolloidkunde,* Band 2. Von E. MANEGOLD. XVI + 726 Seiten. Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg 1958. Gebunden DM 130.-.
- Ausbildung in der Industrie.* Von A. W. PFAEHLER. 155 Seiten. Verlag Hans Huber, Bern/Stuttgart 1959. Broschiert Fr./DM 22.-.
- The Harvey Lectures.* Delivered under the Auspices of the Harvey Society in New York. 1957-1958. Series LIII. XIV + 254 Seiten. Academic Press Inc., New York/London 1959. Gebunden \$ 7.50.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Mai 1959, verglichen mit Mai 1958, sowie kumulativ für Januar bis Mai 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

| Warengruppen | Mai 1959 | Mai 1958 | Januar bis Mai (kumulativ) | |
|---|-----------------------------|----------|----------------------------|---------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 57 698 | 45 058 | 276 942 | 248 268 |
| b) Chemikalien* | 18 386 | 16 497 | 91 178 | 79 481 |
| c) Farbwaren | 29 463 | 21 997 | 132 144 | 107 665 |
| d) Fette, Öle usw.** | 3 013 | 2 086 | 14 630 | 12 689 |
| Total | 108 560 | 85 638 | 514 894 | 448 103 |

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
 ** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Mai 1959, verglichen mit Mai 1958, sowie kumulativ für Januar bis Mai 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

| Kategorien | Mai 1959 | Mai 1958 | Januar bis Mai (kumulativ) | |
|--|-----------------------------|----------|----------------------------|-----------|
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Maschinen | 128 953 | 132 563 | 638 514 | 620 620 |
| Fahrzeuge | 3 908 | 6 911 | 27 099 | 39 576 |
| b) Uhren | 85 607 | 91 898 | 379 850 | 424 524 |
| Instrumente und Apparate | 43 846 | 45 289 | 209 496 | 210 004 |
| c) Chemische Erzeugnisse | 108 560 | 85 638 | 514 894 | 448 103 |
| d) Textilien | 76 308 | 70 783 | 401 322 | 405 380 |
| e) Erzeugnisse diverser Industrien | 114 264 | 99 582 | 575 986 | 495 276 |
| Total | 561 446 | 532 664 | 2 747 161 | 2 643 483 |

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat Mai 1959, verglichen mit Mai 1958, sowie kumulativ für Januar bis Mai 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

| Warengruppen | Mai 1959 | Mai 1958 | Januar bis Mai (kumulativ) | |
|---|-----------------------------|----------|----------------------------|---------|
| | Importwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 11 748 | 8 936 | 59 869 | 51 782 |
| b) Chemikalien* | 37 552 | 30 230 | 166 816 | 141 945 |
| c) Farbwaren | 5 338 | 4 183 | 23 451 | 20 882 |
| d) Fette, Öle usw.** | 7 010 | 5 498 | 32 568 | 30 551 |
| Total | 61 648 | 48 847 | 282 704 | 245 160 |

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
 ** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Chile: Die chilenische Regierung hat ein groß angelegtes Programm für die wirtschaftliche und finanzielle Sanierung des Landes aufgestellt und teilweise bereits in Angriff genommen. Es ist vor allem vorgesehen, die einheimische industrielle Produktion wesentlich zu steigern; das Schwergewicht liegt auf dem Ausbau der Grundindustrie. Das gilt auch für den Sektor Chemie. Mit der daraus erhofften Steigerung der Ausfuhr plant die chilenische Regierung eine sukzessive Liberalisierung der Einfuhr. Um den Erfordernissen der einheimischen Industrie und der Zielsetzung des vorgesehenen Programms entsprechend Rechnung tragen zu können, wurden im Sinne vorläufiger Maßnahmen die Einfuhrlisten sowie die Vorschriften über die bei der Einfuhr zu leistenden Depots revidiert.

Venezuela: In verschiedenen Ländern Lateinamerikas sind seit einiger Zeit nationalistische und protektionistische Tendenzen spürbar. So auch in Venezuela, wo von gewissen Interessentengruppen eine Kampagne gegen die angeblich übersetzten Preise der in Venezuela verkauften pharmazeutischen Produkte ausgelöst wurde. Dadurch sollen offensichtlich die Behörden veranlaßt werden, einen protektionistischen Kurs zu steuern. Hinter diesem gegen den goodwill auch unserer Exportgüter gerichteten Kesseltreiben stecken die gleichen Kreise, die mit staatlicher Hilfe eine einheimische pharmazeutische Industrie errichten wollen.

Kolumbien: Gleichzeitig mit dem am 9. Mai 1959 in Kraft getretenen neuen Zolltarif sind auch die neuen Einfuhrlisten veröffentlicht worden. Die Nomenklatur des Zolltarifs ist – abgesehen von der Unterteilung einiger Positionen – nicht verändert worden. Die spezifischen Zölle lassen im Hinblick auf die Währungslage eine Erhöhung erkennen. Die früher bei der Einfuhr zu entrichtende Abgabe von 10 % ist in die neuen Zollansätze eingebaut worden. Während ein Teil der Wertzölle nunmehr in Dollars zahlbar ist, sind die restlichen Wertzollabgaben sowie die spezifischen Zölle jedoch nach wie vor in Pesos zu entrichten.

Argentinien: Gestützt auf die seit Ende Dezember 1958 geltende Regelung, haben die argentinischen Behörden neue Ein-

fuhrmaßnahmen erlassen. Diese sehen in der Hauptsache zwei neue Einfuhrlisten sowie die Aufhebung der früher für die listenmäßig erfaßten Waren bei der Einfuhr zu entrichtenden Depots vor. Die neuen Listen enthalten keine den chemischen Sektor interessierenden Waren.

Norwegen: Vor kurzem wurden die Listen der Globalkontingente 1959 für Einfuhren aus dem Ausland, darunter der Schweiz, veröffentlicht. Die Zuteilung für chemische Produkte beläuft sich auf insgesamt 487 430 Kronen (Fob-Preis).

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Mitteilungen aus Industrie und Handel

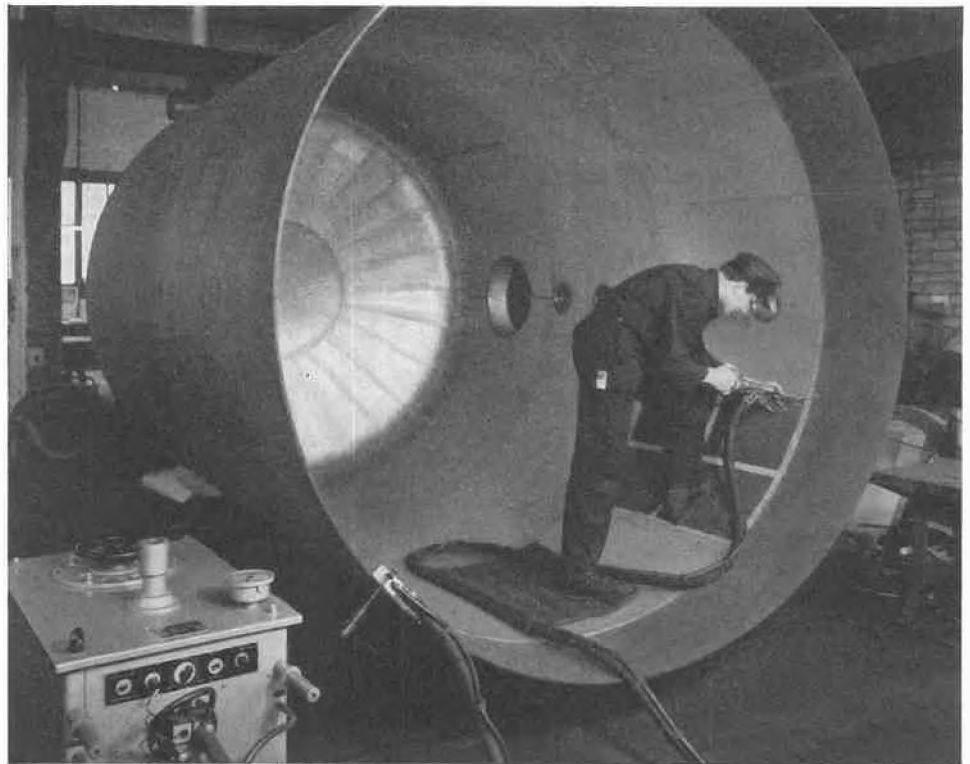
Rostenit-Verfahren

Korrosionsfeste Auskleidung mit hochlegierten Dünnblechen (Hersteller: Kühni Apparatebau AG, Allschwil-Basel)

Das neuentwickelte Korrosionsschutzverfahren für die Auskleidung von Stahl und Beton mit korrosionsfesten Dünnblechen hat nach technischer Erprobung in der Praxis Eingang gefunden. Die «Rostenit-Auskleidung» stellt in den Fällen eine technisch und ökonomisch vorteilhafte Lösung dar, in denen Vollaufführungen aus rost- und säurebeständigem Stahl oder walzplattierte Konstruktionen sich als zu hochwertig erweisen; so z. B. für Chemikalien oder Flüssigkeiten, die zwar korrosionsfeste Stähle nicht angreifen, aber bei ihrer Herstellung und Lagerung sowie beim Transport vor Verunreinigungen geschützt werden müssen. Eine besondere Bedeutung kommt dem «Rostenit-Verfahren» weiterhin dort zu, wo es sich um die nachträgliche Auskleidung vorhandener Bauwerke handelt. Mit diesem Verfahren ist erstmalig der chemischen und artverwandten Industrie die Möglichkeit gegeben, die Innenflächen von Apparaten, Hohlgefäßen, Tanks oder Bottichen mit rost- und säurebeständigen Dünnblechen (18/8, 18/8/2,5) sicher zu schützen ohne Begrenzung der Abmessungen. Gleichgültig ist hierbei, ob es sich um neue oder vorhandene Einrichtungen handelt.

Ausführung

Wirtschaftlich ausschlaggebend ist die leichte Anpaßbarkeit der Auskleidungsbleche an die vorgegebene Form, eine gute und satte Anlage sowie eine gas- und flüssigkeitsdichte, metallurgisch einwandfreie Verbindung der Blechstöße untereinander und mit dem Grundmaterial. – Die Vorbereitung des Untergrundes der auszukleidenden Flächen an den Verbindungsstellen bzw. Schweißnähten wird in der Regel durch Sandstrahlen vorbereitet. Alsdann erfolgt das Anpassen der Auskleidungsbleche von etwa 2000 mm Länge und 1000 mm Breite. Gleichzeitig werden die Stoßkanten der Auskleidungsbleche durch einseitiges Stoßpunktschweißen mit kleinem Punktabstand auf dem Grundwerkstoff so befestigt, daß beim anschließenden Dichtschweißen der Dünnblechstoßkanten kein Verziehen eintritt. Die Schweißverbindung der Stoßkanten selbst erfolgt nach dem



Argonarc-Schweißverfahren und ergibt eine metallurgisch einwandfreie Schweißverbindung, dem neuesten Stand der Schweißtechnik entsprechend. Ein Vermischen des hochlegierten Auskleidungswerkstoffes mit dem unlegierten Grundwerkstoff wird durch die Anordnung von Unterlegstreifen aus ebenfalls legiertem Werkstoff vermieden. Die Unterlegstreifen werden zwischen Grundwerkstoff und Auskleidungsblech im Bereich der Schweißnähte angeordnet und ebenso durch einseitiges Punktschweißen auf dem Grundwerkstoff befestigt. Die vorerwähnte Punktschweißverbindung des Grundwerkstoffes mit dem Unterlegstreifen bzw. dem Auskleidungsblech auf dem Zwischenstreifen erfolgt mit Sicherheit ohne Aufschmelzen der Schweißpunkte an der Oberfläche der Auskleidung, das heißt also ohne Beeinträchtigung der Werkstoffeigenschaften des Auskleidungsmaterials. Die Schweißnahtüberhöhung ist nur gering, gleichmäßig schmal ausgebildet und verläuft ohne jede Kerbwirkung. Ein Abarbeiten der Schweißnahtüberhöhung ist durch Schleifen möglich und wird in der Praxis für Auskleidungen zur Erzielung besonderer Oberflächengüten angewendet. Die Schweißnähte werden nach dem Vakuum-Dichtigkeitsprüfverfahren zuverlässig geprüft.

Quantitative Spurenanalyse und Chromatographie*

Von H. GUBSER

CIBA AG, Basel, Analytische Abteilung

Spurenanalyse

Bei den Spurenanalysen ist das Verhältnis der zu bestimmenden Substanz zu den Begleitsubstanzen außerordentlich ungünstig. Die Spurenbestimmung beginnt dort, wo die Empfindlichkeit der normalen Analysemethoden aufhört, und soll in der Regel noch Bruchteile von Promillen genau erfassen. Von den zwei Begriffen, die dabei von Bedeutung sind, gibt die Erfassungsgrenze¹ die kleinste Substanzmenge in γ ($1 \gamma = 0,001 \text{ mg}$) an, welche, unabhängig vom Volumen, noch eindeutig auffindbar ist. Ebenfalls von Bedeutung ist die Kenntnis des Flüssigkeitsvolumens, in welchem eine Bestimmung noch durchgeführt werden kann. Dafür hat F. L. HAHN² den Begriff der Grenzkonzentration eingeführt. Diese kann man entweder als tatsächliche Konzentration, z. B. in γ je ml, oder als das Verhältnis des Gewichts des erfaßten Stoffes zum Gewicht der Begleitsubstanzen angeben. Dafür hat sich allgemein die amerikanische Bezeichnung *parts per million* (p. p. m.) eingebürgert.

Sofern Spurenanalysen einen Aufschluß benötigen, so kommt diesem die größte Bedeutung zu. Einerseits soll zur Erhöhung der Genauigkeit in möglichst wenig Lösungsmittel gearbeitet werden, andererseits sollen nicht zusätzlich Fremdionen das Verhältnis zwischen den zu bestimmenden Ionen und den vorhandenen Fremdionen noch verschlechtern. Der ausgezeichnete Aufschluß nach WURZSCHMITT^{3,4} kommt daher nur selten in Frage, da das Natriumsuperoxyd und die anschließende Neutralisation zu viele Fremdionen in die Aufschlußlösung bringen. Als bester Aufschluß für die Spurenanalyse hat sich die Verbrennung der Substanz in dem mit Sauerstoff gefüllten, geschlossenen Kolben nach SCHÖNIGER^{4,5} bewährt. Dieser Aufschluß bringt die folgenden drei großen Vorteile:

1. Nebst den Verbrennungsprodukten der Substanz und der minimalen Asche des Filterpapiers kommen keine zusätzlichen Ionen in die Aufschlußlösung.

* Vortrag anlässlich der Winterversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 31. Januar 1959 in Freiburg.

¹ F. FEIGL, *Mikrochem.* 1 (1923) 4.

² F. L. HAHN, *Mikrochem.* 8 (1930) 75.

³ *Mikrochem.* 36/37 (1951) 769.

⁴ PREGL-ROTH, *Quantitative organische Mikroanalyse*, Wien 1958.

⁵ *Microchim. Acta* 1955, 123, 1956, 869.

2. Die Absorptionslösung kommt vor dem Aufschluß direkt in den Kolben und kann bereits alle nötigen Zusätze enthalten.

3. Die Verbrennung erfolgt im geschlossenen Kolben, Verluste sind nicht möglich, was z. B. bei der Spurenanalyse von Quecksilber einen außerordentlichen Fortschritt bedeutet.

Eine weitere Aufschlußmöglichkeit vor allem für größere Substanzmengen bis 1 g liegt in der Zerstörung der organischen Substanz mit Magnesiumnitrat.

Die Substanz wird mit der etwa vierfachen Menge Magnesiumnitrat ($\text{Mg}[\text{NO}_3]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) gemischt und in einem Porzellantiegel vorsichtig erhitzt. Nach beendeter Reaktion läßt man abkühlen, gibt 3 ml konz. Salpetersäure zu und erhitzt nochmals. Ist die Verbrennung noch nicht vollständig, so wiederholt man die Oxydation mit Salpetersäure.

Für flüssige Substanzen mit Siedepunkten unter etwa 100°C erfolgt die Verbrennung am besten nach einer der bekannten Methoden im Sauerstoffstrom in einem Verbrennungsrohr.

Bei den Spurenanalysen soll bei jeder Bestimmung ein Nullwert und ein bis zwei Werte mit bekannten Gehalten, genau entsprechend behandelt, mitgenommen werden. Im Gegensatz zur Auswertung gegen Eich- oder Testkurven werden dabei die unvermeidlichen Fehlerquellen, wie Temperaturschwankungen, Reaktionszeiten, Reinheitsunterschiede von Wasser, Lösungsmittel und Reagenzien usw., automatisch auskorrigiert.

Bei allen Spurenanalysen ist die Spezifität der Reaktion von ausschlaggebender Bedeutung und muß in jedem Einzelfall genau untersucht werden.

Die Arbeitstechnik der quantitativen Spurenanalyse sollen die folgenden drei Beispiele zeigen.

1. Spurenbestimmung von Selen

Wie bei mehreren anderen Spurenbestimmungen konnte auch beim Selen eine Tüpfelreaktion nach FEIGL^{6,7} als quantitative Methode entwickelt werden. FEIGL gibt bei seinen Reaktionen immer die Erfassungsgrenze und die Grenzkonzentration an, wodurch zeitraubende Vorversuche wegfallen. Nach FEIGL entsteht bei der Einwirkung von seleniger Säure auf asymmetrisches Diphenylhydrazin ein violettes Chinonanil-Diphenylhydrazon. Es hat sich allerdings gezeigt, daß die

⁶ F. FEIGL und V. DEMANT, *Microchim. Acta* 1 (1937) 322.

⁷ *Qualitative Analysis by Spot Tests*, herausgegeben von F. FEIGL, New York/Amsterdam 1947.

Reaktion wahrscheinlich anders verläuft, denn bei hochgereinigtem asymmetrischem Diphenylhydrazin unterbleibt die Farbstoffbildung, sofern man das Diphenylhydrazin nicht vorher mit Wasserstoffsperoxyd behandelt.

Zur Durchführung der Bestimmung werden etwa 50 mg Substanz in einem 500-ml-Schöniger-Kolben verbrannt und die Verbrennungsgase in 15 ml Wasser absorbiert. Zur Entfernung der störenden Verbrennungsprodukte, wahrscheinlich Peroxyde, wird mit Oxalsäure (5 ml, 10prozentig) versetzt und 10 min auf ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach dem Abkühlen filtriert man in einen 100-ml-Meßzylinder mit Schliffstopfen, gibt kurz vor der Zugabe des Reagens zur ganzen Versuchsreihe 10 ml 5-n Salzsäure und bringt alle Volumina auf 70 ml. Als Vergleichswerte werden ein Nullwert und ein Blindwert mit 50 γ Selen genau entsprechend behandelt.

Zur Bereitung des Reagens erhitzt man eine schwach saure (1 ml 0,1-n Salzsäure auf 100 ml Lösung) 1prozentige Lösung von asymmetrischem Diphenylhydrazin mit Wasserstoffsperoxyd (5 ml 2prozentig auf 100 ml Lösung) 30 min auf 50°C.

Gibt man 5 ml dieser Reagenslösung zu den einzelnen Aufschlußlösungen, schüttelt durch und läßt 45 min stehen, so bildet sich, je nach der Menge des vorhandenen Selens, ein violetter Farbstoff. Dieser wird im Scheidetrichter mit 20 ml Chloroform extrahiert und nach einer Stunde im Spektrophotometer bei 550 $m\mu$ und 1 cm Schichtdicke gemessen.

Nach dieser Methode gelingt es, 1 bis 50 γ Selen zu bestimmen. Berechnet man auf die Einwaage von 50 mg, so entspricht dies 20 bis 1000 p. p. m. oder 0,002 bis 0,1 % Selen.

2. Spurenbestimmung von Phosphor

Versucht man die empfindliche Molybdänblaureaktion zu einem Spurennachweis für Phosphor auszuarbeiten, so zeigen die Versuche, daß bei der Reduktion eines Gemisches von Molybdänsäure und Phosphormolybdänsäure auch kleine Spuren Molybdänsäure zu Molybdänblau reduziert werden. Extrahiert man jedoch die Phosphormolybdänsäure mit Amylalkohol/Äther, wobei die Molybdänsäure in der wäßrigen Phase verbleibt, so läßt sich die Molybdänblaumethode zu einem äußerst empfindlichen Spurennachweis von Phosphor ausarbeiten.⁸

Der Aufschluß erfolgt ebenfalls im Schöniger-Kolben, wobei 15 ml n-Schwefelsäure vorgelegt werden. Nach der Zugabe von 5 ml Ammonmolybdat (5 g $[\text{NH}_4]_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 60 ml Wasser und 40 ml 5-n Schwefelsäure) wird die Phosphormolybdänsäure mit 25 ml Amylalkohol/Äther (3 Vol.-Teile tert. Amylalkohol, 1 Vol.-Teil Äther) extrahiert und mit zweiwertigem Zinn (10 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 25 ml konz. Salzsäure : n-Schwefelsäure = 1 : 200, verdünnte Lösung frisch bereiten) zu Molybdänblau reduziert. Man mißt nach einer Stunde im Spektrophotometer bei 625 $m\mu$ und 1 cm Schichtdicke gegen einen Nullwert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe eines Testwertes mit 20 γ Phosphor.

Nach dieser Methode lassen sich 0,2 bis 20 γ Phosphor bestimmen. Dies entspricht bei einer Einwaage von 50 mg 4 bis 400 p. p. m. oder 0,0004 bis 0,04 % Phosphor.

3. Spurenbestimmung von Eisen

Die colorimetrische Bestimmung erfolgt nach der Reduktion zu zweiwertigem Eisen mit o-Phenanthrolin.

⁸ Versuche von W. BÜCHLER, CIBA AG, Basel (unveröffentlicht).

Die Fehlergrenze beträgt $\pm 2 \gamma$. Der Aufschluß kann jedoch mit Magnesiumnitrat erfolgen, wobei Einwaagen bis zu 1 g Substanz möglich sind.

Nach dem Aufschluß mit Magnesiumnitrat wird der Tiegelinhalt in 8 ml 5-n Salzsäure gelöst, der Salzsäureüberschuß mit Natriumbicarbonat abgestumpft, das Eisen soll dabei nicht ausfallen, und die Lösung auf 50 ml gebracht. Ein aliquoter Teil, der maximal 100 γ Eisen enthalten soll, wird abpipettiert, mit 10 ml Natriumcitrat (250 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser), 2 ml Hydrochinon (1 g in 100 ml Wasser) und 4 ml o-Phenanthrolin (0,5 g in 200 ml Wasser, heiß gelöst) versetzt und das Volumen auf 50 ml gebracht. Der gebildete rote Ferrophenanthrolinkomplex wird nach zwei Stunden mit einem Spektrophotometer bei 490 $m\mu$ und 2 cm Schichtdicke gemessen.

Bei einer Einwaage von 1 g lassen sich 2 bis 100 p. p. m. entsprechend 0,002 bis 0,01 Prozent Eisen bestimmen.

Chromatographie

Die ältesten mikroanalytischen Methoden waren chromatographische Methoden. Vor bald hundert Jahren wurde in Basel die *Papierchromatographie* begründet. Im Jahre 1861 sprach der damalige Professor für Chemie an der Universität, CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN, in der Basler Naturforschenden Gesellschaft «Über einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorbrachten Trennungswirkungen»⁹. Bei seinen Versuchen mit wässerigen Alkalien, Säuren, Salzen und Farbstoffen erkannte und beschrieb SCHÖNBEIN bereits die Grundlagen der Papierchromatographie, wie verschiedene Steighöhen der einzelnen Substanzen und das Vorausschießen der Wasserfront. F. GOPPELSROEDER, der den Vortrag von SCHÖNBEIN hörte, erfaßte sofort die Möglichkeiten der neuen Methode. Noch im gleichen Jahr sprach er ebenfalls in der Basler Naturforschenden Gesellschaft «Über ein Verfahren, die Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen»¹⁰; eine direkt modern anmutende Arbeit über die papierchromatographische Trennung von Farbstoffen. Auf der Grundlage von mehreren Tausenden von Versuchen hat dann F. GOPPELSROEDER 1906 sein Buch *Anregung zum Studium der auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen beruhenden Capillaranalyse*¹¹ herausgegeben. Darin behandelt er die Papierchromatographie von Farbstoffen, Alkaloiden und anorganischen Stoffen sowie die Anwendung der Papierchromatographie in der pharmazeutischen und physiologischen Chemie. Die beschriebene Arbeitstechnik unterscheidet sich

⁹ *Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel 1861*, S. 249 (im Druck erschienen 1863). CH. F. SCHÖNBEIN erklärte seine beobachteten Trennungen durch Kapillaritätserscheinungen an feinen Röhrchen im Papier, daher der Name «Haarröhrchenanziehung». Er knüpfte damit an jahrhundertalte Versuche über Kapillaritätserscheinungen an feinen Röhrchen an, worüber schriftliche Abhandlungen über PLATEAU (1842-1870), TH. YOUNG (1804), SECNER (1751), ISAAK VOSS (1618-1689), G. A. BORELLI (1608-1679), N. ACCIUNTI (1600-1635) bis auf LEONARDO DA VINCI (1452-1519) zurückgehen.

¹⁰ *Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel 1861*, S. 268 (im Druck erschienen 1863).

¹¹ Verlag von Helbing & Lichtenhahn, Basel 1906.

kaum von der modernsten Methodik. F. GOPPELSROEDER arbeitete unter Glasglocken, benutzte auch schon imprägnierte Papiere, kannte den Nachweis mit Reagenzien auf dem Papier, fand und beschrieb gleiche Steighöhen gleicher Substanzen unter gleichen Bedingungen, löste die Farbstoffe nach der chromatographischen Trennung zur Untersuchung vom Papier ab oder tränkte die Papiere mit Öl und wies die Substanzen auf dem Papier spektrophotometrisch nach. Selbst halbquantitative Arbeiten durch Schätzung gegen bekannte Testpunkte war ihm bereits bekannt. Diese ältesten Beispiele, deren Reihe sich bis zur allgemeinen Verbreitung der Papierchromatographie nach dem Zweiten Weltkrieg fortsetzen läßt, sollen zeigen, daß es sich dabei nicht um eine neue Methodik handelt. Die allgemein übliche Arbeitstechnik sowie die neuere Literatur ist in den Berichten von Fräulein Dr. A. GRÜNE, herausgegeben von der Firma Schleicher & Schüll, Dassel (Feldmeilen ZH), eingehend beschrieben. Die in der CIBA AG gebräuchlichen Arbeitsmethoden und deren Anwendung auf dem Gebiete der Sterine und Steroide hat R. NEHER in mehreren Publikationen^{12, 13, 14} behandelt. Ich möchte daher den Stand der quantitativen Arbeitstechnik an wenigen unveröffentlichten Beispielen von Farbstoffzwischenprodukten zeigen.

Handelt es sich um die Bestimmung von kleineren Mengen Verunreinigungen bis etwa 5%, so kommt man mit der visuellen Technik auf erstaunlich genaue Resultate. Dabei werden definierte Mengen als Testpunkte oder Testgemische von Reinsubstanzen mitlaufen gelassen. Scharfe Trennungen auf dem Papier lassen sich in der Regel mit größeren Substanzmengen als 200 bis 500 γ nicht mehr erreichen. Um die nötige Bestimmungsempfindlichkeit von 0,2 bis 0,5% zu erzielen, müssen folglich die Nachweisverfahren in der Größenordnung von 1 γ ansprechen.

Die folgenden Nachweisverfahren sind für Farbstoffe und Farbstoffzwischenprodukte in Mengen von 1 γ und darunter von allgemeiner Anwendbarkeit.

1. Viele Produkte lassen sich im ultravioletten Licht oder auf dem Fluoreszenzschirm direkt auswerten.

2. Fast sämtliche kuppelbaren Substanzen können auf dem Papier mit diazotierter Sulfanilsäure (*p*-Amino-benzolsulfonsäure) nachgewiesen werden.

3. Aminogruppenhaltige Substanzen werden auf dem Papier diazotiert und anschließend mit Chromotropsäure gekuppelt (1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfonsäure).

Zur Diazotierung stellt man die Chromatogramme in ein Glasgefäß um eine Schale mit festem Natriumnitrit (NaNO_2) auf. Mit einer Pipette gibt man durch ein Loch im Deckel konz. Salzsäure in die Schale und läßt die sich entwickelnden nitrosen Gase etwa 15 min auf die Papiere einwirken. Hierauf werden die Chromatogramme herausgenommen und mit Chromotropsäure besprüht.

Verbindungen mit Nitrogruppen können nach der Reduktion der Nitrogruppen mit Hydrosulfit auf dem Papier nachgewiesen werden.

Liegen die zu bestimmenden Substanzen in beliebigen Verhältnissen vor, so müssen nach der papierchromatographischen Trennung die einzelnen Substanzen vom Papier abgelöst und in Lösung quantitativ bestimmt werden. Die Lage der gesuchten Verbindungen auf dem Chromatogramm wird nach Möglichkeit durch Fluoreszenz oder UV-Absorption bestimmt. Läßt sich die Substanz auf diese Weise nicht lokalisieren, so wird auf einem Leitchromatogramm durch eine Farbreaktion der gesuchte Ort der Substanz ermittelt. Die dadurch gefundenen Stellen werden aus dem Papier ausgeschnitten und die Substanz in einer Glassinternutsche über einem Wittschen Topf durch ein geeignetes Lösungsmittel abgelöst. Mit dem Eluat führt man Farbreaktionen aus, meist entsprechend den erwähnten Nachweisverfahren, und mißt die entstandene Farbe spektrophotometrisch. Die Eichkurve wird genau entsprechend mit reinen Substanzen über das Papierchromatogramm ermittelt.

Nach dieser Methodik werden in unseren Laboratorien mehr als 50 Produkte analysiert, worunter sehr viele Isomerenbestimmungen, die sich sonst nur durch äußerst zeitraubende Verfahren trennen und quantitativ bestimmen lassen. So analysieren wir z. B. seit 1952 in 1-Naphtylamin-7-sulfonsäure (1,7-Clevesäure) die folgenden Isomere 1,2, 1,4, 1,5, 1,6, 1,8 und 2,7 quantitativ¹⁵. In Brombenzanthron gelingt die Bestimmung von Anthrachinon, Benzanthron und Dibrombenzanthron¹⁶. In 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure (G-Salz) läßt sich 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure (R-Salz) und 2-Naphtol-6-sulfonsäure bestimmen¹⁶.

Als wertvolle Ergänzung zur Papierchromatographie hat sich die *Dünnschichtchromatographie* nach E. STAHL¹⁷ erwiesen. Dabei wird Kieselgel mit Gips als Bindemittel und Wasser zu einem Brei gemischt und mit einem Streichgerät auf eine Glasplatte aufgetragen. Die Chromatographie kann prinzipiell gleich wie auf dem Papier erfolgen, wobei mit gleichen Substanzmengen gearbeitet werden kann. Gegenüber dem mit Al_2O_3 imprägnierten Papier erhält man kleinere Flecken und viel größere Trennschärfen, vor allem sind aber bei der Dünnschichtchromatographie auch bei höheren Temperaturen alle Lösungsmittel unbeschränkt anwendbar.

Der Nachweis von Zersetzungsprodukten in Reserpin, die Trennung von 2-Oxy- und 2,6-Dioxy-anthrachinon sowie der Nachweis von Verunreinigungen im sehr schwerlöslichen Marineblau D gelangen ganz einwandfrei nach dem Dünnschichtverfahren.

Die quantitative Arbeitsweise mit Testpunkten und Testgemischen bleibt sich genau gleich wie bei der Papierchromatographie. Das Abtragen der Schicht mit den Substanzflecken und deren Extraktion und Bestimmung zeigt jedoch verschiedene Schwierigkeiten, und wir konnten dabei noch keine genügende Bestimmungsgenauigkeit erzielen.

Zur Bestimmung von kleinen Mengen Verunreinigungen hat A. BECKER eine neue Methodik entwickelt, die

¹² *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1664.

¹³ *J. Chromatography* 1 (1958) 122.

¹⁴ *J. Chromatography* 1 (1958) 205.

¹⁵ Methode von CH. WITWER und E. FELBER, CIBA AG, Basel (unveröffentlicht).

¹⁶ Methode von E. FELBER, CIBA AG, Basel (unveröffentlicht).

¹⁷ *Chem.-Ztg.* 82 (1958) 323.

er *Elatographie*¹⁸ nennt. Dabei werden Derivate der gesuchten Substanz chromatographiert und diese vorher direkt auf dem gleichen Papier hergestellt. Dies geschieht, indem man die zu prüfende Substanz durch eine Zone der auf das Papier gebrachten Reaktionslösung wandern läßt oder die Substanz direkt auf diese Zone auftröpfelt. Die Methodik eignet sich vor allem als Schnelltest, da sie höchstens 25 min Zeit benötigt.

Imprägniert man z.B. auf einem Filterpapierbogen einen schmalen Streifen mit Natriumnitrit in Methanol (gesättigt) und *p*-Nitroanilin in Methanol (gesättigte Lösung: Methanol = 1 : 10), tropft auf diese Stelle 100 γ 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure (R-Salz) in 1-n Essigsäure (0,01 ml) gelöst, benützt als Fließmittel Soda/Ammoniak (40 ml 2-n Soda und 80 ml 5-n Ammoniak zu 200 ml verdünnt), so kann man nach 15 min eine Verunreinigung von 1 γ 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure (G-Salz) noch genau erkennen. Das gleiche gelingt auch umge-

¹⁸ Name und Methodik von A. BECKER, CIBA AG, Basel (unveröffentlicht).

kehrt für 1 γ R-Salz in 100 γ G-Salz¹⁹. Auch eine Phenolbestimmung gelingt elatographisch innert 25 min. Man tropft die phenolhaltige Substanz auf eine schmale, vorher mit Dibromchinonchlorimid (0,3 g in 100 ml Methanol) behandelte Zone, läßt die Substanz mit Methanol/Wasser (1 : 1) durch eine schmale Zwischenzone (etwa 2 cm) in eine mit Kalilauge (normale methanolische Kalilauge) imprägnierte Papierzone laufen und kann dabei 1 γ Phenol neben z.B. 200 γ 1-Phenyl-5-aminopyrazol noch deutlich als blauen Flecken erkennen¹⁶.

Selbstverständlich arbeitet die Spurenanalyse und die Chromatographie auch mit allen modernen physikalisch-chemischen Methoden, wie Polarographie, Infrarotspektroskopie, Elektrophorese usw. Aber selbst im Großbetrieb, wo alle diese modernen Hilfsmittel zur Verfügung stehen, gibt es immer noch Probleme, die sich mit einfachen mikroanalytischen Methoden rascher und besser lösen lassen als nach irgendeiner andern Methodik.

¹⁹ Methode von P. BÜHLEB, CIBA AG, Basel (unveröffentlicht).

Reinheitsprüfung pharmazeutischer Rohstoffe mit Hilfe von Mikromethoden*

Von H. LEHNER

Aus dem Forschungsinstitut Dr. A. Wander AG, Bern (Leitung: Prof. Dr. G. SCHÖNHOLZER)

1. Allgemeine Gesichtspunkte

Die Richtlinien für die Prüfung arzneilich verwendeter Substanzen sind in den offiziellen Arzneibüchern, den sogenannten Pharmakopöen, festgelegt.

Die Prüfung eines Arzneistoffes erstreckt sich auf folgende drei Punkte:

1. Feststellung der Identität,
2. Feststellung des Gehaltes an deklarerter Substanz,
3. Nachweis und quantitative Bestimmung von Nebenstoffen oder eigentlichen Verunreinigungen.

Aus Gründen einer rationellen Herstellung ist es nicht möglich, die Forderung aufzustellen, daß in Arzneistoffen überhaupt keine Fremdstoffe nachweisbar sein dürfen. An Stelle dieser Forderung muß deshalb eine Limitierung treten. Es ergibt sich daraus, daß eine Reinheitsprüfung immer mehr oder weniger quantitativen Charakter haben muß.

Bei der Festlegung der Toleranzgrenze müssen toxiologische und pharmazeutisch-technologische Gesichtspunkte wegleitend sein.

2. Reinheitsprüfungen der Arzneibücher

Die Prüfungsmethoden der offiziellen Arzneibücher bezwecken, dem Verbraucher voll wirksame und von toxischen Verunreinigungen freie Medikamente zukommen zu lassen. Eine darüber hinausgehende Zielsetzung ist

* Vortrag anlässlich der Winterversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 31. Januar 1959 in Freiburg.

für ein Arzneibuch, abgesehen von wenigen Spezialfällen, nicht nötig. Neben der Gehaltsbestimmung dienen zur Feststellung der einwandfreien Beschaffenheit die Bestimmung physikalischer Konstanten und chemischer Kennzahlen. Darüber hinaus wird mit qualitativen Nachweisreaktionen auf gewisse Verunreinigungen, hauptsächlich anorganischer Natur, direkt geprüft.

Für die Bestimmung der physikalischen Konstanten und chemischen Kennzahlen werden die üblichen Makromethoden verwendet. Dagegen könnte man – sofern man nur die Menge der nachzuweisenden Bestandteile in Betracht zieht – die chemischen Nachweise im Reagensglas als Mikro- oder gar als Ultramikromethoden bezeichnen. Die Methodik selber unterscheidet sich aber in nichts von der bei Makronachweisen üblichen.

Obschon zu verwendende Konzentrationen und Volumina wie auch die Art der Ausführung festgelegt sind, kann nur festgestellt werden, ob die Menge einer Verunreinigung eine durch die Reaktion und ihre Ausführungsart definierte Limite nicht überschreitet. Ein Schluß auf die wirklich vorhandene Menge durch Vergleich mit Lösungen bekannter Konzentration ist nicht möglich, weil die Empfindlichkeit von Farb- und Fällungsreaktionen durch das Milieu stark beeinflusst wird. Infolge der hohen Konzentration der zu untersuchenden Substanz in der Reaktionslösung resultiert deshalb eine nicht zu vernachlässigende Änderung des Ergebnisses.

Trotz dieser Nachteile sind diese Reaktionen infolge ihrer Einfachheit und schnellen Ausführbarkeit ein wert-

volles Hilfsmittel der Rohstoffprüfung, und in der Regel wird auch das vom Arzneibuch angestrebte Ziel der Sicherstellung einwandfreier Beschaffenheit vom arzneilichen Standpunkt aus in befriedigender Weise erreicht.

3. Industrielle Aspekte der Reinheitsprüfung

Die industrielle Verarbeitung pharmazeutischer Rohstoffe zu lagerfähigen Präparaten hat die in den Vorschriften der Arzneibücher zum Ausdruck kommende Zielsetzung der Reinheitsprüfung erweitert. Es zeigt sich immer wieder, daß ein Rohstoff, dessen Reinheitsgrad vom arzneilichen Standpunkt aus gesehen vollständig befriedigend ist, unter Umständen für die pharmazeutische Verwendung ungeeignet ist. Das ist darauf zurückzuführen, daß Spurenverunreinigungen, die weder toxiologische noch klinische Bedeutung haben, physikalische oder chemische Veränderungen des Rohstoffes für sich oder eines damit hergestellten Präparates herbeiführen können. Die Wirkung dieser Spurenverunreinigungen kann katalytischer Art sein, oder sie können durch Bildung schwerlöslicher Verbindungen eine allmähliche Trübung von Lösungen verursachen. Oft entscheiden relativ geringe Unterschiede im Gehalt des Rohstoffes an einer solchen Verunreinigung über seine Verwendbarkeit zu einem bestimmten Zweck. Es ist deshalb nötig, an ein und denselben Rohstoff bezüglich Gehalt an einer bestimmten Verunreinigung sehr verschiedene Anforderungen zu stellen, abhängig von der vorgesehenen Verwendung.

4. Quantitative Methoden der Reinheitsprüfung

Die Notwendigkeit, genauere Angaben über die Menge einer Verunreinigung zu erhalten als dies mit Hilfe einfacher qualitativer oder halbquantitativer Methoden möglich ist, führt zur Anwendung genauerer quantitativer Methoden, wobei es sich zwangsläufig um Mikro- oder Ultramikromethoden handeln muß, da auch relativ große Mengen von Untersuchungsmaterial in der Regel nur kleinste Mengen des zu bestimmenden Ions oder Stoffes enthalten.

Der Begriff «Genauigkeit» darf großzügiger interpretiert werden als bei Gehaltsbestimmungen. Für die Reinheitsprüfung können Fehlerbreiten von ± 10 bis 20% schon als genau gelten. Oft genügt auch schon die Feststellung einer oberen Grenze, wenn diese Grenze mit einer genügenden Zuverlässigkeit feststellbar ist.

Diese Gegebenheiten sind bei der Auswahl der Methoden zu berücksichtigen, damit nicht «unnötiger analytischer Aufwand» getrieben wird.

Da der zu bestimmende Stoff nie isoliert, sondern immer in großer Verdünnung in der zu untersuchenden Substanz verteilt vorliegt, wäre es für dieses Spezialgebiet der Analyse von Vorteil, wenn möglichst spezifische, durch große Mengen von Fremdstoff nicht beeinflussbare Methoden zur Verfügung ständen. Das ist leider nur beschränkt der Fall. Praktisch jede Methode

verliert unter diesen Umständen an Empfindlichkeit und Genauigkeit, allerdings in verschiedenem Maß. Die besten Aussichten bieten in dieser Beziehung die Polarographie, die davon abgeleitete amperometrische Titration, die potentiometrische Titration und die Kolorimetrie, während konduktometrische Titrations, Titrations unter Verwendung von Farbindikatoren und die Spektrophotometrie im UV und IR praktisch nur dann anwendbar sind, wenn der zu bestimmende Stoff vorgängig isoliert oder doch angereichert wurde.

Die ausgedehnten Möglichkeiten des Einsatzes von Mikromethoden bei der Reinheitsprüfung pharmazeutischer Rohstoffe können im Rahmen eines Kurzreferates nicht dargestellt werden. Ich beschränke mich deshalb auf eine knappe Illustrierung durch drei kleine Beispiele aus unserer Praxis.

a) Bestimmung von Xanthospuren in «Spalisal»

Im ersten Beispiel handelt es sich um die Bestimmung einer organischen Spurenverunreinigung.

Die Ausgangssubstanz für die Synthese des Spasmodikums «Spalisal»* ist das Xanthon. Xanthon ist sehr schwer wasserlöslich, jedoch ist Spalisal für diese Substanz ein sehr guter Lösungsvermittler. Es ist deshalb recht schwierig, bei der Reinigung die letzten Spuren Xanthon zu entfernen. Klinisch wäre das Vorhandensein dieser Spuren ($< 0,2\text{‰}$) bedeutungslos. Dagegen treten bei der Herstellung von Lösungen Schwierigkeiten auf. Xanthon wird bei der Herstellung wässriger Lösungen vom Spalisal in übersättigter Lösung gehalten. Bei der Lagerung wird oft der labile, übersättigte Zustand plötzlich aufgehoben, so daß Xanthon in feinen Kristallen auskristallisiert. Es war daher nötig, auch kleinste Mengen Xanthon in Spalisal quantitativ zu bestimmen, um die Garantie zu haben, daß für die Lösungsherstellung nur Rohstoffe verwendet werden, deren Xanthongehalt äußerst niedrig ist.

Die an ein aromatisches System gebundene Carbonylgruppe ist polarographisch reduzierbar bei nicht zu negativem Potential, während die zu untersuchende Substanz selber keine polarographisch aktiven Gruppen auf-

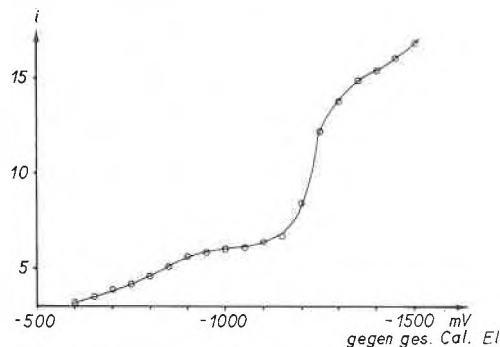


Abb. 1. Bestimmung von Xanthon in Spalisal.
Xanthongehalt: 0,14‰. Spalissallösung 0,5-m in Phosphatpuffer
pH 6,88

* 9-(β -Piperidinoäthyl)-Xanthenmethobromid.

weist. Als quaternäre Ammoniumbase kann sie zudem gleichzeitig als Grundelektrolyt dienen. Da die Lage der Stufe pH-abhängig ist, wird die zu untersuchende Substanz in einem 0,01-*m*-Puffer vom pH 6,9 gelöst. Die auftretende Stufe ist konzentrationsproportional, so daß eine rasche und zuverlässige quantitative Bestimmung des Xanthon in einem Arzneistoff möglich wird, ohne daß zeitraubende Trennoperationen, wie Ausschüttelung oder Chromatographie, verwendet werden müßten. Mengen von 0,1^{0/00} bis 0,01^{0/00} können bestimmt werden, wobei die Lage des Halbwellenpotentials unter den gegebenen Bedingungen gleichzeitig der Identifizierung dient.

In ähnlicher Weise sind aromatische Nitrokörper, die als Verunreinigung von Syntheseprodukten auftreten können, bestimmbar.

Polarographisch inaktive Substanzen sind manchmal chemisch in polarographisch aktive überführbar, ähnlich wie man farblose Substanzen zum Zwecke ihrer kolorimetrischen Bestimmung in gefärbte Verbindungen überführt, jedoch verursachen Nebenreaktionen in der Regel weniger Störungen bei polarographischer Bestimmung der Reaktionsprodukte als bei Anwendung der Kolorimetrie.

b) Nachweis chlorierter Nebenprodukte

Kleinere Mengen chlorierter aromatischer Verbindungen können als Verunreinigung synthetischer Arzneistoffe auftreten. Da sie oft eine erhebliche Toxizität aufweisen, ist ihr quantitativer Nachweis nötig. Das Vorhandensein solcher Produkte drückt sich nicht unbedingt in der Änderung irgendwelcher Kennzahlen, z. B. des Schmelzpunktes, aus. Es kommt daher hie und da vor, daß sie bei der Reinheitsprüfung nicht festgestellt werden. Eine Möglichkeit für den quantitativen Nachweis liegt in der Bestimmung des organisch gebundenen Chlors. Allerdings wird dabei eine recht hohe Nachweisempfindlichkeit verlangt. Wenn ein solches Nebenprodukt einen Gehalt von 20% Chlor aufweist und aus Gründen der Toxizität in einer maximalen Menge von 0,5% im Präparat tolerierbar ist, so bedeutet das, daß ein Gehalt von 1^{0/00} Chlor noch einwandfrei erfaßbar sein muß. Da organisch gebundenes Chlor nicht direkt bestimmbar ist, muß der Bestimmung ein Aufschluß vorausgehen. Die Art des Aufschlusses ist wesentlich für den Erfolg der Endbestimmung. Es sind dafür zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden, die aber meistens an einem unverhältnismäßig großen Blindwert kranken, der ungenügend reproduzierbar ist. Aus diesem Grunde sind Methoden, die große Mengen Fremdelektrolyt in die Lösung bringen, schlecht geeignet. Natriumsuperoxyd und metallisches Natrium enthalten immer Chloridspuren, die zwar, bezogen auf das Reagens, gering sind, sich aber infolge der nötigen Reagensmenge auf den Blindwert stark auswirken. Zudem verschlechtert bekanntlich eine große Elektrolytkonzentration die Endpunktbestimmung einer Chloridtitration, gleichgültig, ob sie durch einen Farbindikator oder potentiometrisch indiziert wird. Eine ideale Methode ist

die katalytische Verbrennung im Sauerstoffstrom. Sie kann so gestaltet werden, daß nur ein Minimum an Fremdelektrolyt in die Aufschlußlösung gelangt.

In elektrolytarmen Lösungen sind durch potentiometrische Titration noch sehr kleine Chloridmengen erfaßbar. Zum Zwecke der Reinheitsprüfung können auch noch Konzentrationen titriert werden, die für eine genaue quantitative Bestimmung einer Substanz nicht mehr in Frage kommen würden. Fehlerbreiten von $\pm 20\%$ sind meistens noch akzeptabel.

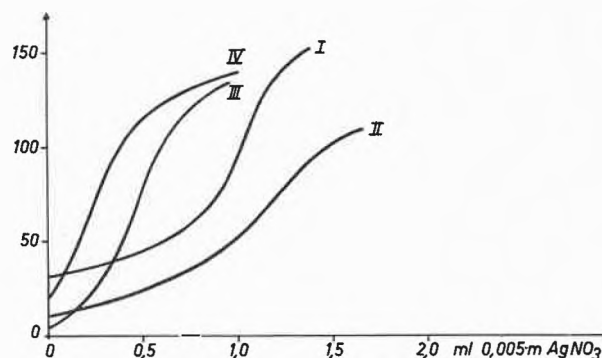


Abb. 2. Potentiometrische Titration kleiner Chloridkonzentrationen in 50prozentigem Isopropanol 0,05-*n* an HNO_3

| | | |
|-----|---------------------------------|--|
| I | 10^{-4} - <i>m</i> Cl | 35,5 μg / 10 ml |
| II | 10^{-4} - <i>m</i> Cl | 35,5 μg + 1,7 g NaNO_3 / 10 ml [$2 \cdot n$ NaNO_3] |
| III | $4 \cdot 10^{-5}$ - <i>m</i> Cl | 14,2 μg / 10 ml |
| IV | $2 \cdot 10^{-5}$ - <i>m</i> Cl | 7,1 μg / 10 ml |

Abb. 2 zeigt potentiometrische Kurven, wie sie in dem von uns für die potentiometrische Titration von Halogeniden stets verwendeten Lösungsmittel, 50prozentiges Isopropanol, das 0,05-*n* an HNO_3 ist, bestimmt wurden. Konzentrationen von 10^{-4} -*m* Cl' sind noch sehr gut erfaßbar. Die zuverlässige Grenze dürfte unter diesen Umständen bei etwa $5 \cdot 10^{-5}$ -*m* Cl' erreicht sein, während eine bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ -*m* Cl' erhaltene Kurve höchstens noch die Feststellung erlaubt, daß nicht mehr als die entsprechende Chlormenge in der Aufschlußlösung vorliegt.

Die rechnerische Erfassung der Äquivalenzpunkte solcher Kurven ist praktisch nicht möglich, jedoch kann mit einigem «Formgefühl» eine Kurve durch die Meßpunkte gelegt werden, welche die Lage des Wendepunktes mit genügender Deutlichkeit zeigt. Es ist auch sinnlos, allzu kleine Volumenschritte zu verwenden. Die Genauigkeit wird dadurch nicht verbessert. Es kann deshalb irgendeine Bürette, die in $1/100$ ml geteilt ist, verwendet werden.

Aus rein praktischen Gründen ist es nicht empfehlenswert, ein kleineres Volumen der Titrationslösung als 10 ml anzustreben. Die für die Analyse zu verwenden Substanzmengen müssen deshalb entsprechend der zugestandenen Toleranz an chlorierter Verbindung so gewählt werden, daß die noch zu erfassende Menge in der zu titrierenden Lösung in einer Konzentration von mindestens $5 \cdot 10^{-5}$ -*m* vorliegt.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die entsprechenden Einwaagen sowie die dafür ungefähr nötigen Verbrennungszeiten bei Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom.

Spurenbestimmung von Chlor in organischen Substanzen
Verhältnisse bei einem Gehalt von 1‰ Chlor

| Einwaage mg | $\mu\text{g Cl}$ | Verbrennungszeit etwa | Volumen 10 ml Molarität | Verbrauch 0,005-n AgNO_3 ml |
|-------------|------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| 250 | 250 | 4 bis 5 Std. | $7 \cdot 10^{-4}$ | 1,40 |
| 50 | 50 | 60 min | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | 0,28 |
| 25 | 25 | 30 min | $7 \cdot 10^{-5}$ | 0,14 |

Die Zusammenstellung zeigt, daß bei Ausführung einer größeren Zahl von Bestimmungen die Verbrennungszeit der limitierende Faktor ist. Es ist zwar möglich, unter Verwendung größerer Rohrquerschnitte und Sauerstoffströmungsgeschwindigkeiten zu kürzeren Verbrennungszeiten zu kommen. Der dabei erreichte Vorteil wird in der Regel aber wieder wettgemacht durch die Notwendigkeit, Absorptionsgefäße, welche größere Mengen an Absorptions- und Ausspüllösung erfordern, verwenden zu müssen. Eine quantitative Absorption der Verbrennungsprodukte ist sonst nicht gewährleistet. Es ist dann nötig, die großen Volumina der Aufschlußlösung vor der Endbestimmung wieder zu konzentrieren, was Überführung in andere Gefäße nötig macht. Das ist nicht nur umständlich, sondern vergrößert auch die Gefahr der Einschleppung von Chloridspuren.

Die von SCHÖNIGER¹ eingeführte Verbrennungsmethode im sauerstoffgefüllten Kolben hat sich in der quantitativen Elementaranalyse sehr rasch eingeführt. Sie weist die beiden wesentlichen Vorteile einer praktisch fremdelektrolytfreien Aufschlußlösung und geringen Zeitbedarfs für die Verbrennung auf. Wir haben deshalb versucht, die Methode auch für die Spurenbestimmung geeignet zu machen. Bei Verwendung eines Kolbens von 500 ml Inhalt anstelle des üblicherweise verwendeten von 300 ml können Substanzmengen von 25 bis 60 mg, in einigen Fällen sogar bis zu 100 mg quantitativ verbrannt werden.

Für die Spurenbestimmung wirkten sich jedoch zwei Umstände ungünstig aus:

der Chlorgehalt des Filtrierpapiers, in das die Substanz für die Verbrennung eingewickelt wird, die starke Ausbreitung der Absorptionslösung auf der Bodenfläche des 500-ml-Kolbens, die eine Titration auf potentiometrischem Wege verunmöglicht, da die Elektroden nicht eintauchen können.

Es ist uns gelungen, diese beiden Nachteile zu beheben und zu guten Resultaten zu kommen.

Der Blindwert des von SCHÖNIGER verwendeten Papiers «Schleicher & Schüll» Nr. 595 entspricht etwa

0,2 ml 0,005-m AgNO_3 , so daß der Blindwert eine ähnliche Größenordnung aufweist wie die zu bestimmende Halogenmenge selber. Es gelingt, den Bindwert auf praktisch Null zu senken, wenn das Papier mit 1-n Natronlauge und anschließend mit glasdestilliertem Wasser oder Austauschwasser gewaschen wird. Das gewaschene Papier darf nur noch mit Pinzetten berührt werden. Berührung mit den Fingern, auch wenn frisch gewaschen, ergibt sofort wieder meßbare Blindwerte.

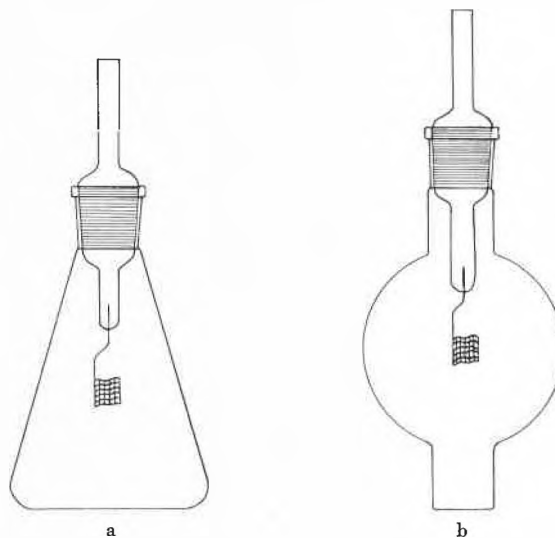


Abb. 3. a) Verbrennungskolben nach W. SCHÖNIGER (*Microchim. Acta* 1955, 123). b) Modifizierter Kolben für Spurenbestimmung

Die potentiometrische Titration im Aufschlußkolben selber wird möglich, wenn die Form desselben entsprechend Abb. 3 geändert wird. Die Aufschlußlösung sammelt sich im unten angesetzten etwa 10 ml fassenden Titrierbecher.

Vor der Verbrennung werden 2 ml Halogenabsorptionslösung (1 ml $\text{H}_2\text{O}_2 + 9$ ml $\text{KOHn}/50$)² in den Kolben gegeben. Beim Normalkolben sind die Verhältnisse für eine rasche Absorption der Verbrennungsprodukte infolge Ausbreitung der Absorptionslösung auf der großen Bodenfläche sehr günstig. Beim neuen Kolben würde sie sich im Titrierbecher sammeln, so daß für die Absorption nur eine kleine Oberfläche zur Verfügung stehen würde. Will man den Aufschluß über Nacht stehen lassen, so spielt das keine Rolle. Man kann aber eine ebenso rasche und vollständige Absorption wie beim Normalkolben erzielen, wenn man die Verlängerung des Schliffzapfens bei horizontaler Lage des Kolbens in das Klemmfutter eines langsam laufenden Rührwerkes einspannt. Dabei wird ein großer, sich ständig erneuernder Flüssigkeitsfilm gebildet.

Nach beendeter Absorption werden die Kolbenwände bei senkrechter Stellung des Kolbens mit 8 ml des salpetersauren Isopropanol-Wassergemisches abgespült. Nach Einbringen eines Magnetrührers kann potentiometrisch titriert werden. Es sind dazu verlängerte Elektroden und eine entsprechend lange Bürettenspitze notwendig. Sehr praktisch ist die Verwendung einer Kolbenbürette, da an das Schlauchende lange Glasspitzen angesetzt werden können, ohne daß die ganze Anordnung so starr wird, daß Bruchgefahr besteht.

¹ W. SCHÖNIGER, *Microchim. Acta* 1955, 123.

² H. GYSEL, *Helv. Chim. Acta* 24 (1941) 128 E.

Kontrollanalysen unter Zusatz bekannter Mengen ringchlorierter aromatischer Verbindungen zu 25 bis 50 mg chlorfreier organischer Substanz haben gezeigt, daß die Spuren des organisch gebundenen Halogens wirklich quantitativ erfaßt werden.

Spurenbestimmungen von Schwefel in organischen Substanzen sind mit dieser Methode, wie einige orientierende Versuche gezeigt haben, ebenfalls durchführbar. Für die Titration eignet sich die von FRITZ und YAMAMURA³ angegebene Methode in der Modifikation von WAGNER⁴. Die Titration kann auch hier in einem Gesamtvolumen von 10 ml ausgeführt werden. Der Umschlag ist infolge der größeren Schichtdicke auch bei sehr kleinem Gehalt gut wahrnehmbar.

Infolge der geringen Oberflächenspannung der für die Titration verwendeten isopropanolischen Bariumlösung können bei Verwendung einer aus Polyäthylenschlauch fein ausgezogenen Bürettenspitze Tropfen von $1/200$ ml zugesetzt werden. Der Umschlag erfolgt auf 1 Tropfen genau ($1/200$ ml 0,02-n Ba⁺⁺ → 1,6 µg S). Das Filterpapier Schleicher & Schüll Nr. 595 eignet sich für diese Bestimmung aber nicht. Infolge seines großen Aschengehaltes ist der Farbumschlag des Thorinindicators schlecht wahrnehmbar. Der Umschlag wird schon durch kleine Mengen Kationen bedeutend verschlechtert, was übrigens auch für die normale quantitative Schwefelbestimmung in der Elementaranalyse gilt. Wir verwenden deshalb das Papier Schleicher & Schüll Nr. 589², das je cm² weniger als 0,8 µg Asche enthält. Bei Verwendung dieses Papiers ist der Farbumschlag einwandfrei und ein Schwefelblindwert ist nicht feststellbar, auch wenn das Papier keiner besonderen Reinigung unterzogen wird.

c) *Bestimmung von Magnesiumspuren in einem Gemisch von Natrium- und Calciumsalzen komplexbildender Polyoxysäuren*

Gleichgültig welche Methode für die Bestimmung des Magnesiums gewählt wird, muß dasselbe quantitativ abgetrennt werden. Das Arzneibuch sieht für ähnliche Fälle die Ausfällung des Calciums als Oxalat oder Carbonat vor und läßt im Fällungsfiltrat auf Magnesium prüfen. Da ein erheblicher Teil desselben durch die Fällung mitgerissen wird, können nur größere Gehalte nachgewiesen werden.

Die Trennung von Alkalien und Erdalkalien durch Ionenaustauscherchromatographie ist bekannt. Das Beispiel soll aber zeigen, daß dieses Verfahren auch dann quantitative Ergebnisse liefert, wenn das Magnesium in kleinsten Mengen neben großen Mengen von Natrium und Calcium vorliegt.

³ J. S. FRITZ und S. S. YAMAMURA, *Anal. Chem.* 27 (1955) 1461.

⁴ H. WAGNER, *Microchim. Acta* 1957, 19.

Das Salzgemisch wird in wässriger Lösung auf eine Austauschersäule von Dowex 50 W (Kationenaustauscher) in der H⁺-Form gegeben. Dabei werden Natrium, Calcium und das zu bestimmende Magnesium auf der Säule fixiert, während die Polyoxysäuren ausgewaschen werden. Wir haben also bei diesem Verfahren den weiteren Vorteil, daß eine Veraschung der organischen Komponente, welche die Bestimmung unter Umständen stören würde, umgangen werden kann. Die Kationen werden dann mit 1-n Salzsäure eluiert und treten, wie das Elutionsdiagramm zeigt, in der Reihenfolge Natrium, Magnesium, Calcium gut von einander getrennt aus der Säule (Abb. 4).

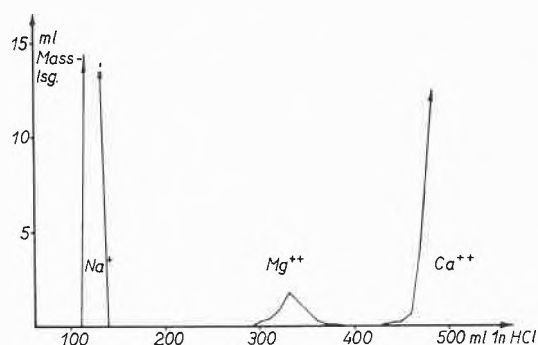


Abb. 4. Trennung von Na, Mg und Ca durch Ionenaustauscherchromatographie. Dowex 50 W X 8 H⁺ 200–400 mesh. Säule: 36 × 1,2 cm. Getrennte Mengen:

Na⁺: 66,0 mg = 2,74 mVal

Mg⁺⁺: 1,22 mg = 0,1 mVal (0,002 mVal bestimmbar)

Ca⁺⁺: 92,0 mg = 4,6 mVal

Die gute Trennung erlaubt, das Magnesium nach Eindampfen des salzsauren Eluats mit einer beliebigen Methode von genügender Empfindlichkeit zu bestimmen. Man ist dabei nicht auf eine spezifische Methode angewiesen. 20 γ Magnesium je g Salzgemisch sind einwandfrei bestimmbar.

Diese Methode kann ohne Abänderung dazu verwendet werden, den Magnesiumgehalt von Calciumchlorid *pro analysi* zu bestimmen.

Die Heterogenität der wenigen angeführten Beispiele zeigt die Vielfältigkeit des Gebietes der Reinheitsprüfung pharmazeutischer Rohstoffe. In der Industrie, wo an die Reinheit der Rohstoffe oft sehr spezielle Anforderungen zu stellen sind, ist die Verwendung quantitativer Mikromethoden zu diesem Zweck nicht mehr nur eine Tendenz, sondern eine bestehende Tatsache.

Mikroanalyse und angewandte Psychologie*

Von H. GYSEL

Leiter der Analytischen Abteilung der CIBA AG, Basel

a) Die unbewußten individuellen Schätzungsanomalien

Während vieler Jahre der Tätigkeit in mikroanalytischen Laboratorien konnte vom Verfasser festgestellt werden, daß es neben den methodischen und apparativen noch unbekannte individuelle Fehlerquellen gibt. Diese individuellen Fehler wirken sich besonders bei einwaageempfindlichen Analysenarten aus. Die Vermutung, daß sich die individuellen Fehler beim Wägen, und zwar beim Schätzen der dritten Dezimalen, einschleichen, bestätigte sich.

Die statistische Erfassung geschätzter Zahlen zeigte, daß die Analytiker bedenklich schlecht schätzen; dabei sollten sie, besonders bei der Einwaage der CH-Bestimmung, möglichst auf 1 Mikrogramm (1 Millionstelgramm) genau wägen.

Die Schätzungszahlenstatistiken des analytischen Personals sind individuell sehr verschieden und entsprechen den Erwartungen und den Berechnungen nach dem Dispersionsgesetz von BERNOULLI nicht (siehe Abb. 1).

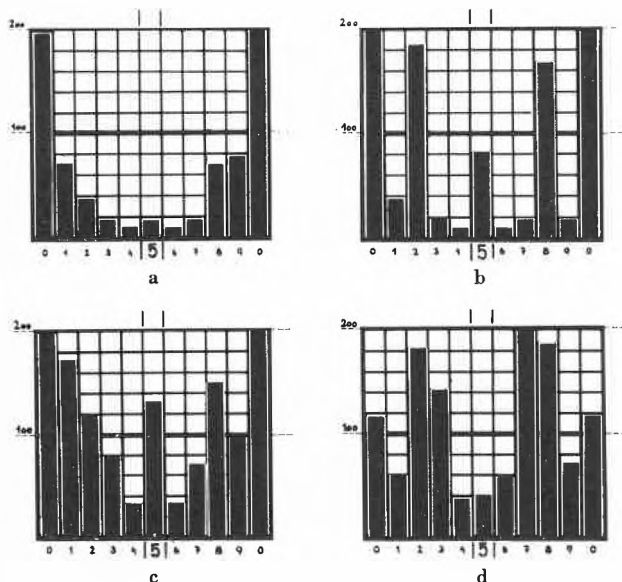


Abb. 1. Verschiedene Typen

Die Abb. 1 stellt 4 Schätzungszahlenstatistiken von vier verschiedenen Analytikern dar. Sie zeigen, daß die Streuungen weit über die erwarteten Grenzen hinausgehen (theoretisch sollten die Streuungen für diese Beispiele nur etwa 10% betragen)

Man kann geradezu von einer ausgesprochenen Bevorzugung und einer ausgesprochenen Benachteiligung bestimmter Schätzungszahlen sprechen.

* Vortrag anlässlich der Winterversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 31. Januar 1959 in Freiburg. Zusammenfassung und Ergänzung früherer Arbeiten: *Microchimica Acta* 1953, 266, und 1956, 577.

Es zeigt sich, daß die Schätzungszahlenstatistiken nicht nur individuell sehr verschieden sind, sondern auch, daß sie auf viele Jahre hinaus auffallend konstant sind (siehe Abb. 2).

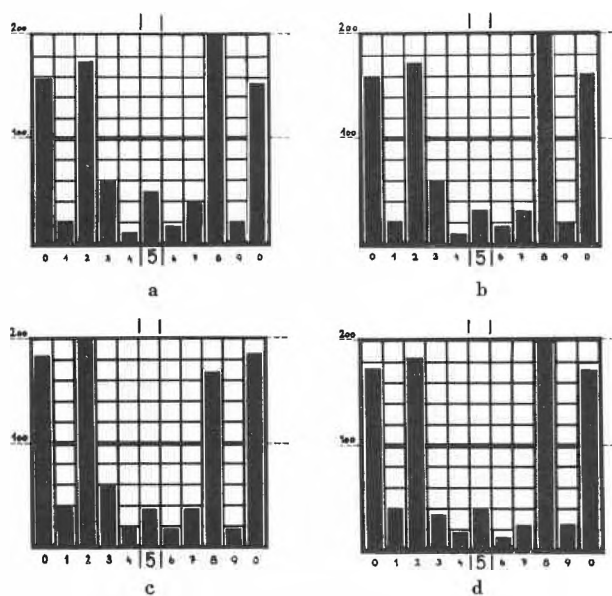


Abb. 2. Beständigkeit der Schätzungszahlencharakteristik eines Analytikers

Die Abb. 2 zeigt verschiedene Schätzungszahlenstatistiken vom gleichen Analytiker, aber zu verschiedenen Zeiten des Schätzens aufgenommen (Zeitabstand der einzelnen Statistiken etwa ein halbes Jahr, von Abb. 2 a bis Abb. 2 d beträgt er etwa zwei bis zweieinhalb Jahre)

Es ist geradezu paradox, wie schlecht die Analytiker an und für sich schätzen und mit welcher verblüffenden Präzision sie die Fehler wiederholen. Der Analytiker erreicht also dort die größte Genauigkeit, wo es um die Konstanz seiner Fehler bzw. wo es um die Genauigkeit seiner Ungenauigkeit geht. Die Schätzungszahlenstatistiken sind individuell so verschieden und so konstant, daß man sie in dieser Beziehung mit einer Unterschrift vergleichen kann. Es besteht nach den bisherigen Ausführungen immer noch die Möglichkeit, daß apparative oder wesentliche sinnesphysiologische Einflüsse die Schätzungsanomalien verursachen. Deshalb wurden noch Schätzungsstatistiken von Analytikern aufgestellt, die verschiedene Waagen benützten (siehe Abb. 3).

Bis zu diesem Untersuchungsstadium wurden die Resultate geheim gehalten. Daß die Erscheinung der Schätzungsanomalien dem Laborpersonal absolut unbewußt war, beweist die Tatsache, daß bei der Aufklärung und Orientierung über diese Versuche jeder Analytiker mit Entrüstung die Zumutung von sich wies, derart schlecht zu schätzen.

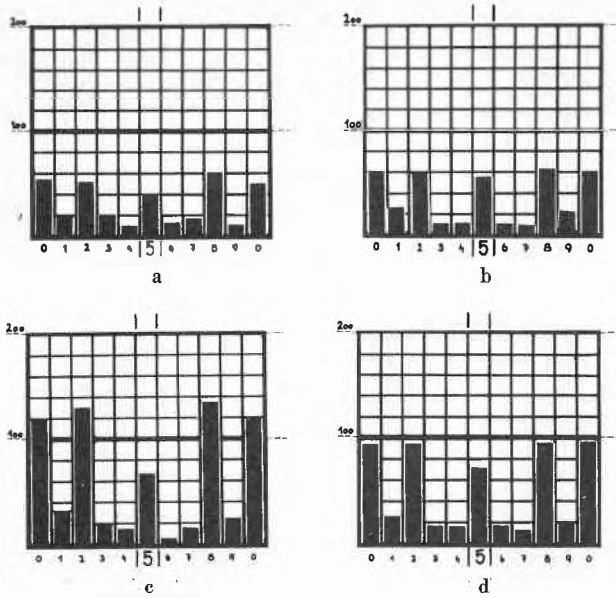


Abb. 3. Schätzungszahlencharakteristiken eines Analytikers bei Verwendung verschiedener Waagen von gleichem oder ähnlichem Typus, es handelt sich um zwei Mikrowaagen und je eine Halbmikrowaage und eine Makrowaage (Voraussetzung ist natürlich, daß der Schätzungsbereich immer gleich groß ist, im vorliegenden Fall z. B. 10 Einheiten). Die Abbildung zeigt, daß die vier Schätzungszahlenstatistiken durch rein individuelle Fehler bedingt sind

Der Versuch, durch Aufklärung des Personals und durch eine Aktion des guten Willens, ohne Benützung weiterer, z. B. technischer Hilfsmittel, eine Verbesserung der Schätzungszahlenstatistiken zu erreichen, schlug fehl. Nicht eine einzige der vielen Versuchspersonen war in der Lage, allein auf Grund des guten Willens, ihre Schätzungscharakteristik zu bessern.

Die Schätzungsstatistiken kann man leicht in drei Gruppen einteilen. Das Schätzen der Gruppe 1 wird durch die Abb. 4 dargestellt.

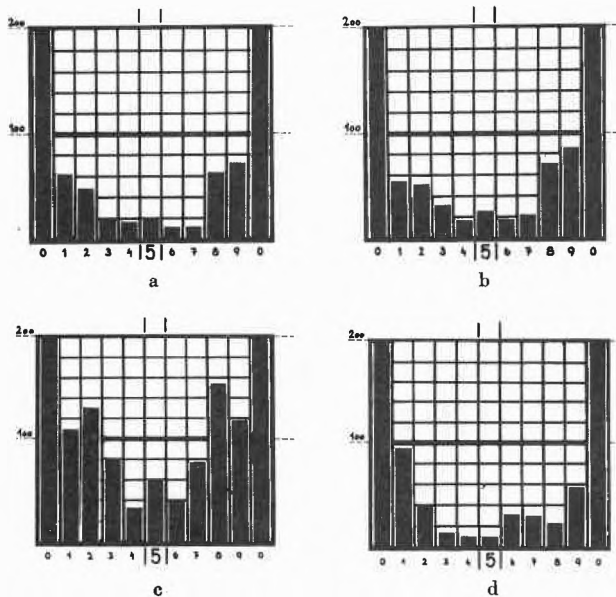


Abb. 4. Erste Gruppe von Analytikern mit gleicher Schätzungstendenz

Die erste der drei Gruppen schätzt weitaus am schlechtesten. Leider ist sie auch die größte der drei Gruppen (etwa 60 % des Personals). Die Tendenz dieser Gruppe zeigt sich besonders schön im Beispiel der Abb. 5b (dies ist die gleiche Darstellung wie Abb. 5a, nur daß die Null in die Mitte des Bildes versetzt wurde).

Abb. 5b sieht merkwürdigerweise wie die Karikatur der Gaußschen Fehlerkurve aus.

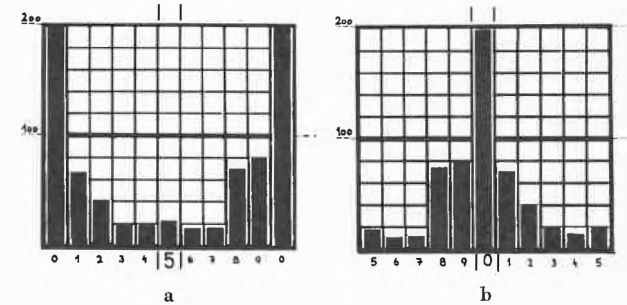


Abb. 5. Schätzungszahlencharakteristiken

Die Null wird bei dieser Gruppe abnorm häufig bevorzugt, während die mittleren Schätzungszahlen 4, 5, 6 oft auch noch 3 und 7, im allgemeinen beim Schätzen sehr gemieden oder doch stark vernachlässigt werden. Alle bevorzugten Zahlen liegen in der Nähe der Null (z. B. 1, 2, 8, 9)

Die zweite Gruppe schätzt allgemein wesentlich besser, sie ist leider nur durch ungefähr 30 % der Analytiker vertreten. Die Analytiker dieser Gruppe bevorzugen nicht nur die Null, sondern zugleich auch die Zahl 5.

Die dritte Gruppe ist die interessanteste, es sind die Individualisten des Schätzens (siehe Abb. 6).

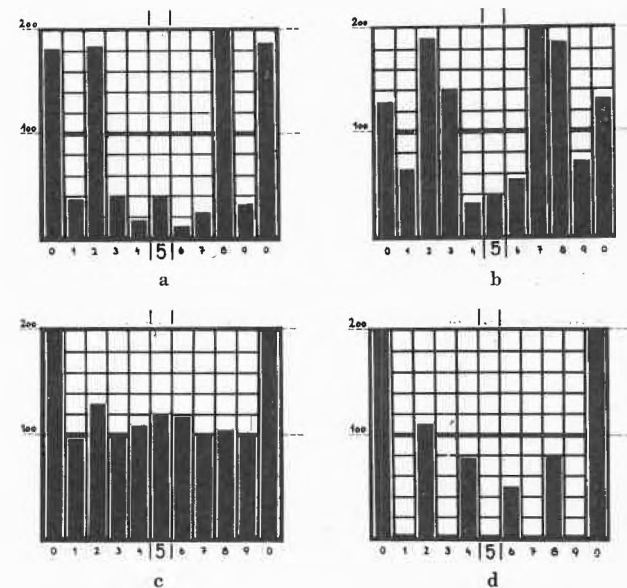


Abb. 6. Schätzungszahlencharakteristiken

Besonders interessant ist die Abb. 6c. Sie war während vieler Jahre die beste Schätzungszahlenstatistik des Verfassers. Es zeigt sich, daß der Analytiker, von dem sie stammt, der einzige war, der sich an ein bestimmtes, definierbares Schätzungsverfahren hielt

Das neue Schätzungsverfahren

Abb. 7 zeigt eine Schätzungssituation und dient zur Demonstration des Schätzungsverfahrens.

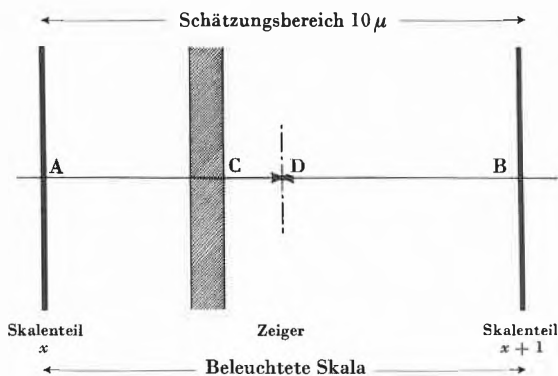


Abb. 7. Schätzungssituation

Der Analytiker verglich hier die links vom Zeiger befindliche Strecke (Teilstrich A bis zum Zeiger) mit der rechts vom Zeiger befindlichen Strecke (C-B), und zwar so, daß er den Schätzungsbereich, hier z. B. die 10 Einheiten, implizite erfaßte (d. h. in diesem Beispiel hätte der Analytiker wie folgt geschätzt: Verhalten sich die beiden Strecken wie 3:7 oder wie 4:6; auf diese Weise hätte er sicher eine 3 oder 4 geschätzt. Das sind gerade zwei Zahlen, die im allgemeinen beim Schätzen vernachlässigt werden)

Es besteht die Möglichkeit, daß der Lichtverlust der linken Hälfte des Schätzungsbereiches (2 Schatten = größerer Lichtverlust) einen sinnesphysiologischen Effekt beim Messenden auslöst, und zwar so, daß die Schätzung zur Null hin strebt. Die Einführung dieses Schätzungsverfahrens beim analytischen Personal zeigte eine gute Verbesserung der Schätzungsstatistiken (siehe Abb. 8). Besonders Neulinge, die, was das Schätzen an-

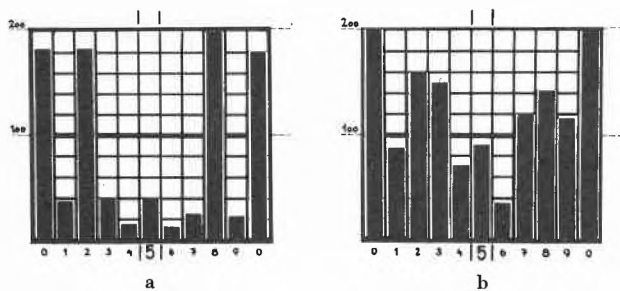


Abb. 8. Verbesserung der Statistiken mit dem neuen Schätzungsverfahren, a) vorheriges Schätzen, b) nachheriges Schätzen

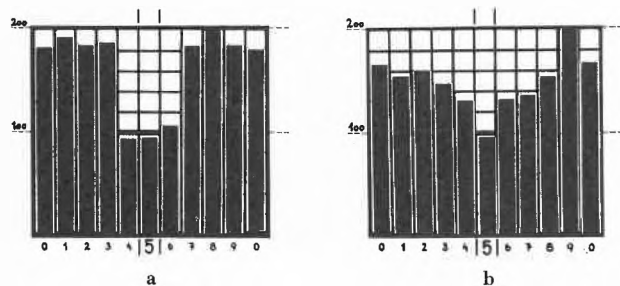


Abb. 9. Schätzen nach dem besten Schätzungsverfahren (neu Angelernte)

betrifft, durch Gewöhnung noch nicht verdorben sind und mit dem Schätzungsverfahren von Anfang an vertraut gemacht wurden, zeigten ausgezeichnete Schätzungszahlenstatistiken (Abb. 9).

Als technische Verbesserung zur Milderung der Schätzungsfehler sind in erster Linie Skalen mit kleinen Schätzungsbereichen zu empfehlen. Es wurden durch das Ersetzen der Waageskalen mit einem Schätzungsbereich von 10 Einheiten durch solche, deren Schätzungsbereiche nur noch 5 Mikrogramm betrug, wesentliche Verbesserungen erreicht (siehe Abb. 10).

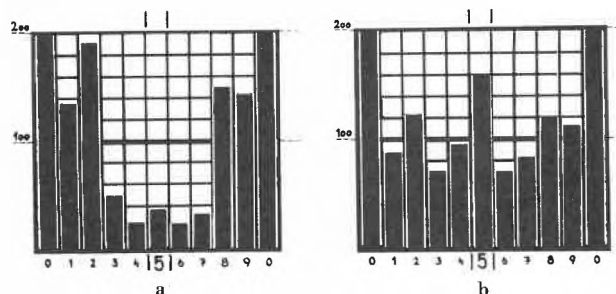


Abb. 10. Einfluß verbesserter Skalen auf die Schätzungscharakteristiken. a) = Mikrowaage mit 10 μ-Graduierung, b) = Mikrowaage mit 5 μ-Graduierung (Mettler-Waage)

Da die Einwaage aus zwei einzelnen Wägungen errechnet werden muß, können sich die Schätzungsanomalien in den dritten Dezimalen der errechneten Einwaagen auswirken (Sekundäranomalien in den Statistiken der dritten Dezimale der errechneten Einwaage).

Eine psychologisch interessante Feststellung zeigt die Abb. 11.

Die Physiker und Mathematiker lehren uns, daß es sinnlos ist, mit einem Instrument genauer zu messen, als der Genauigkeit oder der Empfindlichkeit des Instrumentes entspricht.

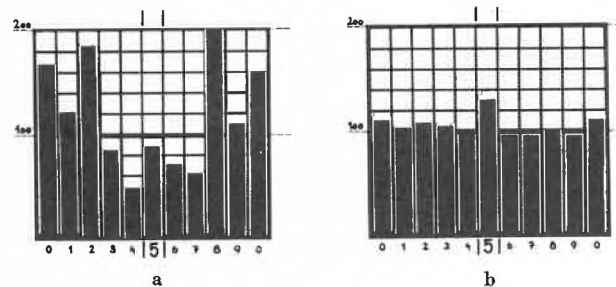


Abb. 11 zeigt zwei Schätzungszahlenstatistiken, die von einer relativ ungenauen Mikrowaage stammen. Der Analytiker machte sogenannte Orientierungsanalysen und wog auf der Mikrowaage nur auf die 2. Dezimale genau (siehe Abb. 11 a). Eigentlich handelt es sich mehr um eine Ablesung als um eine Schätzung. Der Versuch des Analytikers, auf die 3. Dezimale zu wägen, zeigte eine wesentliche Verbesserung seiner Statistik der 2. Dezimale (siehe Abb. 11 b)

Abb. 11 zeigt, daß es, entgegengesetzt der Lehre der Physiker und Mathematiker, sehr sinnvoll sein kann, genauer zu messen, als der Genauigkeit und der Empfindlichkeit des Instrumentes entspricht, einfach deshalb, weil wir damit die «psychologischen Fehler» einigmaßen ausschalten können.

Viele fehlerhafte und ungenaue Analysen haben ihre Ursache in psychologischen Fehlern. Wegen des schlechten Schätzens zeigen sich sehr geeignete Analytiker für einwaageempfindliche Bestimmungen ungeeignet. Selbst bei gutem analytischen Personal kann der Analysenfehler bei der CH-Bestimmung (neben den methodischen und apparativen Fehlern) zusätzlich $+ 0,2\%$ oder darüber sein, d. h. bis etwa $\pm 0,3\%$.

Durch besseres Schätzen werden die Analysenresultate guter Analytiker wesentlich verbessert.

b) Die mehr oder weniger bewußten Schätzungsanomalien

Die Abb. 12 und 13 zeigen 6 verschiedene Schätzungszahlenstatistiken. Es ist nun interessant, festzustellen, daß, wenn man die Null als «Symmetrieachse» betrachtet, die linken Hälften etwas mehr mit Schätzungszahlen belastet sind als die rechten Hälften (z. B. Abb. 12 a mehr 9 als 1, mehr 8 als 2 usw.).

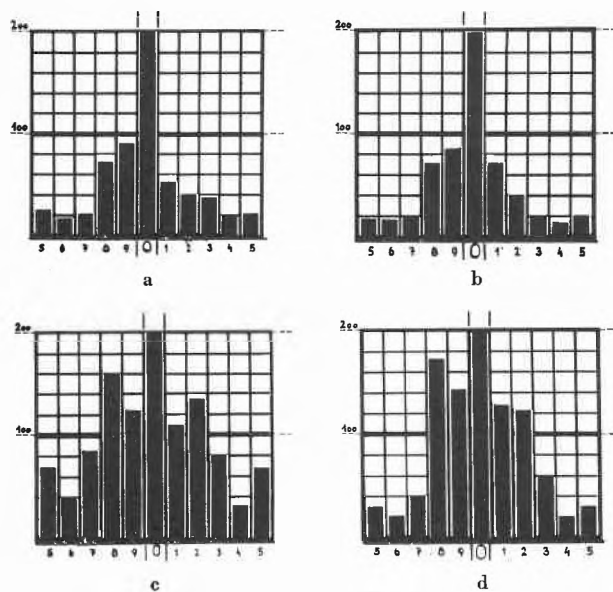


Abb. 12. Die hohen Schätzungszahlen werden im allgemeinen mehr geschätzt

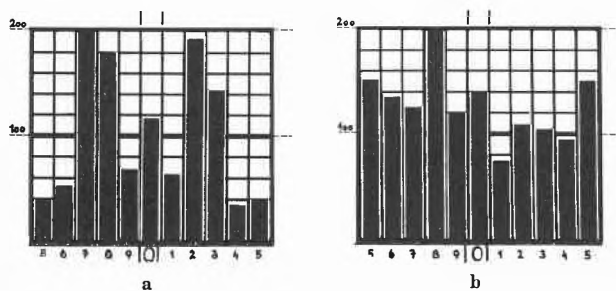


Abb. 13. Die hohen Schätzungszahlen werden im allgemeinen mehr geschätzt. b) Mikrowaage mit Nonius

Selbst die Schätzungszahlenstatistiken von der Waage mit Nonius zeigen diese Erscheinungen. Aus irgendeinem

Grunde werden also die hohen Schätzungszahlen (6, 7, 8, 9), allgemein betrachtet, öfters geschätzt werden als die niedrigen Schätzungszahlen (1, 2, 3, 4). Die Ursache dieser Erscheinung liegt wieder bei einer psychologischen Fehlerquelle.

Als Erklärung dafür wurde die Tatsache festgestellt, daß der Analytiker bei der 2. Einwaagewägung sich von der ersten Einwaagewägung beeinflussen läßt (siehe untenstehendes Beispiel). So hat der Analytiker unter anderem die starke Tendenz, gleiche Schätzungszahlenpaare zu schätzen. Im Beispiel 13b hat er den deutlichen Wunsch, eine 8 zu bevorzugen.

Vorteile: 1. einfacheres Errechnen der Einwaage und
2. leichteres Logarithmieren mit 3- als mit 4stelligen Zahlen.

Beispiel: Einwaage einer Substanz

2. Wägung = $6,37x$ Milligramm

1. Wägung = $3,298$ Milligramm

Einwaage = Differenz

x = zweite oder obere Schätzungszahl

8 = erste oder untere Schätzungszahl

Als zweite Tendenz, sofern nicht gleiche Schätzungszahlpaare geschätzt werden können, zeigt sich das Bestreben, beim Schätzen der 3. Dezimale für die zweite Einwaagewägung höhere Schätzungszahlen (9, 8, 7, 6) zu bevorzugen (Vorteil: leichteres Subtrahieren).

Beweise, daß sich der Analytiker von diesen Verlockungen zur Erleichterung seiner Arbeit beeinflussen läßt, gibt es mehrere. Das Maß des Nachgebens ist individuell natürlich sehr verschieden.

1. Gleiche Schätzungszahlpaare sind bei den Einwaagen in 10 % der Fälle zu erwarten.
Die Analytiker finden aber 20 oder wesentlich mehr Prozente an gleichen Schätzungszahlpaaren, in einzelnen Fällen bis etwa 50 %.
2. Die zweite Tendenz: bei der 2. Einwaagewägung eine höhere Schätzungszahl zu schätzen als bei der ersten Wägung kann leicht bewiesen werden. Die Summe der zweiten Schätzungszahlen muß dann, statistisch betrachtet, größer sein als die Summe der ersten Schätzungszahlen, und diese Summe ist immer und durchschnittlich 3 bis 8 % größer.
Das ist recht viel, denn nur in 45 % aller Einwaagen sind die zweiten oder oberen Schätzungszahlen kleiner zu erwarten als die unteren.
3. Durch Auflösen aller Schätzungszahlenstatistiken in Schätzungszahlenstatistiken der oberen und solcher der unteren Schätzungszahlen können gelegentlich Einflüsse festgestellt werden.

Die Fehlergröße, die durch diese mehr oder weniger bewußten Schätzungsanomalien in das Analysenresultat kommt, dürfte im allgemeinen innerhalb 0,1 % sein, in einzelnen Fällen aber bis 0,15 % betragen.

Die Frage nach der Möglichkeit, wie oft sich alle Fehler, die
apparativen
methodischen
psychologisch-unbewußten und bewußten,

mit maximalen oder größeren Werten addieren, ist schwierig zu beantworten.

Vermutungsweise ist das in 3 bis 5 % der Analysen der Fall.

Das heißt nun, daß 3 bis 5 % der einwaageempfindlichen Mikroanalysen ungenau oder falsch sein können oder statistisch betrachtet ungenau bzw. falsch sein müssen.

Diese Feststellung muß jeden Mikroanalytiker nachdenklich stimmen.

Wie ist die Situation auf anderen Gebieten, z. B. dort, wo Ermessensfragen einen zahlenmäßigen Ausdruck finden? Z. B. bei den Gerichtsurteilen! Auch dort treten «Schätzungsanomalien» auf! Diese haben noch größere Auswirkungen, besonders vom Delinquenten aus gesehen. Wenn dieser z. B. theoretisch 7 Jahre Zuchthaus verdient und der Richter beispielweise die Zahlen 6 oder 8 bevorzugt, so geht es für den Betroffenen um ganze Lebensjahre der persönlichen Freiheit.

Der Einfluß von Substituenten auf die chemische Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen*

Von A. V. WILLI

Forschungsinstitut der Dr. A. Wander AG, Bern
(Leiter: Prof. Dr. med. C. SCHÖNHOLZER)

Liste der verwendeten Formelzeichen

| | | | |
|----------------------------|--|-------------------|---|
| D | Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels | R | Gaskonstante |
| D_e | effektive Dielektrizitätskonstante | r | Entfernung des Substituentendipols oder der Substituentenladung vom Reaktionspartner bei größter Annäherung an die reagierende Gruppe |
| ΔE | Änderung der potentiellen Energie während der Reaktion (bzw. zur Bildung des Übergangszustandes) | ΔS | Entropieänderung |
| ΔE_0 | Änderung der potentiellen Energie für die Reaktion der unsubstituierten Verbindung | ΔS_0 | Entropieänderung für die Reaktion der unsubstituierten Verbindung |
| $\Delta \Delta E$ | $= \Delta E - \Delta E_0$, Substituenteneffekt auf die Änderung der potentiellen Energie | $\Delta \Delta S$ | $= \Delta S - \Delta S_0$, Substituenteneffekt auf die Entropieänderung |
| e | elektrische Ladung eines Ions oder einer Substituentengruppe | T | absolute Temperatur |
| ΔF | Änderung der freien Energie während der Reaktion | β | Winkel zwischen der Dipolrichtung und der Richtung von r |
| ΔF_0 | Änderung der freien Energie während der Reaktion der unsubstituierten Verbindung | μ | a) Substituentendipolmoment (Gleichung 3), b) Dipolmoment der ganzen Molekel (Tabelle 5) |
| $\Delta \Delta F$ | $= \Delta F - \Delta F_0$, Substituenteneffekt auf die Änderung der freien Energie | ρ | Reaktionskonstante nach Gleichung 10, abhängig vom reagierenden System und von den Reaktionsbedingungen. |
| ΔF^\ddagger | Änderung der freien Energie bei der Bildung des Übergangszustandes | σ | Substituentenkonstante nach Gleichung 10 |
| ΔF_0^\ddagger | Änderung der freien Energie bei der Bildung des Übergangszustandes für die Reaktion der unsubstituierten Verbindung | σ^- | Substituentenkonstante, anwendbar auf Reaktionen von Phenolen und Anilinen |
| $\Delta \Delta F^\ddagger$ | $= \Delta F^\ddagger - \Delta F_0^\ddagger$, Substituenteneffekt auf die Änderung der freien Energie bei der Bildung des Übergangszustandes | σ^+ | Substituentenkonstante, anwendbar auf elektrophile aromatische Substitutionen und auf die Bildung von Carboniumionen |
| ΔH | Enthalpieänderung während der Reaktion | σ^* | Substituentenkonstante für Reaktionen aliphatischer Verbindungen nach TAFT |
| ΔH_0 | Enthalpieänderung während der Reaktion der unsubstituierten Verbindung | σ' | Substituentenkonstante für Reaktionen am Bicyclo-octan-System |
| $\Delta \Delta H$ | $= \Delta H - \Delta H_0$ | | |
| $\Delta \Delta H^\ddagger$ | Enthalpieänderung bei der Bildung des Übergangszustandes | | |
| $\Delta \Delta H^\ddagger$ | $= \Delta H^\ddagger - \Delta H_0^\ddagger$ | | |
| h | PLANCKSches Wirkungsquantum | | |
| K | Gleichgewichtskonstante, Ionisationskonstante für eine Säure oder Base | | |
| K_0 | Gleichgewichtskonstante (Ionisationskonstante) der unsubstituierten Verbindung | | |
| k | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante | | |
| k_0 | Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion der unsubstituierten Verbindung | | |
| N_L | LOSCHMIDTSche Zahl | | |
| pK | $= -\log K$ | | |
| ΔpK | $= pK - pK_0$ | | |

A. Einleitung

Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen sind von besonderem Interesse sowohl für den Theoretiker als auch für den Praktiker. Man ist heute noch weit davon entfernt, von theoretischen Prinzipien ausgehend die absolute Reaktionsgeschwindigkeit von Verbindungen bekannter Struktur auch nur größenordnungsmäßig abschätzen zu können. Ziemlich gut versteht man dagegen in vielen Fällen relative Reaktionsfähigkeiten, die man durch Vergleich von Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten verwandter Reaktionen erhält. Dabei ist in jeder Serie die Standardreaktion festzulegen, deren Konstante als Bezugsgröße dient.

* Habilitationsarbeit. Universität Bern 1958. Eingegangen am 25. März 1959.

Besonders eingehend untersucht sind die Einflüsse von Substituenten am aromatischen Ring auf die Reaktivität von Benzolderivaten¹. In dieser Arbeit soll das heute zur Verfügung stehende experimentelle Material zu diesem Thema zusammengefaßt werden, um als Grundlage für eine Diskussion der Wirkungsweise von Substituenteneffekten zu dienen. Vollständigkeit wird dabei nur so weit angestrebt, als die betreffenden Daten wichtige theoretische Schlüsse zu ziehen erlauben.

Es wird jeweils die Gleichgewichts- oder Geschwindigkeitskonstante der substituierten mit der entsprechenden der unsubstituierten Verbindung unter gleichen Bedingungen verglichen. Aus den Gleichgewichtskonstanten erhält man die Änderungen der freien Energien während der Reaktion und aus den Geschwindigkeitskonstanten die Änderungen der freien Energien zur Bildung des Übergangszustandes.

$$\Delta F = -RT \ln K \quad (1a)$$

$$\Delta F^\ddagger = -RT \ln k + RT \ln(RT/N_L h) \quad (1b)$$

Die relativen Konstanten – bezogen auf die Konstanten K_0 für die unsubstituierten Verbindungen – ergeben entsprechenderweise die durch die Substituenten verursachten Abweichungen der Werte für ΔF bzw. ΔF^\ddagger .

$$\Delta \Delta F = \Delta F - \Delta F_0 = -RT \ln(K/K_0) \quad (2a)$$

$$\Delta \Delta F^\ddagger = \Delta F^\ddagger - \Delta F_0^\ddagger = -RT \ln(k/k_0) \quad (2b)$$

Auf Grund der heutigen Anschauungen werden die Einflüsse der Substituenten auf die Affinität und Reaktivität im wesentlichen durch den Feldeffekt, den induktiven Effekt und den mesomeren Effekt hervorgerufen. (Auf eine Behandlung der rein sterischen Wirkungen der Substituenten wird hier verzichtet.) Anhand von experimentellen Beispielen seien zunächst die Wirkungsweisen der verschiedenen Effekte erläutert.

B. Die verschiedenen Substituentenwirkungen

1. Der Feldeffekt

Der Feldeffekt kommt durch die elektrostatische Einwirkung der Ionenladung oder des Dipolmomentes des Substituenten auf ein als Reaktionspartner dienendes Ion zustande. Das elektrostatische Feld des Substituenten verändert die Arbeit zur Heranführung des Ions aus unendlicher Entfernung an die reagierende Gruppe um einen Betrag, der durch Ladung e_1 bzw. Dipolmoment μ des Substituenten, seinen Abstand r vom reagierenden Ion bei größter Annäherung sowie durch die effektive Dielektrizitätskonstante D_e des Mediums bestimmt wird. Zur näherungsweisen Berechnung der betreffenden Energiedifferenz sind die Grundgleichungen der Elektrostatik anwendbar:

$$\Delta \Delta E - \Delta E - \Delta E_0 = \left[\frac{e_1 \cdot e_2}{r \cdot D_e} + \frac{e_2 \cdot \mu \cdot \cos \vartheta}{r^2 \cdot D_e} \right] \cdot N_L \quad (3)$$

Bei Säure-Base-Gleichgewichten wirkt der Feldeffekt eines Substituenten auf die Geschwindigkeit des Assoziationsvorganges und damit auch auf die Gleichgewichtskonstante ein. Die Verschiebung des pK -Wertes durch den Substituenten, die der Differenz der Änderungen der freien Energie $\Delta \Delta F$ proportional ist, kann daher als experimentelles Maß für den Feldeffekt dienen*.

$$\Delta \Delta E = \Delta \Delta F = -RT \ln(K/K_0) = 2,3 RT(pK - pK_0)$$

Die Wirkung von Substituenten mit Ionenladungen auf die Azidität aliphatischer Säuren ist von BJERRUM² und später von SCHWARZENBACH³ an den Beispielen bifunktioneller Säuren und Basen sehr ausführlich untersucht worden. In den Di-Ammoniumionen erhöht der Feldeffekt der zweiten NH_3^+ -Gruppe die erste Aziditätskonstante im Vergleich zur zweiten, in den Dicarbonsäuren erniedrigt der Feldeffekt der COO^- -Gruppe im Monoanion die zweite Konstante im Vergleich zur ersten. SCHWARZENBACH fand, daß bei gleichbleibendem Lösungsmittel die Differenz der beiden pK -Werte von Dicarbonsäuren, Di-Ammoniumionen und Di-Thiolen im wesentlichen durch den räumlichen Abstand der beiden sauren Protonen bestimmt ist und von der chemischen Natur der sauren Gruppen kaum abhängt. Die Differenz $pK_2 - pK_1$ ist um so kleiner, je weiter die beiden sauren Gruppen voneinander entfernt sind. Bei sehr großen Abständen nähert sie sich dem Grenzwert $\log 4 = 0,60$. Um diesen Betrag müssen sich die beiden pK -Werte aus rein statistischen Gründen unterscheiden², auch wenn kein Substituenteneffekt vorhanden ist.

Bei nicht zu kleinen Abständen zwischen den beiden sauren Gruppen stimmt der experimentelle Feldeffekt größenordnungsmäßig mit dem nach Gleichung (3) berechnetem Wert überein, wenn man $D_e = D = 81$ (für Wasser als Lösungsmittel) einsetzt. Für kurze Abstände ergeben sich aus den experimentellen Daten kleinere effektive Dielektrizitätskonstanten. Die Vorstellung der Feldwirkung durch ein homogenes Medium (mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstante D) ist auf molekulare Dimensionen offenbar nicht mehr allgemein anwendbar.

Dennoch ist die Größe des Feldeffektes stark von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig. Änderungen in D bewirken also auch Änderungen in D_e . Bei Übergang zu Alkohol-Wasser-Mischungen oder zu alkoholischen Lösungen (kleinere D) nehmen die azidifizierenden Einflüsse von positiven Ladungen in Di-Ammonium-Ionen³ und von C-Cl-Dipolen in *meta*- und *para*-substituierten Benzoesäuren⁴ sehr deutlich zu.

* Hierbei ist zu beachten, daß die rechte Seite von (3) ein negatives Vorzeichen erhält, wenn $\Delta \Delta E$ sich nicht auf den Assoziations-, sondern auf den Dissoziationsvorgang bezieht.

² N. BJERRUM, *Z. physik. Chem.* 106 (1923) 219.

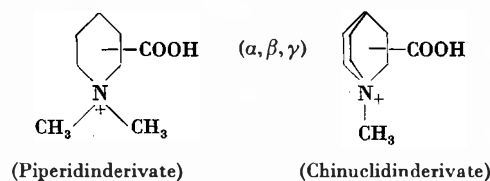
³ G. SCHWARZENBACH, *Z. physik. Chem.* 176 (1936) 133. G. SCHWARZENBACH und E. RUDIN, *Helv. Chim. Acta* 22 (1939) 360.

⁴ L. J. MINNICK und M. KILPATRICK, *J. Physic. Coll. Chem.* 43 (1939) 259.

¹ Substituentenwirkungen in aliphatischen Verbindungen sind behandelt von R. W. TAFT jr. in: M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1956.

In einigen Fällen besteht sogar ein linearer Zusammenhang^{4,5} zwischen $\log(K/K_0)$ und $1/D$ in Übereinstimmung mit den einfachen Grundgesetzen der Elektrostatik.

Vor wenigen Jahren konnte C. A. GROB nachweisen, daß die Wirkung von Ionenladungen auf die Aziditätskonstanten von Carbonsäuren vom geometrischen Abstand der Ladung zum sauren Proton abhängig ist und nicht von der Länge der dazwischenliegenden Atomkette⁶. Er bestimmte die pK -Werte der folgenden neun Säuren:



Zwischen den aliphatischen Ketten, den Piperidin- und den Chinuclidinverbindungen bestehen nicht zu vernachlässigende Unterschiede in den Abständen vom N-Atom zum C-Atom in γ -Stellung. Dementsprechend wurde gefunden, daß auch die pK -Werte der 3 γ -substituierten Säuren deutlich voneinander abweichen, während sich die pK -Werte der α -substituierten untereinander und auch der β -substituierten untereinander kaum unterscheiden. Eine graphische Darstellung von pK in Abhängigkeit von $1/r$ ergibt eine Gerade, deren Steigung einem D_e -Wert von 9,5 entspricht. Diese Ergebnisse sind eine weitere Bestätigung dafür, daß der experimentelle «Feldeffekt» eine durch den Raum fortgepflanzte (und durch den dielektrischen Einfluß von Lösungsmittel und organischer Molekel modifizierte) elektrostatische Wirkung ist und nicht etwa ein Elektronenzug durch die Atomkette.

Zur Bedeutung von Feldeffekten für Reaktionsgeschwindigkeiten sei die Hydrolyse des Betain-Esters (I) als Beispiel angeführt. Dort übt



die $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ -Gruppe einen großen Einfluß auf die potentielle Energie der Übergangszustände der H^+ -katalysierten und der OH^- -katalysierten Reaktion aus. Nach den Resultaten von BELL und LINDARS⁷ verläuft die alkalische Hydrolyse von (I) etwa zweihundertmal so schnell wie diejenige von Essigsäureäthylester (II) (Anziehung zwischen NR_3^+ und OH^-), während die saure Hydrolyse von (I) zweitausendmal so langsam verläuft wie diejenige von (II) (Abstoßung zwischen NR_3^+ und H^+).

Die Wirkung der $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -Gruppe auf die Aziditätsgleichgewichte aromatischer Säuren haben ROBERTS,

CLEMENT und DRYSDALE⁸ untersucht. Auch in diesen Beispielen (Tabelle 1) wird der azidifizierende Einfluß um so größer, je näher der Substituent an das saure Proton heranrückt.

Tab. 1. Wirkung der Gruppe $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ auf die Azidität bzw. Basizität aromatischer Verbindungen

| X | X-C ₆ H ₄ -COOH in 50 % Alkohol | | X-C ₆ H ₄ -NH ₂ in Wasser | | X-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₃ in Wasser | |
|---|--|-------------|---|-------------|--|---------------|
| | pK | ΔpK | pK | ΔpK | pK | ΔpK^9 |
| H | 5,71 | 0 | 4,57 | 0 | 5,18 ⁹ | 0 |
| <i>m</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺ | 4,22 | -1,49 | 2,26 | -2,31 | 2,60 | -2,58 |
| <i>p</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺ | 4,42 | -1,29 | 2,51 | -2,06 | 2,64 | -2,54 |

Was die Feldeffekte von Dipolsubstituenten anbelangt, so sollten diese ebenfalls zuerst an aliphatischen Verbindungen demonstriert werden, denn in Benzolderivaten sind häufig nicht nur Feldeffekte vorhanden, sondern Substituentenwirkungen pflanzen sich auch durch das Elektronensystem des aromatischen Ringes fort. Andererseits ist in substituierten Fettsäuren die Orientierung des Dipols zur sauren Gruppe ($\cos \vartheta$ in Gleichung 3) wegen der freien Drehbarkeit der aliphatischen Kette meist unbestimmt. Daher haben ROBERTS und MORELAND¹⁰ Untersuchungen an einer Stoffgruppe ausgeführt, die die Vorteile der starren und der gesättigten Verbindungen in sich vereint, nämlich an 4-substituierten Bicyclo-[2,2,2]-octan-1-carbonsäuren:

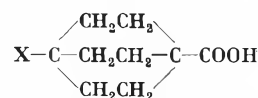


Tabelle 2 enthält die pK -Werte der Säuren sowie die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse der entsprechenden Äthylester.

Tab. 2. Wirkung von Substituenten in der 4-Stellung der Bicyclo-[2,2,2]-octan-1-carbonsäure

| X | pK in 50 % Alkohol bei 25° | | k_2 der basischen Äthylester- hydrolyse in 88 % Alkohol bei 30° | |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------|---|-------------------|
| | pK | $-\Delta pK$ | $10^3 k_2$ | $\Delta \log k_2$ |
| H | 6,75 | 0 | 1,62 | 0 |
| OH | 6,33 | 0,42 | 7,55 | 0,67 |
| COOC ₂ H ₅ | 6,31 | 0,44 | 8,35 | 0,71 |
| Br | 6,08 | 0,67 | 17,3 | 1,03 |
| CN | 5,90 | 0,85 | 31,8 | 1,29 |

Jeder der vier Substituenten erhöht die Stärke der Säure und die Geschwindigkeit der basischen Esterhydrolyse. Das ist zu erwarten, da in jedem Beispiel das

⁸ J. D. ROBERTS, R. A. CLEMENT und J. J. DRYSDALE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2181.

⁹ In Abweichung von Note 8 wurde für unsubstituiertes N,N-Dimethylanilin der pK -Wert aus Note 14 eingesetzt.

¹⁰ J. D. ROBERTS und W. T. MORELAND jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2167.

⁵ W. F. K. WYNNE-JONES, *Proc. Roy. Soc.* 140 (1933) 440.

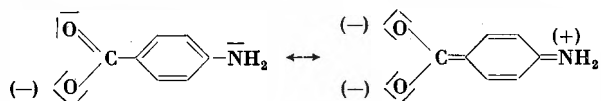
⁶ C. A. GROB, E. RENK und A. KAISER, *Chem. & Ind.* 1955, 1222.

⁷ R. P. BELL und F. J. LINDARS, *J. Chem. Soc.* 1954, 4601.

Die gleichen Überlegungen wie für die H^+ -Anlagerung gelten auch für die Benzoylierung. Im Übergangszustand wirkt an Stelle von H^+ das Benzoylkation $C_6H_5CO^+$ auf das nichtanteilige Elektronenpaar des Anilinstickstoffs ein. Alle diese Ableitungen sind ferner auf *N*-Methylanilin, *N,N*-Dimethylanilin, Phenolat-Ion und Thiophenolat-Ion übertragbar.

Bei *o*-Nitroanilin oder *o*-Nitrophenolat-Ion können in Analogie zu *B ortho*-chinoide Grenzformeln eine Rolle spielen. Entsprechende *meta*-chinoide Formeln sind jedoch nicht konstruierbar. Daher wirken diese starken mesomeren Effekte nur von der *ortho*- oder von der *para*-Stellung aus.

Anstelle der Diskussion der potentiellen Energien läßt sich der mesomere Effekt auch auf die folgende einfache Weise verständlich machen: Bei der Bildung des mesomeren Zwischenzustandes werden die Elektronen etwas mehr zur NO_2 -Gruppe hingezogen, wodurch die Elektronendichte am Amino-Stickstoff im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung erniedrigt wird. Demzufolge sinkt dann die Fähigkeit der NH_2 -Gruppe, mit elektrophilen Partikeln zu reagieren. Der mesomere Effekt kehrt sein Vorzeichen um, wenn die NH_2 -Gruppe die Rolle des Substituenten übernimmt. Im *p*-Aminobenzoat-Ion wird durch die Elektronendonoreigenschaften der NH_2 -Gruppe die Elektronendichte an den gegenüberliegenden O-Atomen erhöht und so die Basizität des Anions verstärkt bzw. die Azidität der korrespondierenden Säure geschwächt.



Ein mesomeres Effekt kommt also immer dann zustande, wenn an einem aromatischen System oder an einer Kette konjugierter Doppelbindungen in geeigneten Positionen eine Gruppe mit Elektronenakzeptoreigenschaften und eine Gruppe mit Elektronendonoreigenschaften (nichtanteilige Elektronenpaare) vorhanden sind. Diese Vorstellung ist von LOWRY¹⁵ erstmals ausgesprochen und von INGOLD¹⁶ weiterentwickelt worden. Zu den mesomeriefähigen Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften gehören z. B.: NO_2 , NO , $COOR$, $COOH$, COO^- , RCO , CHO , CN , SO_2OR , SO_3^- , RSO_2 .

Mesomeriefähige Substituenten mit Elektronendonoreigenschaften sind: NR_2 , NHR , NH_2 , OR , OH , SH , O^- u. a.

Das Vorhandensein des mesomeren Effektes in aromatischen Systemen ist nicht nur durch die Gesamtheit der betreffenden Gleichgewichts- und Reaktionsgeschwindigkeitsdaten experimentell belegt – soweit diese heute bekannt sind –, sondern es stehen unabhängig davon bestätigende Resultate physikalischer Messungen

¹⁵ T. M. LOWRY, *J. Chem. Soc.* 123 (1923) 822, 1886.

¹⁶ C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1953.

zur Verfügung. Ebenso wie bei Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen sind auch bei disubstituierten mesomeriefähigen aromatischen Verbindungen Exaltationen der Molrefraktion beobachtet worden¹⁷. Die Elektronenverschiebung von der Donor- zur Akzeptorgruppe hin ist durch Bestimmung der Dipolmomente direkt nachweisbar (Tabelle 5).

Tab. 5. Dipolmomente und Mesomerie in *para*-disubstituierten Benzolen¹⁸

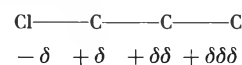
| Verbindung | $\mu_{exp.}$ | $\mu_{ber.}$ | $\mu_{int.}$ |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| $ON-Ar-N(CH_3)_2$ | 6,90 D | 4,54 D | + 2,36 D |
| $O_2N-Ar-N(CH_3)_2$ | 6,87 D | 5,39 D | + 1,48 D |
| $NC-Ar-N(CH_3)_2$ | 5,90 D | 5,41 D | + 0,49 D |
| $O_2N-Ar-NH_2$ | 6,19 D | 5,16 D | + 1,03 D |
| $O_2N-Ar-OH$ | 5,04 D | 4,58 D | + 0,46 D |
| $O_2N-Ar-OCH_3$ | 4,82 D | 4,50 D | + 0,32 D |

Die gemessenen Momente sind alle größer als die durch Vektoraddition der Gruppenmomente berechneten Werte. Die letzte Spalte von Tabelle 5 enthält die aus den Differenzen sich ergebenden Wechselwirkungsmomente $\mu_{int.}$. Diese sind Maße für die Anteile der Zwitterionengrenzformeln an den tatsächlichen Zuständen der betreffenden Molekeln. Aus den Zahlenwerten ergibt sich für die Rangordnung der Substituenten in bezug auf ihre elektronenanziehende Wirkung: $NO > NO_2 > CN$ und in bezug auf ihre elektronenabstoßende Wirkung: $N(CH_3)_2 > NH_2 > OH > OCH_3$.

Einen Sonderfall des mesomeren Effektes bildet die Hyperkonjugation¹⁹, die bei Alkylgruppen mit primären H-Atomen auftreten kann. Es wird angenommen, daß dabei Grenzstrukturen der Form: $HCR_2-Ar \leftrightarrow H^+CR_2=Ar^-$ von Bedeutung sind, die einen elektronenabstoßenden Effekt des Alkylsubstituenten erzeugen. Die eingehende Behandlung der Hyperkonjugation würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten.

3. Der induktive Effekt (Ketteneffekt)

Eine Weiterleitung von Elektronendichteänderungen von einem Substituenten zu einer reagierenden Gruppe könnte auch auf andere Weise zustandekommen als durch Mesomerie. Es wäre denkbar, daß die partielle positive Ladung $+\delta$ auf dem C-Atom eines C-Cl-Dipols durch Anziehung der Valenzelektronen auf dem benachbarten C-Atom eine weitere positive Ladung kleinerer Größenordnung $+\delta\delta$ induzieren könnte und daß die Wirkung der letzteren sich wiederum auf das nächste Atom der Kette fortpflanzt und so fort.



¹⁷ C. CURRAN und F. M. PALERMITI, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 3733.

¹⁸ J. W. SMITH, *Electric Dipole Moments*, Butterworths, London 1955, S. 209.

¹⁹ J. W. BAKER, *Hyperconjugation*, Oxford University Press, 1952.

Diese Idee rührt von LEWIS²⁰ her. Sie ist später von INCOLD¹⁶ erweitert worden.

Solche Ladungsverschiebungen längs einer Atomkette, die den sogenannten induktiven Effekt ausmachen, sind nicht auf einfache Weise experimentell zu belegen. LEWIS führte die höhere Azidität von Chloressigsäure im Vergleich zu Essigsäure als Beispiel an, in dem der Elektronenzug bis auf die O-Atome der Carboxylgruppe fortgepflanzt sein und auf diese Weise die Bindung der sauren Protonen schwächen soll. Doch kann man die beobachtete Substituentenwirkung hier und in vielen anderen Fällen ebensogut durch den Feldeffekt erklären, der ja auf Grund der Gesetze der Elektrostatik sogar vorhanden sein muß. Es ist dann schwer zu entscheiden, ob der induktive Effekt überhaupt von Bedeutung ist.

In dieser Beziehung besteht eine gewisse Unklarheit, indem viele Autoren die Bezeichnung «induktiver Effekt» meist für den aus der Summe von Feldeffekt und eigentlichem induktivem Effekt (Ketteneffekt) bestehenden Substituenteneinfluß gebrauchen. Der Feldeffekt und der Ketteneffekt werden ja beide durch die gleichen Ursachen – nämlich elektrische Ladungen oder Dipole – erzeugt und gehen im Allgemeinfall einander parallel.

Dennoch beruhen der Feldeffekt und der induktive Effekt auf zwei grundverschiedenen theoretischen Bildern, die keineswegs in allen Fällen beide zu dem gleichen Resultat führen müssen. So sollte eine experimentelle Entscheidung der Frage möglich sein, wie weit der Feldeffekt und wie weit der induktive Effekt an einer bestimmten Substituentenwirkung beteiligt ist²¹.

Vielleicht die sicherste Evidenz für den Ketteneffekt liefern neuere Messungen der magnetischen Kernresonanz. Die Lage der Resonanzlinie eines gebundenen Protons ist durch Änderungen der Elektronendichte in seiner Umgebung beeinflußbar (verschieden starke Abschirmung), verschiebt sich aber nicht bei Einwirkung zeitlich konstanter elektrischer Felder. Meßresultate an Verbindungen vom Typ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ zeigen, daß ein elektronegativer Substituent X die Elektronendichte an einem α -H-Atom stark erniedrigt^{22, 23}. Bei den Halogensubstituierten Verbindungen besteht eine lineare Beziehung zwischen der Linienverschiebung und der Elektro negativität von X. Der Einfluß des induktiven Effektes auf die β -ständigen H-Atome ist gerade noch nachweisbar²³.

Mit einem bedeutenden Feldeffekt ist immer dann zu rechnen, wenn die substituierte Verbindung mit einem Ion reagiert, jedoch nicht notwendigerweise, wenn das angreifende Reagens elektrisch neutral ist. Trotzdem wird die Geschwindigkeit der Reaktion von Anilin mit Benzoylchlorid (Tabelle 3) durch einen Cl-Substituenten am Anilin stark erniedrigt. Wenn diese Tatsache

²⁰ G. N. LEWIS, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, S. 139.

²¹ J. D. ROBERTS und R. A. CARBONI, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5554.

²² B. P. DAILEY und J. N. SHOOLERY, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3977.

²³ A. L. ALLRED und E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5361.

auch für die Wirksamkeit eines induktiven Effektes zu sprechen scheint, so läßt sie sich andererseits ebensogut durch das Auftreten des Benzoyl-Kations als Zwischenstufe deuten. Schon eine partielle Ladungstrennung im Übergangszustand würde dem Feldeffekt einen Angriffspunkt bieten. Diese Möglichkeit ist auch bei der Diskussion von Substituenteneffekten auf monomolekulare Reaktionen zu berücksichtigen.

Wie bereits erwähnt, wird der Feldeffekt durch den geometrischen Abstand des Substituenten bestimmt, während der induktive Effekt von der Länge der Atomkette abhängig ist, durch die er sich fortpflanzen muß. Weiterhin ist der Feldeffekt eines Dipolsubstituenten nach Vorzeichen und Größe von der geometrischen Orientierung des Dipols in bezug auf das Reaktionszentrum abhängig. Das Vorzeichen des induktiven Effektes ist dagegen entweder positiv oder negativ, je nachdem ob der Dipol mit seinem positiven oder negativen Ende an die Molekel gebunden ist, unabhängig von der geometrischen Orientierung im Raume. Auf diesem Unterschied beruht ein Versuch von ROBERTS und CARBONI²¹ zur Trennung der induktiven Effekte von den Feldeffekten.

Modellbetrachtungen zeigen, daß in der *o*-Chlorbenzoesäure und in der *o*-Chlorphenylpropionsäure das negative Ende des C-Cl-Dipols dem sauren Proton zugewandt ist. Der Feldeffekt sollte hier also im Vergleich zu Benzoesäure bzw. Phenylpropionsäure die Azidität erniedrigen. Für die *o*-Chlorbenzoesäure liegt eine experimentelle Bestätigung dieser Umkehrung des Feldeffektes vor, indem bei Wechsel des Lösungsmittels $\log(K/K_0)$ mit abnehmender Dielektrizitätskonstante (wachsendem Feldeffekt) kleiner wird^{4, 24}. Wenn trotzdem *o*-Chlorbenzoesäure eine stärkere Säure als Benzoesäure ist (Tabelle 6), so liefert das eine sichere Bestätigung für die Wirksamkeit eines aziditätserhöhenden induktiven Effektes durch die Atomkette, der hier dem Feldeffekt entgegengerichtet ist und das Vorzeichen des Gesamteffektes bestimmt. Auch *o*-Chlorphenylpropionsäure ist noch etwas stärker als die entsprechende unsubstituierte Säure (Tabelle 6), wenn auch die *pK*-Differenz nur klein ist²¹. Offenbar ist mit wachsender Entfernung der funktionellen Gruppe der induktive Effekt relativ zum Feldeffekt stärker abgesunken. Die geringere Azidität der *o*-Chlorphenylpropionsäure im Vergleich zur *para*-Verbindung kann als experimenteller Hinweis auf das Fehlen eines azidifizierenden Feldeffektes im Falle der *ortho*-substituierten Säure gewertet werden. Leider unterscheiden sich die *pK*-Werte nicht sehr stark, so daß man daran zweifeln könnte, ob man diesen Daten viel Bedeutung beimessen soll. Doch gerade die Tatsache, daß der Substituenteneffekt von *o*-Cl (relativ zu *m*-Cl und *p*-Cl) in der Phenylpropionsäure viel schwächer ist als in der Benzoesäure, weist auf die Anwesenheit von zwei sich gegenseitig fast aufhebenden Effekten entgegengesetzten Vorzeichens hin.

²⁴ Siehe auch Ref. 27b, S. 82, Abb. III-2.

Tab. 6. *pK*-Werte von substituierten Benzoesäuren und Phenylpropionsäuren bei 25°

| Substituent | Benzoesäuren ²⁵ in Wasser | | Phenylpropionsäuren ²¹ in 50% Alkohol-Wasser | |
|------------------------|---|--------------|--|--------------|
| | <i>pK</i> | $-\Delta pK$ | <i>pK</i> | $-\Delta pK$ |
| H | 4,20 | 0,00 | 3,58 | 0,00 |
| <i>o</i> -Cl | 2,94 | + 1,26 | 3,51 | + 0,07 |
| <i>m</i> -Cl | 3,83 | + 0,37 | 3,44 | + 0,14 |
| <i>p</i> -Cl | 3,99 | + 0,21 | 3,47 | + 0,11 |

4. Thermodynamische Behandlung von Substituenteneffekten

Bisher ist hier die Frage nicht erörtert worden, ob freie Energieänderungen $\Delta\Delta F$ oder Enthalpieänderungen $\Delta\Delta H$ die besseren Meßgrößen zur Ermittlung der durch die Substituenteneinflüsse erzeugten Änderungen der potentiellen Energie $\Delta\Delta E$ sind. Die im Vorhergehenden zitierten Arbeiten behandeln die Substituenteneffekte ausschließlich anhand von freien Energien. Andererseits sind von manchen Autoren auch Enthalpiedaten für diese Zwecke herangezogen worden, und zwar dann mit gutem Erfolg, wenn es sich um Energiedifferenzen von mindestens 5 kcal handelt.²⁶

HAMMETT²⁷ hat eine theoretische Untersuchung dieses Problems mit Hilfe der Methoden der statistischen Mechanik durchgeführt und dabei gefunden, daß im Allgemeinfall weder $\Delta\Delta F$ noch $\Delta\Delta H$ das geeignete Maß für $\Delta\Delta E$ ist. Jede der beiden empirischen Größen enthält einen Beitrag aus den Änderungen der kinetischen Energie, die in den Reaktionspartnern in Form von Rotationen und Schwingungen vorhanden ist. Ein Sonderfall liegt jedoch vor, wenn $\Delta\Delta S = 0$ beträgt, d. h. wenn die Reaktion der substituierten Verbindung die gleiche Entropieänderung erzeugt wie die entsprechende Reaktion der unsubstituierten Verbindung. Auf Grund der HELMHOLTZ-GIBBSschen Gleichung ist $\Delta\Delta S = 0$ gleichbedeutend mit $\Delta\Delta F = \Delta\Delta H$. Ferner folgt aus den Ableitungen von HAMMETT, daß dann $\Delta\Delta F$ und $\Delta\Delta H$ frei von Beiträgen der kinetischen Energie sind und also beide die Änderungen der potentiellen Energie $\Delta\Delta E$ richtig wiedergeben. Diese Voraussetzungen sind annähernd erfüllt bei der Benzoylierung substituiertes Aniline (Tabelle 3).

Weiterhin hat HAMMETT²⁷ die folgende Möglichkeit diskutiert: Die Beiträge der kinetischen Energie für die entsprechenden substituierten und unsubstituierten Verbindungen heben sich zwar heraus, doch $\Delta\Delta S$ kann nicht verschwinden, weil die Temperaturabhängigkeit des Feldeffektes eine Entropieänderung bedingt. Die Veränderlichkeit des Feldeffektes mit der Temperatur ist eine Folge der Temperaturabhängigkeit der

²⁵ J. F. J. DIPPY, *Chem. Rev.* 25 (1939) 151.

²⁶ G. BRIEGLEB, *Z. Naturforsch.* 4a (1949) 171; *Z. Elektrochem.* 53 (1949) 350. *Aktuelle Probleme der physikalischen Chemie*, Erfurt 1952, S. 65.

²⁷ L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 96; *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1940.

Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. In diesem Fall gelten die Gleichungen:

$$\Delta\Delta F = A_X/D_e + B_X \quad (4)$$

$$\Delta\Delta S = (A_X/D_e) \cdot d \ln D_e/dT \quad (5)$$

$$\Delta\Delta H = (A_X/D_e) \cdot (1 + T \cdot d \ln D_e/dT) + B_X \quad (6)$$

$$\Delta\Delta F = \alpha \cdot \Delta\Delta S + B_X \quad (7)$$

$$\Delta\Delta H = \beta \cdot \Delta\Delta S + B_X \quad (8)$$

Danach müssen bei Wechsel des Substituenten X lineare Beziehungen zwischen $\Delta\Delta F$ und $\Delta\Delta S$ und auch zwischen $\Delta\Delta H$ und $\Delta\Delta S$ bestehen, sofern nur die inneren Substituenteneinflüsse B_X (= induktive und mesomere Effekte) entweder gegenüber den Feldeffekten A_X/D_e vernachlässigbar sind oder aber ihnen parallelgehen. Es gilt also $\Delta\Delta F = \Delta\Delta E$ und $\Delta\Delta H \neq \Delta\Delta E$.

Wenn man nun an einer Reaktionsserie einen linearen Zusammenhang gemäß (7) oder (8) experimentell findet, dann besteht wenigstens die Möglichkeit, daß der soeben diskutierte Spezialfall vorliegt und daß die $\Delta\Delta F$ -Werte – also die Gleichgewichts- oder Geschwindigkeitskonstanten – die Substituenteneffekte richtig wiedergeben. Eines der wichtigsten Beispiele hierzu liefern die Daten für die Ionisation substituiertes Benzoesäuren^{27,28}, auf die sich Gleichung (7) anwenden läßt. Bezeichnenderweise treten dabei die größeren Abweichungen von der Regressionslinie für die Substituenten auf, bei denen der Feldeffekt nicht dominiert, wie z. B. *p*-CH₃, *m*-CH₃, *p*-OH und *m*-OH.

Als weitere Konsequenz von Gleichung (5) erhält man nach HAMMETT:

$$\Delta\Delta S = \gamma \cdot \delta \ln (K/K_0)/\delta D \quad (9)$$

denn die Änderung des Substituenteneffektes mit der Dielektrizitätskonstante ist ebenso wie $\Delta\Delta S$ dem Feldeffekt proportional. Die Daten für die substituierten Benzoesäuren folgen auch Gleichung (9), und zwar ohne Ausnahme der *ortho*-Verbindungen²⁷. Dies sei hier im Zusammenhang mit der Diskussion des Feldeffektes und des induktiven Effektes im vorhergehenden Abschnitt erwähnt.

Lineare Enthalpie-Entropie-Beziehungen (Gleichung 8) können allerdings auch aus anderen Gründen existieren, die nicht auf den Feldeffekt zurückzuführen sind. EVANS und POLANYI²⁹ haben darauf hingewiesen, daß sogar in solchen Fällen $\Delta\Delta E$ durch $\Delta\Delta F$ besser angenähert wird als durch $\Delta\Delta H$.

Bei Reaktionen an *meta*- und *para*-substituierten aromatischen Verbindungen – soweit deren thermodynamische Größen überhaupt gemessen worden sind – hat man bisher mit ganz wenigen Ausnahmen entweder die Gültigkeit von $\Delta\Delta S = 0$ festgestellt²⁷ oder eine lineare Beziehung zwischen Enthalpie (bzw. freier Energie) und Entropie (Gleichungen 7 und 8) gefunden³⁰. Wenn es also überhaupt sinnvoll ist, eine gemessene thermodynamische Größe auf einen Substituenteneinfluß zurückzuführen, dann ist die Änderung der freien Energie sicher das bessere Maß für die Änderung der potentiellen Energie.

²⁸ G. BRIEGLEB und A. BIEBER, *Z. Elektrochem.* 55 (1951) 250.

²⁹ M. G. EVANS und M. POLANYI, *Trans. Faraday Soc.* 32 (1936) 1333.

³⁰ J. E. LEFFLER, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 1202.

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

Über die katalytische Hydrierung von Pyrazincarbonsäuren*

Die Herstellung von Piperazincarbonsäuren aus den entsprechenden Pyrazincarbonsäuren durch katalytische

* Eingegangen am 7. Juli 1959.

Hydrierung wurde bisher noch nicht beschrieben, obwohl sie eigentlich die nächstliegende Methode darstellt. Piperazin-2-carbonsäure wurde erstmals von BACH und

Mitarbeitern¹ durch Kondensation von NN'-Di-p-tosyl-äthylendiamin mit α,β -Dibrompropionsäureester und nachfolgende Detosylierung und Hydrolyse hergestellt. H. I. X. MAGER und W. BEHREND² versuchten Pyrazincarbonsäureester in alkoholischer Lösung zu hydrieren, erhielten dabei aber nur partiell hydrierte Produkte. Dies veranlaßt uns, über die Hydrierung von Pyrazincarbonsäuren und Pyrazincarbonsäureamiden zu berichten, welche glatt zu den entsprechenden Piperazinderivaten führt.

Die Pyrazin-2-carbonsäure sowie die drei Pyrazindicarbonsäuren wurden in wässriger Lösung als Kaliumsalze mit 10-prozentiger Palladiumkohle in der Schüttelente bei 50° und Atmosphärendruck hydriert. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

| Hydrierungsprodukt | Ausbeute | Smp. roh (Zersetzung) | Smp. rein (Zersetzung) |
|-----------------------------|----------|-----------------------|--------------------------------------|
| Piperazin-2-carbonsäure | 94 % | 271-3° | 275-6° Säure 262-3° Dichlorhydrat |
| Piperazin-2,3-dicarbonsäure | 83 % | 276° | 286-7° Säure 230-3° Dichlorhydrat |
| Piperazin-2,5-dicarbonsäure | 83 % | 290° | 305° Säure 278° Dichlorhydrat |
| Piperazin-2,6-dicarbonsäure | 96 % | 305-6° | 308° Säure 243-5° Dichlorhydrat |

¹ J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 6049.

² Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 77 (1959) 109.

Die Piperazin-2-carbonsäure wurde als Dichlorhydrat isoliert, die freie Säure wurde daraus durch Ionenaustausch an Amberlite IR 45 gewonnen. Sie schmolz nach Sublimation bei 275 bis 276°, in Übereinstimmung mit BACH, KUSHNER und WILLIAMS¹. Die Piperazindicarbonsäuren kristallisierten direkt aus wäßriger Lösung beim Ansäuern mit Salpetersäure auf pH 3,8; zur weiteren Reinigung wurden sie aus Wasser umkristallisiert.

Obwohl bei den Piperazindicarbonsäuren *cis-trans*-isomere Formen möglich sind, wurde bei allen drei Säuren nur eine Form beobachtet. Bei der Piperazin-2,3-dicarbonsäure gelang die optische Spaltung mit Campher-sulfonsäure, womit die *trans*-Konfiguration der isolierten Form bewiesen ist.

Das Amid der Piperazin-2-carbonsäure sowie das Diamid der Piperazin-2,3-dicarbonsäure wurde durch Hydrierung der entsprechenden Pyrazincarbonsäureamide in alkoholischer Lösung bei 50° in der Schüttelente erhalten. Als Katalysator wurde ebenfalls 10-prozentige Pd-Kohle verwendet.

Das Piperazin-2-carbonsäureamid schmolz roh bei 134 bis 136° und nach Umkristallisation aus Alkohol bei 143 bis 144°. Die Ausbeute betrug 83 %.

Das Piperazin-2,3-dicarbonsäureamid schmolz roh bei 198 bis 200° und nach zweimaliger Umkristallisation aus Äthanol bei 204 bis 208°. Die Ausbeute betrug 65 %.

E. FELDER, S. MAFFEI, S. PIETRA und D. PITRÈ
Institut für allgemeine Chemie der Universität Pavia
Forschungsabteilung der Bracco Industria Chimica, Mailand

Das Abdecken von Wasseroberflächen durch Kunststoffperlen*

In der Technik ist öfters die Aufgabe zu lösen, das Verdampfen von Flüssigkeiten von der Oberfläche in einen darüberliegenden Gasraum möglichst weitgehend zu vermindern. Insbesondere gilt dies für die Einschränkung der Verdunstungsverluste von leichtflüchtigen Substanzen, wie etwa Benzin, in Behältern. In der chemischen Industrie kann das Verdunsten von Lösungsmitteln, wozu hier auch das Wasser gehört, aus einer Lösung deren Konzentration, Viskosität oder andere Eigenschaften in einer Weise verändern, die den regelmäßigen Gang der Produktion stört. Während der heißen und trockenen Jahreszeit sind Verluste in Wasserbehältern durch Verdunsten unerwünscht. Auch in Bergwerken versucht man, die störende Luftfeuchtigkeit durch Bedecken von Wasseroberflächen herabzusetzen. In anderen Fällen kann die Verminderung des Feuchtigkeitsgehaltes eines Gases ebenso von Bedeutung sein. So hatten wir zu prüfen, wie auf einfache Weise bei der Notkühlanlage eines Kernenergiereaktors die Feuchtigkeit eines Zirkulationsgases möglichst weitgehend herabgesetzt werden kann.

Die einfachste und gebräuchlichste Maßnahme ist in solchen Fällen das Übersichten von Wasser mit einem Öl.

* Eingegangen am 17. Juli 1959.

An diesem Problem wurde schon vielfach gearbeitet¹. So zeigte sich, daß ein monomolekularer Ölfilm fast so wirksam wie eine makroskopische Schicht ist. Eine 100 Moleküllagen dicke Haut von Schmieröl verringert die Verdampfung von Wasser weniger als ein monomolekularer Film von Octadecylalkohol. Praktische Bedeutung haben allerdings nur dickere Schichten.

In manchen Fällen ist eine Ölschicht zur Verminderung des Verdunstens von Wasser ungeeignet. Etwa dann, wenn auch die geringste Verunreinigung des Wassers vermieden werden muß. Ebenso kann aber auch das Haften von Öl auf Apparateilen beim Herausziehen aus dem Wasser durch die Schutzschicht stören. Bei unserem Problem der Notkühlanlage für Reaktorstäbe traf dies zu.

Wir untersuchten deshalb die Möglichkeit einer zweckmäßigeren Bedeckung von Wasseroberflächen. Dazu schienen *Kunststoffperlen* das gegebene Mittel.

Es ist schon seit einiger Zeit bekannt, Verdampfungsverluste von Benzin durch Übersichten dieser Flüssigkeit mit solchen feinen hohlen Perlen, den «Micro-

¹ F. SEBBA und H. V. A. BRISCOE, J. Chem. Soc. 1940, 106, 128. E. HEYMANN und A. YOFFE, Trans. Faraday Soc. 38 (1942) 408. G. HEDESTRAND, J. Physic. Chem. 28 (1924) 1245. Vgl. auch J. J. BIKERMAN, Surface Chemistry for Industrial Research, New York 1948, S. 76, 137.

balloons», zu vermindern². Versuche mit diesem Produkt³ zeigten jedoch sofort, daß es sich für flüssige Kohlenwasserstoffe sehr gut eignet, für Wasser jedoch unbrauchbar ist. Diese mikroskopisch kleinen Hohlkugeln werden von Wasser rasch benetzt und durchdrungen; sie sinken dann unter.

Es mußten also andere Perlen aus Kunststoff gebraucht werden. Eine eingehende Literaturrecherche ergab keinerlei Hinweise auf Messungen mit solchen Mitteln. Zwar ist es in der Galvanotechnik bekannt, die Bäder mit Hohlkugeln, z. B. aus Glas, zu bedecken. Über den quantitativen Einfluß einer solchen Schicht auf den Verdunstungsvorgang ist jedoch auch hier nichts bekannt. Ebenso wurde, ohne Zahlenangaben, die Möglichkeit des Abdeckens von Wasserbehältern mit «geschäumtem Plastik-Rauch» erwähnt⁴.

Wir verwendeten für die Verminderung des Verdampfens von einer Wasseroberfläche zwei verschiedene Arten von Perlen. Einmal solche aus *Polyäthylen*, wie sie als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Kunststoffteilen dienen³. Es sind dies Kügelchen von etwa 3,5 mm mittlerem Durchmesser, einem spezifischen Gewicht von 0,92 und einem Schüttgewicht von 55,75 g/100 ml. Dann gebrauchten wir aber auch Körnchen aus *Styropor*, ein treibmittelhaltiges und dadurch schaumfähiges Polystyrol³. Dieses Produkt wurde auf dem Wasserbad bei etwa 95°C während knapp 5 min behandelt, wobei «Schaum»-Perlen mit mikroporöser Struktur und geschlossenen Poren von 1,6 bis 6 mm Durchmesser und einem Schüttgewicht von nur 4,3 g/100 ml entstanden.

Vorerst wurde untersucht, ob diese Perlen gegenüber der Wirkung von Wasser indifferent sind, ob also eine Aufnahme von Feuchtigkeit erfolgt. Dabei wurde in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur bzw. Firmenprospekten festgestellt, daß Polyäthylen praktisch kein Wasser aufnimmt, Styropor dagegen etwa 2%. Auch letzterer Wert ist also unbedeutend.

Dann wurde das Verdampfen von destilliertem Wasser aus Bechergläsern von 9 cm Höhe und 6,9 cm Durchmesser bzw. 11 cm Höhe und 6,4 cm Durchmesser ermittelt. Die Versuche wurden bei 22°C (Raumtemperatur), bei 40°C und bei 60°C durchgeführt. Bei den erhöhten Temperaturen befanden sich die Bechergläser in einem mit Kontaktthermometer regulierten Wasserbad. Periodisch wurde das Gewicht der Gläser mit Inhalt auf einer Analysenwaage festgestellt.

Von L. M. K. BOELTER, H. S. GORDON und J. R. GRIFFIN⁵ wurde eine Formel angegeben, nach der sich die von der Flächeneinheit einer unbedeckten Wasseroberfläche in der Zeiteinheit verdampfte Wassermenge berechnen läßt. Sie lautet

$$w = 0,00138 (pw - p)^{1,20}$$

wobei w = verdampftes Wasser in lb/sq. ft/h

² Vgl. z. B. C. F. GRIEF, *World Petroleum* 27 (1956) 56.

³ Den Firmen *Union Carbide Europe S.A.*, Genève (*Microballoons*), *Symalit AG*, Killwangen AG (*Polyäthylen*), und *Organchemie AG*, Zürich (Vertretung der *BASF*) (*Styropor*), danken wir bestens für die Überlassung von Mustern.

⁴ *Chem. Eng. News* 37 (1959) Nr. 16, S. 66.

⁵ L. M. K. BOELTER, H. S. GORDON und J. R. GRIFFIN, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 596.

pw = Partialdruck von Wasser in Luft, unmittelbar an der Oberfläche, in mm Hg

p = Partialdruck der Luftfeuchtigkeit, in großer Entfernung von der Wasseroberfläche, in mm Hg

pw beträgt bei 22°C 19,83 mm Hg
40°C 55,32 mm Hg
60°C 149,38 mm Hg

Bei unseren Messungen hatte die Luft des Raumes eine relative Feuchtigkeit von 40%. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben. Das gleiche Kurvenbild zeigt auch die nach der angegebenen Formel errechneten und in mg/cm²h ausgedrückten Werte. Die Übereinstimmung ist demnach gut.

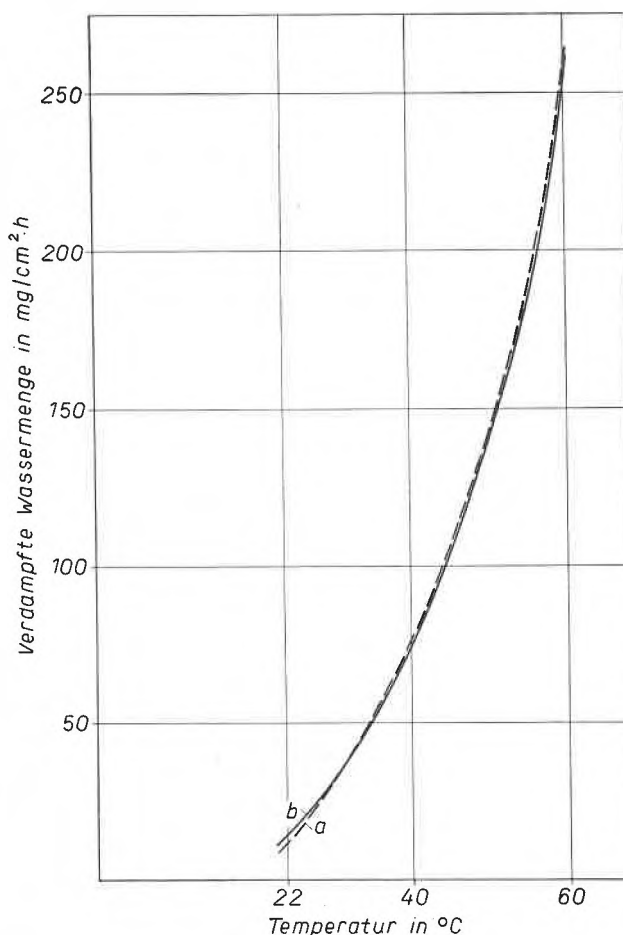


Abb. 1. Verdampfung von einer Wasseroberfläche ohne Schutzschicht. a berechnete, b gefundene Werte

Die *Oberflächenspannung* einer Flüssigkeit beeinflusst die Verdampfung bei Anwesenheit einer Schutzschicht von Kunststoffperlen insofern, als durch Kapillarwirkung die tatsächliche Flüssigkeitsoberfläche verändert wird. Wir untersuchten deshalb die Wirkung der Zusätze von 0,5 bzw. 1,0 Vol.-% eines handelsüblichen nichtionogenen Netzmittels zu destilliertem Wasser.

Die *Oberflächenspannung* dieser Flüssigkeit sank dadurch von 72,8 dyn/cm (20°C) auf 29,4 bzw. 29,2 dyn/cm ab. Bemerkenswert war jedoch die Feststellung, daß durch solche Zusätze die Verdampfung von Wasser in beiden Fällen um

32% vermindert wird. Diese Tatsache überrascht nicht, wenn man an die eingangs erwähnte Wirkung einer monomolekularen Ölschicht denkt. Grenzflächenaktive Stoffe werden naturgemäß an der Wasseroberfläche angereichert und verringern daher die Abgabe von Wasserdampf. Deshalb besteht auch kein quantitativer Unterschied bei Zusätzen von 0,5 bzw. 1,0 Vol.-%. Wasser von 60°C zeigte jedoch nach einiger Zeit ein Ausflocken des Netzmittels und damit wieder eine Zunahme der Wasserverdampfung.

In gleichen Bechergläsern wie den bei den Versuchen mit reinem Wasser verwendeten wurden die Flüssigkeitsoberflächen mit *Perlen aus Polyäthylen bzw. Styropor* bedeckt. Es wurden dabei jeweils drei verschiedene Schichthöhen eingehalten, und zwar 10, 20 und 30 mm. Die Versuchstemperaturen waren wieder 22°C, 40°C und 60°C. Die Versuchsdauer betrug 24 bis 96 Stunden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 2 graphisch wiedergegeben.

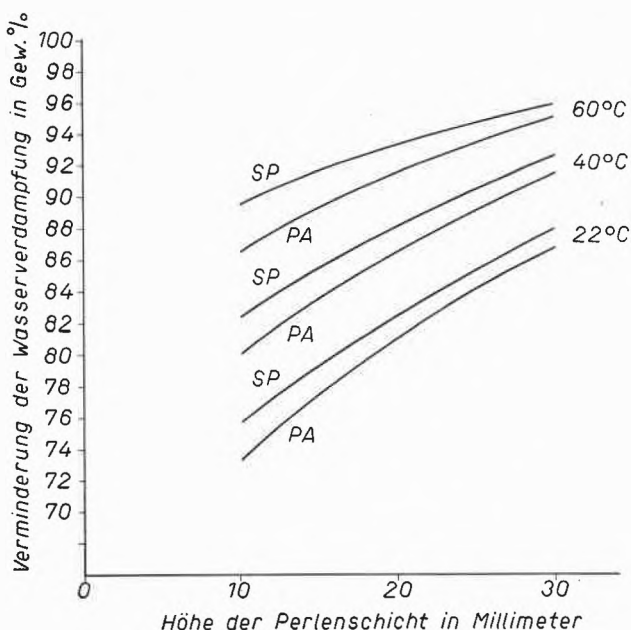


Abb. 2. Verminderung der Wasserverdampfung durch Schichten aus Kunststoffperlen. PA = Polyäthylen SP = Styropor

Die dort eingetragenen Werte zeigen, um wieviel Gewichtsprozent die Verdampfung gegenüber den Werten für reines Wasser ohne Schutzschicht vermindert wird. Die kleineren und wesentlich leichteren Styroporperlen sind dabei wirkungsvoller als diejenigen aus Polyäthylen.

Mit einer Perlenschicht aus Styropor von 30 mm wird das Verdampfen von Wasser bei 22°C um rund 88% auf etwa 12% verringert. Bei der gleichen Schichthöhe beläuft sich bei 60°C die Schutzwirkung mit Styroporperlen sogar auf fast 96%, so daß also die Verdampfung nur mehr etwa 4% des normalen Wertes beträgt, wie er aus Abb. 1 zu entnehmen ist. Durch eine Vergrößerung der Schichthöhe kann noch eine weitere Verbesserung erzielt werden.

Ein durchgeführter Versuch zeigte, daß ein Überzug von Polyäthylenperlen mit einer dünnen Schicht aus einem *Siliconfett* die Schutzwirkung um 3% verschlechtert.

Wir haben nun auch den umgekehrten Vorgang der Verminderung der Abgabe eines Dampfes von einer Flüssigkeitsoberfläche untersucht: die Verringerung der *Aufnahme eines Gases* durch eine mit Kunststoffperlen bedeckte Flüssigkeit.

Dazu wurde die Aufnahme von Luftsauerstoff durch eine Suspension von Mn(II)-hydroxyd entsprechend der Methode zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Wasser nach L.W. WINKLER⁶ gemessen. Der durch die Flüssigkeit absorbierte Sauerstoff oxydiert in Gegenwart von Alkali das Mn(II)-hydroxyd zu Mn(III)-hydroxyd. Dieser Vorgang wird jodometrisch verfolgt.

Wir haben dabei in einem 250 ml fassenden Becherglas bei 22°C gearbeitet und die Flüssigkeit mit einem Magnetrührer gut durchmischt. Die Titrationen wurden nach ¼, ½, 1, 2, 4 und 6 Stunden vorgenommen. Nach einem Blindversuch wurde vorerst ohne Oberflächenbedeckung gearbeitet und dann anschließend mit je einer Schicht von Styroporperlen von 10 und 30 mm.

Die Wirksamkeit einer derartigen Schutzschicht auch gegenüber der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit ist aus Abb. 3 ersichtlich.

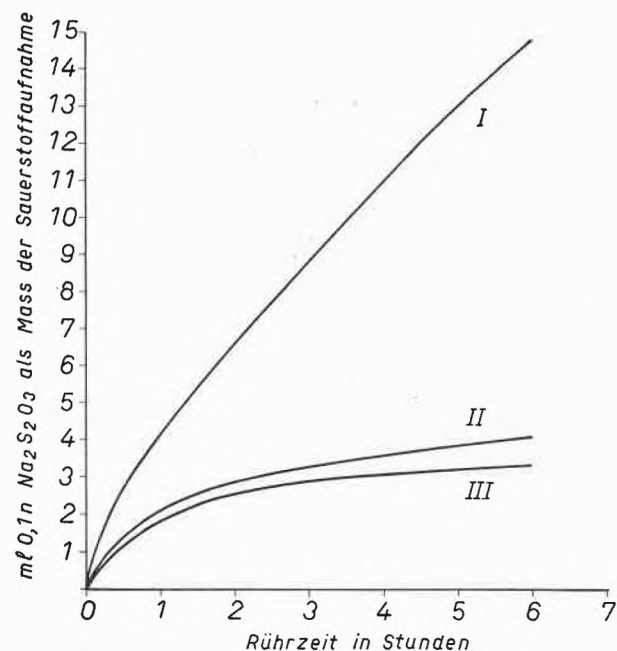


Abb. 3. Verringerung der Absorption von Sauerstoff in einer Flüssigkeit durch Kunststoffperlen, I Lösung ohne Schutzschicht, II mit 10 mm Styroporperlen, III mit 30 mm Styroporperlen. Der Verbrauch an 0,1-n Natriumthiosulfat ist ein Maß für die Aufnahme von Sauerstoff durch die Lösung

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß Schutzschichten aus Kunststoffperlen gut brauchbar sind, eine Flüssigkeit gegenüber einem Gasraum abzuschließen.

⁶ L.W. WINKLER, Z. anal. Chem. 53 (1914) 665.

L. PIATTI, A. KÜNG und S. GÜLLER

Laboratorien der Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

Chemie-Dissertationen 1958

Universität Basel

Anstalt für anorganische Chemie

- BRAUN HANS: *Über Äthylendiamin- und α -Aminosäure-ähnliche Komplexbildner aus der Thiazolreihe.*
 MENASSÉ RAPHAEL: *Über Dipyridyl- und Tripyridyl-ähnliche Komplexbildner der Thiazolreihe.*
 SEILER HANS: *1. Versuche zur Herstellung von Benzylsulfenamid. 2. Zur Papierchromatographie der Alkali- und Erdalkalisalze.*
 WALDNER GERHARD: *Versuche zur Synthese von Co(III)-Chelaten mit 4zähligen Ringsystemen.*

Organisch-chemische Anstalt

- ALBRECHT ROBERT: *Herstellung von 1-oxygenierten Cholesterinderivaten und deren physikalische und chemische Eigenschaften.*
 BRENNISEN PAUL: *Synthese und Fragmentierung von 4-Bromchinuclidin.*
 GRENACHER ROSE MARIE: *Umlagerung und Fragmentierung von 4-Tosyloxymethyl-chinuclidin.*
 HARTMANN ALBERT: *Aminoacyleinlagerung an Derivaten aliphatischer β -Hydroxysäuren.*
 JÄGER HERBERT: *Die Glykoside der Samen von Nerium Oleander L.*
 JUNGSMANN RICHARD: *1. Synthetische Versuche an 7-Keto-ätiansäure-Derivaten. 2. 8 α -ätiansäure-Derivate. 3. Reduktion von Ätiadien-(7,9)-on-(12)-säureestern.*
 KAISER ADO: *Elektrostatistische Effekte in der organischen Chemie.*
 OSTERMEYER FRANZ: *Die Fragmentierung von γ -Aminohalogeniden.*
 SCHIESS PETER: *Synthese und Reaktivität von Zyklodekapolymen.*
 SCHMID WALTER: *Die Glykoside der Wurzeln von Pachycarpus schinzianus (Schltr.) N. E. Br.*
 SCHRÖTER HERBERT: *Zur Konstitution des Bufotalinins.*
 THUDIUM FELIX: *Die Glykoside von Acokanthera Schimper (A. DC.) Benth. et Hook. und Untersuchung von Giriama-Pfeilgift.*
 VOLPP GERT: *Zur Konstitution des Ouabagenins.*

Institut für Farbenchemie

- BACK GERHARD: *Über den Färbemechanismus der neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffe auf Polyamid- und Proteinfasern.*
 BRIELMAIER HERMANN: *Über die Farbe und Konstitution der Formazane.*
 HAHN RASSO: *Zur Kenntnis der Thiopyryliumfarbstoffe.*
 KIRNER HANS DIETER: *Über 2,4-Diphenyl-tetrahydro-benzopyrylo-cyanine.*
 KRAUS WILHELM: *Beitrag zur Kenntnis der Formazane.*
 REMBOLD HEINZ: *Beitrag zur Kenntnis der Farbstoffe aus Thiodiphenylamin und Methylthiodiphenylamin.*

Pharmazeutische Anstalt

- HESS HANS: *Vergleichende Wertbestimmung bakterizider Mittel in gepufferten Lösungen.*
 LINDE HORST: *1. Vergleichende chemische Untersuchung des Paratoidensekretes und des Hautdrüsensekretes der Berberkröte Bufo mauritanicus Schlegel. 2. Konstitution des Resibufogenins.*

Physiologisch-chemisches Institut

- ROTHLIN MARTIN: *Untersuchungen über den Abbau auf biologischem Wege 14 C-signierter ungesättigter Fettsäuren.*
 THOMMEN HANS: *Versuche zur 14 C-Signierung künstlicher Antioxydantien im Hinblick auf deren Verhalten im Organismus.*

Universität Bern

Anorganisches Institut

- BRÖNNIMANN MATHIAS: *Über Hydroxysulfate und -selenate des Zinks.*

Organisches Institut

- RENOLD MAX M.: *Genauere Viskositätsmessungen an Gemischen niedermolekularer organischer Stoffe.*

Medizinisch-chemisches Institut

- BEUTL KURT: *Chemische und biologische Eigenschaften eines nach vereinfachtem Verfahren dargestellten 131 I-Albumins.*
 ERNÖTHER RUDOLF: *Über alkalische Harn-Phosphatase.*
 GOLDBLATT MARVIN H.: *The Effect of Raw and Refined Sugars on Growth Rate and Nitrogen Content in the Liver of Albino Rats.*
 KELLER HEINZ: *Zum «turnover» des Properdins beim Kaninchen.*
 VON WARTBURG JEAN PIERRE: *Studien über die Oxydation von 14 C-Äthanol an der Ratte.*

Pharmazeutisches Institut

- DICKENMANN HANS-ULRICH: *Über Versuche zur Synthese von Hydroxy-1,4-Naphtochinoncarbonsäure.*
 ECKERT VICTOR: *Die Abgabe von Arzneistoffen aus fettartigen Suppositorien-Grundmassen.*
 LEUENBERGER CHRISTOPH: *Analytische Untersuchung über Polyäthylenglykole und verwandte Hilfsstoffe für Pharmakopözwecke.*
 WITSCHI THEOPHIL: *Aufteilung von organischen Basen im pharmazeutisch-chemischen Analysengang mit Hilfe von Ionenaustauschern.*

Pharmakologisches Institut

- TANNER EDUARD: *Die Differenzierung der Metallwirkung bei der metallkatalysierten Oxydation verschiedenartiger Typen autoxydabler Verbindungen und die Spezifität von Hemmwirkungen.*

Institut für Hygiene und Bakteriologie

- FISCHER JOHANNA: *Zur Beeinflussung der Serumbakterizidie, ein Beitrag zur Frage der unspezifischen Resistenz.*

Labor für Lebensmittelchemie

- MOSIMANN WERNER: *Beiträge zur Kenntnis nichtflüssiger Kaffee-Extraktivstoffe.*

Université de Fribourg

Institut de chimie

- VON BURG RUDOLF: *Über die Kinetik der Reaktion zwischen Trinitroanisol und N,N-Dimethylanilin-Derivaten.*
 ROBL PETER: *Versuche zur Synthese von Dibenz-Fluorenacenen.*
 RODY JEAN-SÉBASTIEN: *Contribution à l'étude de synthèses dans la série des indéno-fluorènes.*

Institut de chimie physiologique

- FASEL JACQUES: *Sur la teneur en hexoses et en hexosamine de la phosphatase alcaline tirée de la muqueuse intestinale du veau.*
 STOECKLI CHARLES: *Über die Reindarstellung der alkalischen Phosphomonoesterase aus Kälberdünndärmen.*

Université de Genève

Laboratoires de chimie minérale

- GOLDSCHMIDT BERND: *Sur quelques solutions solides de terres rares dans les oxydes et sulfures de strontium.*
 HAERDI WERNER: *Contribution à l'étude de la nioxime et son application au microdosage du nickel.*
 KAPETANIDIS ILIAS: *Etude analytique de la diaminyglyoxime.*
 VOGEL JACQUES: *Dosage de la tyrosine, du tryptophane et de la phénylalanine par nitration et réduction polarographique.*

Laboratoires de chimie physique

- CHALANDON PIERRE-LOUIS: *Etude du spectre d'absorption infrarouge de composés d'addition de cétones et d'acides de Lewis. - Moment de dipôle de di-N-propylcétone-BF₃.*

Laboratoire de chimie et d'électrochimie techniques

- DAESTER HEINRICH: *Les effluents urbains. - Contribution à l'étude du traitement des boues.*
 GRANDJEAN PHILIPPE: *Recherches sur la formation du chlorure d'hydrogène à partir de chlore dilué.*

Université de Lausanne

Laboratoire de chimie minérale et analytique

- BENGUEREL FRANÇOIS: *Sur l'équilibre liquide-vapeur de systèmes ternaires nitrate-acide nitrique-eau à 25°.*
 DAGON ROLAND: *1. Contribution à l'étude du système quaternaire Ca⁺⁺-NH₄⁺-H⁺-PO₄⁻⁻⁻-H₂O. 2. La polytherme des solutions saturées de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique et de phosphate double de calcium et d'ammonium entre 0° et 50°.*
 FASSA FARIVAR: *Contribution à l'étude du système quaternaire Ca⁺⁺-Mg⁺⁺-H⁺-NO₃⁻-H₂O. 1. La polytherme de saturation du système ternaire Ca⁺⁺-Mg⁺⁺-NO₃⁻-H₂O entre 0° et 30°. 2. L'isotherme de saturation du système quaternaire Ca⁺⁺-Mg⁺⁺-H⁺-NO₃⁻-H₂O à 0°.*
 VESCOVI ERMANO: *1. Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique. 2. Etude sur le fractionnement des terres cériques par cristallisation des sels Na[R-édta].*

Laboratoire de chimie organique

- MAGNENAT JEAN-PAUL: *Synthèse de composés macrocycliques à partir des dianiles des polyméthylènedioxy-2,2'-dibenzaldéhydes.*

Universität Zürich

Chemisches Institut

- BAUMANN CONRAD G.: *Über Schachtelhalm-Alkaloide.*
 BAUR RUDOLF: *1. Metallkomplexe mit cis- und trans-1,2-Diaminocyclohexan. 2. Clathrate vom Typus Tetracyanoamin-benzol.*
 BURGHERR HEINZ-PETER: *Darstellung von konjugierten Di- und Triensystemen in der Dicyclohexyläthan-Reihe.*
 FAHRNI PETER: *Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Claisenumlagerung. Isotopieeffekte bei den Kohlenstoffisotopen ¹³C und ¹⁴C.*

KOLB THEODOR: *Über wasserfreie Schwermetallperchlorate und Fluorborate.*

LEUTENEGGER OTHMAR: *Neuere Arbeiten über die Codehydrasen.*
 LOESER EVA-MARIA: *Pteridine in Arthropoden und niederen Wirbeltieren.*

MARTI MARKUS: *Über Modellsubstanzen der Codehydrasen und verwandte Verbindungen.*

MEYER HANS ULRICH: *Indolalkaloide aus Calebassencurare und aus südamerikanischen Strychnosarten.*

RAMASWAMY S.: *Simple Aliphatic Compounds with Several Double and Triple Bonds.*

ROSATZIN HORST: *Darstellung und Eigenschaften von Mono- und Dibenzoderivaten sieben- und achtgliedriger Heterocyclen.*

VON ZIEGLER HANS HEINRICH: *Neue Ansichten über sterische Hinderungen, im speziellen bei Polyenen.*

Physikalisch-chemisches Institut

HOSTETTLER HANS ULRICH: *Verwendung von Hilfsgasen im Trennrohr. Anreicherung der Schwefel- und Bromisotope. Versuche zu einer Gas-Chromatographie.*

SCHUMACHER HUGO: *Reaktionen mit ¹⁵N-Distickstoffoxyden.*

VECCHI MAX: *Reaktionen mit ¹⁵N.*

Physiologisch-chemisches Institut

BETTEX-GALLAND MICHELINE: *Fixation du CO₂ par les tissus animaux et influence de la biotine sur cette fixation.*

GMÜNDER-KALETTE URSULA: *Enzymchromatographie an DEAE-Cellulose.*

JENNY EDUARD: *1-Phosphofructaldolase-Testes.*

Eidgenössische Technische Hochschule

Abteilung für Chemie

BETSCHART MARCEL: *Beitrag zur Kenntnis des Ionenaustauschs in Säulen.*

BRUDERER HANS: *Untersuchungen in der Santoninreihe.*

BÜHLER ROLF: *Bau und Analyse eines Mikrowellenspektrographen für K-Band-Frequenzen.*

CAINELLI GIANFRANCO: *Über die Konstitution des Äscigenins und der Sojasapogenole A, B, C und D.*

CONRAD THOMAS FRANZ: *Beitrag zur Kenntnis der N-Vinyl-lactame.*

FLACHS WERNER: *Über die Verwendung von siedenden Lösungsmitteln zur Temperaturregelung bei der Reaktion von gasförmigem Schwefeltrioxyd mit Naphthalin.*

FÜGER KARL: *Synthese und katalytische Reduktion von Glykolsäure und Glykolsäureestern.*

FURTER HEINZ: *Synthese von (-)-Muscarin aus 2-Desoxy-D-ribose, Synthese von Muscarin-ähnlichen Verbindungen und ein neuer Konfigurationsbeweis für Chitarsäure.*

GREUTER FRITZ: *Synthese von (18-21)-Cyclo-20-Keto-5α-Pregnan.*

GUT GÜNTHER: *Über die Oxydation von Ölsäure mit Salpetersäure.*

HÄUPTLI HANS: *Über die Emulsionspolymerisation von Äthylen bei niedrigen Drucken.*

HERZOG ERNST: *Synthetische Versuche in der Dicyclopentadien-dion-Reihe.*

HITZ ARTHUR: *Mononukleare und verolte Hydroxokomplexe.*

HOICNÉ JÜRIG: *Beiträge zur Hochfrequenztitration und zur Bestimmung von Dipolmomenten in polaren Lösungsmitteln.*

HUNN FRED: *Über die Pyrolyse von Harnstoff in Gegenwart von Ammoniak.*

KALEN JÜRIG: *Über die thermische Umlagerung von Azulen in Naphthalin.*

KUGLER FRITZ: *Über welkaktive Inhaltsstoffe von Endothia Parasitica (Murr.) And. und Fusarium Solani (Mart.) v. Martii.*

LÜDER JEAN: *Contribution à la technique de la spectranalyse à l'arc électrique.*

LYSSY GEORGES: *Über den Bau eines isothermen Schmelzkalorimeters zur Bestimmung von Reaktionsenthalpien in flüssiger Phase.*

MANUKIAN BADRIG: *Granaticin, ein neuer Actinomyceten-Farbstoff.*

RE LUCIANO: *Synthetische Verbindungen mit dem Skelett des Artemisiaketons.*

STUDER WERNER: *1. Photochemische Versuche in der α -Amyrin-Reihe. 2. Umlagerungsreaktionen in den Ringen C/D von Hecogenin.*

THALMANN PIERRE: *Beitrag zur Kenntnis des 2-Phenyl-naphthalins und seiner Derivate.*

VOGT ERICH: *Über den Einfluß von Schwermetalloxyden auf die katalytischen Eigenschaften von Mangandioxyd.*

WALDMEIER KURT: *Über neue Polyamide aus Piperazinderivaten.*

WARTMANN JÖRG: *Organische Derivate des Silikagels.*

WETTSTEIN EMMERICH: *Über die relative Geschwindigkeit der Oxydation sekundärer alicyclischer Alkohole mit Chromsäure.*

WICKI WALTER: *1. Überführung von Elemol in Eudesman. 2. Abbaueversuche im Ring E des Conessins.*

VON WIETERSHEIM EUGEN: *Über die Reaktion von Styroloxyd mit hydroxylhaltigen Verbindungen.*

YÜCELEN YÜKSEL: *Über das Verhalten photographischer Schichten bei Einwirkung von Wasserstoffperoxyd-Dämpfen.*

Abteilung für Maschineningenieurwesen

EL-DARWISH AHMED SANY: *Aperiodische Vergleichsmessung der Wärmeeindringzahl von Metallen.*

FRANK ANDREAS: *Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampfphase und Flüssigkeit bei N_2 - O_2 -Gemischen.*

HARTMANN WALTER LORENZ: *Über die Silikose in der schweizerischen keramischen Industrie.*

HILDESHEIMER HERBERT: *Die Wechselfestigkeit einiger Stähle bei tiefen Temperaturen.*

KNAPP BOETTICHER CARLOS: *Geschwindigkeits- und Mengemessungen strömender Flüssigkeiten mittels Ultraschall.*

LÖW HANS-PETER: *Stoffaustausch zwischen Rieselfilm und gegenströmendem Dampf bei Zweistoffgemischen.*

Abteilung für Elektrotechnik

GUHL HEINRICH: *Untersuchung der angeregten Zustände von ^{55}Mn und ^{55}Fe und Beschreibung einer Koinzidenzmeßapparatur.*

RAMER PAUL: *Experimentelle und theoretische Untersuchung der Dispersion der Leitfähigkeit von Germanium-Einkristallen, bei Zentimeterwellen, verursacht durch Plasmaschwingungen.*

Abteilung für Pharmazie

ANDEREGG GRETI: *Untersuchungen über die Beziehung zwischen Organgröße und Wirkstoffgehalt bei Folium Stramonii, Semen Lini und Fructus Juniperi.*

BEUTTNER WERNER: *Untersuchungen über den Einfluß der Betriebsfaktoren eines kleindimensionierten Zerstäubungstrockners auf das Trockengut.*

SCHUMACHER HERBERT: *Die Reinheitsprüfung offizineller Alkaloide mit Hilfe der Papierchromatographie.*

Abteilung für Landwirtschaft

STUTZ ERHARD: *Dehydratisierung und Dekarboxylierung von Uronsäuren.*

Abteilung für Mathematik und Physik

MÜLLER KARL ALEXANDER: *Paramagnetische Resonanz von Fe^{3+} in SrTiO_3 -Einkristallen.*

STEINEMANN SAMUEL: *Experimentelle Untersuchungen zur Plastizität von Eis.*

Abteilung für Naturwissenschaften

ACKLIN WERNER: *Stereospezifische mikrobiologische Reduktionen von alicyclischen Ketonen.*

BILLETER ERNST: *Schwingungsspektren von Cyclanen.*

BROWN WILLIAM LIDDLE: *X-Ray Studies in the Plagioclases.*

GERSON FABIAN: *Physikalisch-chemische Eigenschaften und Elektronenstruktur von Acryl-Azo-Azulenen.*

KERN RUDOLF: *Die magnetischen Eigenschaften der $A^{III}B^V$ -Verbindungen.*

MEIER JAKOB: *Zur Synthese polycyclischer Terpene durch säurekatalytische Cyclisation von Polyenen.*

Chronique Chronik Cronaca

Universität Freiburg. Der große Rat des Kantons Freiburg genehmigte die Wahl von Mgr. XAVIER VON HORNSTEIN, Professor für praktische Theologie, zum Rektor der Universität Freiburg für die Jahre 1960 bis 1962.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat wählte Professor JOSEPH-MARIE JAUCH zum ordentlichen Professor für theoretische Physik an der Universität Genf. Professor JAUCH tritt an Stelle des in Australien tödlich verunglückten Professors MAX SCHAFFROTH.

Eidgenössische Technische Hochschule. Zum Rektor der Eidgenössischen Technischen Hochschule für die Amtsperiode vom 1. Oktober 1959 bis 30. September 1961 wurde der bisherige Rektor, Professor Dr. ALBERT FREY-WYSSLING, wiedergewählt.

Der Bundesrat wählte MAX BERCHTOLD (Philadelphia, USA) als ordentlichen Professor für Thermodynamik und Verbrennungsmotoren und Dr. MARKUS FIERZ, zurzeit Professor an der Universität Basel, als ordentlichen Professor für theoretische Physik.

Übernahme der Reaktor AG durch die ETH. In Würenlingen beschloß die ordentliche Generalversammlung der Reaktor AG unter dem Vorsitz ihres Präsidenten, Dr. WALTER BOVERI, die mit der ETH vereinbarten Grundsätze zu genehmigen, wonach die Anlagen der Reaktor AG an eine der ETH angeschlossene Anstalt übergehen.

Reaktor-Baubeteiligung. Der Bundesrat beantragte in einer Botschaft die Beteiligung der Schweiz am Bau und an der Bewirtschaftung eines Reaktors in Dragon (England). Es handelt sich um einen «Brut»-Reaktor, bei dem im Laufe des Kernspaltungsprozesses neue Brennstoffe erzeugt werden. Das Interesse unseres Landes liegt in der Möglichkeit, die unsern Fachleuten eröffnet wird, bei der Verwendung von Dampf- und Gasturbinen, Apparaten und Meßgeräten Erfahrungen zu sammeln. Das Arbeitsprogramm erstreckt sich über fünf Jahre. Für 1960 wird zu diesem Zwecke ein Betrag von 1,117 Millionen Franken in das Budget eingesetzt. Insgesamt wird der Bund 2,75 Millionen Franken zu bezahlen haben. Später dürfte aus den Patent- und Lizenzrechten des Reaktors ein gewisser Betrag wieder erhältlich sein. Eine ständerätliche Kommission stimmte dem Antrag des Bundesrates bereits zu.

† **Professor W. Treadwell.** In Zollikon starb am 25. Juli in seinem 75. Lebensjahr Prof. Dr. WILLIAM D. TREADWELL. Der Verstorbene wirkte seit dem Sommersemester 1919 bis zu seinem Rücktritt auf Ende des Wintersemesters 1954 als Ordinarius für analytische und anorganische Chemie an der ETH. Im Jahre 1945 erhielt er für die «Förderung der analytischen, organischen und technischen Chemie durch Anwendung physikalisch-chemischer Methoden» den Ehrendoktor der Universität Bern.

Informations Informations Notizie

Die 135. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft findet vom 11. bis 13. September in Lausanne statt. Sekretariat: M. A. GIRARDET, Professeur à l'Ecole de Pharmacie, 3, place du Château, Lausanne.

Sommertagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft wird im Rahmen der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft am 12. September in Lausanne eine wissenschaftliche Sommertagung durchführen.

Internationales Symposium über Alterung von Kunststoffen und 8. Deutsche Kunststofftagung. Diese beiden Veranstaltungen finden im Rahmen der Ausstellung «Kunststoffe 59» am 19. und am 20./21. Oktober in Düsseldorf statt. Auskunft er-

teilt die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie, Karlstraße 21, Frankfurt am Main.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Burns Robert Martin Dr., Pelikanstraße 37, Zürich 1
Graf Gregor, dipl. Chem., Föhrenstraße 15, Zürich 11/50
Philips AG, Edenstraße 20, Zürich 3
Wyß Franz X., dipl. Chem., Grimselstraße 8, Zürich 48
Zigerlig Benno, stud. chem., Zürcherstraße 224, St. Gallen 14

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

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Juni 1959, verglichen mit Juni 1958, sowie kumulativ für Januar bis Juni 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

| Warengruppen | Juni 1959 | Juni 1958 | Erstes Halbjahr | |
|---|-----------------------------|-----------|-----------------|---------|
| | | | 1959 | 1958 |
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 54 966 | 44 857 | 331 909 | 293 125 |
| b) Chemikalien* | 21 379 | 15 842 | 112 558 | 95 306 |
| c) Farbwaren | 33 019 | 22 837 | 165 163 | 130 501 |
| d) Fette, Öle usw.** | 3 175 | 2 873 | 17 805 | 15 562 |
| Total | 112 539 | 86 409 | 627 435 | 534 494 |

* ohne Zollpositionen 1065 b und 1084 a/b

** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128 a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Juni 1959, verglichen mit Juni 1958, sowie kumulativ für Januar bis Juni 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

| Kategorien | Juni 1959 | Juni 1958 | Erstes Halbjahr | |
|--|-----------------------------|-----------|-----------------|-----------|
| | | | 1959 | 1958 |
| | Exportwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Maschinen | 144 174 | 130 877 | 782 688 | 751 496 |
| Fahrzeuge | 5 030 | 7 100 | 32 129 | 46 675 |
| b) Uhren | 93 887 | 90 143 | 473 737 | 514 667 |
| Instrumente und Apparate | 46 538 | 44 485 | 256 034 | 254 490 |
| c) Chemische Erzeugnisse | 112 539 | 86 409 | 627 435 | 534 494 |
| d) Textilien | 74 664 | 63 685 | 475 986 | 469 066 |
| e) Erzeugnisse diverser Industrien | 117 788 | 103 886 | 693 702 | 599 163 |
| Total | 594 620 | 526 585 | 3 341 711 | 3 170 051 |

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat Juni 1959, verglichen mit Juni 1958, sowie kumulativ für Januar bis Juni 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

| Warengruppen | Juni 1959 | Juni 1958 | Erstes Halbjahr | |
|---|-----------------------------|-----------|-----------------|---------|
| | | | 1959 | 1958 |
| | Importwerte in 1000 Franken | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 12 605 | 9 771 | 72 474 | 61 548 |
| b) Chemikalien* | 38 644 | 30 635 | 205 319 | 172 579 |
| c) Farbwaren | 7 105 | 3 676 | 30 556 | 24 558 |
| d) Fette, Öle usw.** | 7 446 | 6 930 | 40 014 | 37 480 |
| Total | 65 800 | 51 012 | 348 363 | 296 165 |

* ohne Zollpositionen 1065 b und 1084 a/b

** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128 a

Japan: Das japanische Parlament hat am 13. April 1959 den Entwurf zu einem neuen Markenrecht verabschiedet und als Gesetz Nr. 157/1959 veröffentlichen lassen. Das Gesetz, das verschiedene markenrechtliche Neuerungen bringt, wird am 1. April 1960 in Kraft treten.

Am 6. September 1959 wird das am 6. April erlassene «Export Goods Design Law» in Kraft treten. Nach diesem Gesetz werden die Muster- und Modellrechte für Exportwaren, die das Ministerium für Internationalen Handel und Industrie in einer Verordnung bezeichnen wird, periodisch auf allfällige Verletzungen hin überprüft.

Gemäß Beschluß der japanischen Regierung vom 7. Mai 1959 wird den privaten ausländisch-japanischen Lizenzverträgen die Genehmigung inskünftig nur mehr dann erteilt, wenn die Vertragsdauer fünf Jahre nicht überschreitet. In besonders gelagerten Fällen können aber auch Verträge mit einer längeren Gültigkeitsdauer genehmigt werden.

Vereinigte Arabische Republik (VAR): Am 1. Juli 1959 ist das Gesetz Nr. 115 vom 11. August 1958 betreffend die Anwendung der arabischen Sprache in der Korrespondenz sowie bei Warenbezeichnungen in den beiden Provinzen der VAR in Kraft getreten. Nach diesem Gesetz können

ausländische Firmen mit ihren Geschäftspartnern in der VAR im privaten Verkehr nach wie vor in irgendeiner ausländischen Sprache korrespondieren. Dagegen ist die arabische Sprache für jede Art Dokumente vorgeschrieben, die als Unterlagen gegenüber den Behörden dienen. Die bei der Etikettierung von Waren erforderlichen Angaben sind in der Verfügung Nr. 205/1959 näher umschrieben (vgl. SHAB Nr. 90 vom 21. April 1959). Hinsichtlich der Verwendung der arabischen Schrift bei der Eintragung von Handelsmarken ist festzuhalten, daß nur Ägypten dem Madrider Abkommen über die internationale

Registrierung von Fabrik- oder Handelsmarken beigetreten ist, Syrien dagegen nicht. Aus diesem Grunde regelt sich das Markenrecht in den beiden Provinzen verschieden. In Ägypten ist es weiterhin möglich, Marken in die internationalen oder nationalen Register eintragen zu lassen, während in Syrien nur nationale Marken registriert werden können. Über die praktischen Auswirkungen der Gesetzesvorschrift kann mangels präjudizieller Entscheide bis heute noch nichts gesagt werden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Taschenbuch für die Wachsindustrie. Herausgegeben von C. LÜDECKE, unter Mitarbeit von L. IVANOVSKY. 4., neubearbeitete Auflage. 718 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1958. Gebunden DM 48.-. – Das Taschenbuch ist für einen breiteren Leserkreis uneinheitlicher Vorbildung bestimmt und vermittelt eine allgemeine Kenntnis der Wachse, ihrer Beurteilung, Prüfung und Anwendungsmöglichkeit. Dem gesteckten Ziel entsprechend, steht nicht die wissenschaftliche Definition der Wachse, die dem Chemiker geläufig ist, im Mittelpunkt der Stoffbehandlung, sondern die neue Lehre der Wachsdefinition als warenkundlicher Gattungsbegriff: «Wachs ist eine technologische Sammelbezeichnung für eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe, welche in der Regel die folgenden Eigenschaften haben: Bei 20°C knetbar fest bis brüchig-hart, grob- bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig, über 40°C schmelzend und nicht fadenziehend, stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit, unter leichtem Druck polierbar.» Die im Buchteil I neben den Unterkapiteln Einleitung, Genesis und Geschichtliches erörterte technologische Definition leitet über zur Behandlung der nach Herkunft, Art, chemischer Konstitution und besonderem Gepräge kollektiv klassifizierten Gruppen der natürlichen Wachse (II), der mineralischen Wachse (III) sowie der chemisch veränderten und synthetischen Wachse (IV). Die weiteren Kapitel befassen sich mit: Handelsorten, Eigenschaften und Beurteilung der Wachse (V), Hilfsstoffe für die Wachsindustrie (VI), Verwendung der Wachse (VII), Untersuchung von Wachsen und Wachsprodukten (VIII). Im letzten Teil (IX) werden Tabellen, Tafeln, Verzeichnisse und eine Literaturübersicht aufgeführt. Das vorliegende Werk erfüllt seinen Zweck als Ratgeber und Helfer für den in der wachsverarbeitenden Industrie tätigen Praktiker in bester Weise. Darüber hinaus kann es auch dem Chemiker, insbesondere dem Nichtspezialisten der Fett- und Wachschemie, als Nachschlagewerk empfohlen werden. P. Koller

Tropfkörper und Belebungsbecken. Band 5 der Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie. Herausgegeben von Prof. Dr. H. LIEBMANN. 259 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1958. Gebunden DM 45.-. – Das vorliegende Buch enthält die Ergebnisse neuerer Untersuchungen aus dem Gebiete der biologischen Abwasserreinigung. Die beiden hauptsächlichsten biologischen Reinigungssysteme, das Tropfkörper- und das Belebtschlammverfahren, haben in der Praxis schon seit langem Eingang gefunden. Da aber die Bau- und Betriebskosten für solche Anlagen immer noch hoch sind, rechtfertigt sich das Bestreben nach Verbesserung der Verfahren. Neben den Aufsätzen über die biologischen Grundlagen und über grundsätzliche Fragen dieser Reinigungsverfahren wird von speziellen Untersuchungen berichtet, die einerseits die Prüfung neuartiger Anlagen bzw. neuer Anlagenteile, andererseits die Reinigung

besonders zusammengesetzter Abwässer zum Ziele hatten. Das mit Tabellen, Diagrammen und Bildern reichlich versehene Buch gibt einen guten Überblick über die neueste Entwicklung bei den Verfahren zur biologischen Abwasserreinigung. F. Zehender

Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie. Von H. LIEBMANN. Band II, Lieferung 1. XI + 160 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1958. Broschiert DM 20.-. – Nachdem Band I des vorliegenden Handbuches der Methodik der Gewässeruntersuchungen gewidmet war, enthält nun Band II eine Darstellung der Gewässerbiologie. Die beiden ersten Kapitel «Selbstreinigung» und «Biologie des Vorfluters», die sich in Lieferung 1 vorfinden, haben für den Hydrobiologen eine besondere Bedeutung. Sie zeigen nämlich, mit welchen Folgen bei der Einleitung von Abwässern in einen Fluß oder See gerechnet werden muß und unter welchen Bedingungen in einem gegebenen Fall die Entnahme von Trink- und Brauchwasser noch nicht beeinträchtigt wird. Bei der Erstellung von Kläranlagen sind diese Gesetzmäßigkeiten zu berücksichtigen. F. Zehender

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl). 4. Auflage. Allgemeine Laboratoriumspraxis, II. Teil. Herausgegeben von E. MÜLLER. XLV + 1017 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1959. Gebunden DM 196.-, Subskriptionspreis DM 176.40.
- Aromatic Substitution.* Nitration und Halogenation. Von P. B. D. DE LA MARE und J. H. RIDD. VII + 252 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 50 s.
- Lehrbuch der organischen Chemie.* 17., neubearbeitete Auflage. Von W. LANGENBECK. XVI + 564 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden/Leipzig 1959. Gebunden DM 16.-.
- Fundamentals of Physical Chemistry.* Von H. D. CROCKFORD und S. B. KNIGHT. XVI + 463 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1959. Gebunden \$ 6.95.
- Lehrbuch der organischen Chemie.* 2. Auflage. Von F. KLAGES. Band I: Systematische organische Chemie, Zweite Hälfte. XV + 1081 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1959. Gebunden DM 66.-.
- Chemical Engineering Calculations.* Mass and Energy Balances. Von E. J. HENLEY und H. BIEBER. XI + 441 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1959. Gebunden 70 s.
- Principles and Practice of Gas Chromatography.* Von R. L. PECSOK. XII + 226 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden \$ 6.75.
- Fortschritte der Verfahrenstechnik 1956/57*, Band 3. Von H. MIESSNER und U. GRIGULL. XX + 977 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Gebunden DM 66.-.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

I. Vitamine, Hormone und verwandte Stoffe (ohne Steroide)

Dr. Fulvio Bracco, Mailand:

333732 (55). S-Acyl-pantetheine. Umsetzung von Mischanhydriden der Pantothenensäure mit S-Acyl-mercaptoäthylammoniumsalzen in Gegenwart von Basen.

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

333919 und **334140** (P 53). *p*-(Pteroyl-6-methylamino)-benzoesäuren und -derivate (z. B. Folsäure). Reduktion der entsprechenden Methyleniminoverbindungen mit Thiolen bzw. Umsetzung von Pteridinaldehyden mit *p*-Amino-benzoesäuren und ihren Derivaten in Gegenwart von Thiolen.

335394 und **335654** (P 54). 1-Monocarbonsäureester von 2-Methyl-3-phytyl-1,4-naphthohydrochinon; Vitamin-K₁-Wirkung. Einwirkung von Phytol auf die 3-unsubstituierte Verbindung.

Takeda Pharmaceutical Industries Ltd., Osaka (Japan):

334133 (P 52). S-Acyl- und S,O-Diacyl-derivate der Thiolform von Vitamin B₁.

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

334142 (P 54). Pyridoxalphosphat. Man behandelt eine wässrige Lösung, welche ein Alkalisalz des Pyridoxaminphosphats und Brenztraubensäure enthält, mit einem löslichen Kupfer-, Eisen-, Nickel- oder Kobaltsalz und isoliert das Pyridoxalphosphat mit einem Kationenaustauscher.

334465 (P 54). α -Tocopherol. Kondensation von Phitylchlorid mit Trimethylhydrochinon in Gegenwart von Bortrifluorid-ätherat.

335393 (54). Vitamin A₂. Man kondensiert 4-(2',6',6'-Trimethyl-1',3'-cyclohexadienyl)-2-methyl-buten-(2)-al-(1) mit 1-Oxy-3-methyl-penten-(2)-in-(4) über eine metallorganische Verbindung, hydriert das gebildete 1,6-Dioxy-3,7-dimethyl-9-trimethylhexadienyl-nona-dien-(2,7)-in-(4) partiell an der Dreifachbindung und verestert es, spaltet unter Allylumlagerung Wasser ab und verseift das erhaltene Hexaen.

335657/8 (55). Vitamin A und A₂ und die entsprechenden Aldehyde. Kondensation von 8- bzw. 5-(2',6',6'-Trimethyl-1'-cyclohexenyl)-6-methyl-octatrien-(3,5,7)-on-(2) bzw. -3-methyl-pentadien-(2,4)-al-(1) oder der entsprechenden in 3',4'-Stellung eine zusätzliche Doppelbindung aufweisenden Verbindungen mit einem in 2- bzw. 4-Stellung eine Äther- oder Acetalgruppe aufweisenden Äthyliden-(1)-triaryolphosphin bzw. 2-Methyl-crotyliden-(1)-triaryolphosphin.

337500 (55). Vitamin-A-Aldehyd. Man schüttelt eine Lösung von Vitamin A in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Platin-katalysators mit Sauerstoff.

Armour & Co., Chicago:

334832 (P 53). Umsetzungsprodukt aus Adrenocorticotropin und Oxypolygelatine; potenzierte adrenocorticotrope Wirkung.

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

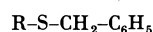
334843 (P 54). Vitamin A. Man kondensiert β -Jonon mittels einer metallorganischen Reaktion mit einem Ester einer Säure der Formel $\text{Hal}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{COOH}$, worauf man in beliebiger Reihenfolge Wasser abspaltet, die Dreifachbindung partiell hydriert und die veresterte Carboxylgruppe zur Carbinolgruppe reduziert.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

335387 (P 53). Ester aus 9-Oxyalkyl-isoalloxazinen und organischen Säuren oder sauerstoffhaltigen anorganischen Säuren; hemmen den Stoffwechsel (Riboflavin-Antagonisten), außerdem gegen den *Psittacosis*-Virus wirksam und Wurmmittel.

American Cyanamid Company, New York:

336832 (P 54). Sulfonamide der Formel $\text{R}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$, worin R einen Arylthiadiazolyl-, Acylaminothiadiazolyl-, Arylthiazolyl- oder Aryltriazolyl-Rest bedeutet; hemmt die Wirkung der Carbonanhydrase, gegen Ödeme wirksam. Man leitet Chlor durch eine wässrige Suspension eines Benzylmercaptans der Formel



und behandelt das gebildete Sulfonylchlorid der Formel $\text{R}-\text{SO}_2-\text{Cl}$ mit Ammoniak.

2. Steroide

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

333720 und **334829** (P 50). 11 α ,17 α -Dioxy-progesteron bzw. 11 α ,17 α ,21-Trioxy-4-pregnen-3,20-dion. Oxydation der entsprechenden in 11-Stellung unsubstituierten Verbindungen mit Kulturen von Pilzen der Gattung *Rhizopus* oder entsprechenden Enzymen.

336822 (P 54). 17 α -Oxy-20-keto-21-acyloxy-steroide (Cortison, Hydrocortison usw.). Behandlung von $\Delta^{17(20)}$ -21-Acyloxy-steroiden mit Osmiumtetroxyd und Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von N-Ring-Basen aromatischen Charakters.

337525 (P 54). 17-Oxy-20-keto-steroide. Umsetzung von 17(20)-ungesättigten Steroiden mit Osmiumtetroxyd und organischen Jodoxyden.

Prof. Dr. Tadeus Reichstein, Basel:

334136 (54). Acetale, Ketale, Thioacetale und Thioketale des Aldosterons.

Ciba AG, Basel:

334153 (53). 11-Oxy-steroide. Man spaltet entsprechende 11,12 β -Epoxyde mit Jodwasserstoff und entfernt das Jodatome in den erhaltenen 12 α ,11 β -Jodhydrinen reaktiv.

335386 (54). Einführung einer Oxygruppe in 11-Stellung von Steroiden der Pregnanreihe, welche in 3- und 20-Stellung freie oder funktionell abgewandelte Oxy- oder Oxogruppen und in 13-Stellung eine freie oder funktionell abgewandelte Carbinol-, Formyl- oder Carboxylgruppe aufweisen, durch Einwirkung von Mikroorganismenkulturen oder entsprechenden Enzymen.

336385 (52). $\Delta^{8(9)}$ -11-Keto-steroide. Man behandelt $\Delta^{7(8)}$ -9,11-Oxido-steroide mit elektrophilen Mitteln und sodann die erhaltenen $\Delta^{7(8)}$ -11-Keto-steroide mit sauren Mitteln.

336820 (55). Gesättigte oder ungesättigte, in 11-Stellung durch eine Oxy- oder Oxogruppe substituierte 14-Oxy-9 α -halogenpregnane. Einwirkung von Kulturen von Pilzen der Gattungen *Mucor*, *Helicostylum*, *Pleospora* oder *Curvularia* oder entsprechenden Enzymen auf die in 14-Stellung unsubstituierten Verbindungen.

337523 (53). Gesättigte oder ungesättigte 12-Keto-spirostane. Man spaltet entsprechende 11,12 β -Epoxyde mit Halogenwasserstoff, oxydiert in den erhaltenen 12 α ,11 β -Halogenhydrinen die Oxy- zur Oxogruppe und entfernt das Halogenatom reaktiv.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

334466 (P 54). Ester aus Cortison, Hydrocortison bzw. 11-Desoxycorticosteron und Cyclohexancarbonsäure.

337526 (P 54). 3,20-Disemicarbazon von Cortisonacetat.

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

335395 und **336386** (P 54). Ester aus Hydrocortison bzw. 9 α -Fluor-hydrocortison und tert. Butyllessigsäure.

Farmaceutici Italia S. A., Mailand:

336383 (P 54). 16 α ,20 α -Dioxy-steroide; Wirkung auf den Metabolismus der suprarenalen Tumore. Einwirkung von Alkalimetallen und Alkoholen auf 16,17-Epoxy-20-ketosteroide.

3. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

a) Lokalanästhetika

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

333724 (P 53). 2-Chlor-4-alkylamino-benzoesäure-alkaminester; Oberflächenanästhetika.

334139 (P 53). Aminocarbonsäure-o-alkoxy-o'-halogenanilide mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe.

335512 (P 54). 1-Aminoacylamino-2-halogen-6-alkyl-benzole. Man halogeniert 1-Amino-4-nitro-6-alkyl-benzole in 2-Stellung, acyliert die Aminogruppe mit einer Halogencarbonsäure, reduziert die Nitro- zur Aminogruppe, entaminiert durch Diazotieren und behandelt die erhaltenen 1-Halogenacylamino-2-halogen-6-alkyl-benzole mit Ammoniak oder primären Aminen.

335686 (P 53). Aminocarbonsäure-2-halogen-6-amino-anilide. Aus 2-Halogen-6-nitro-anilin, Halogencarbonsäuren und Ammoniak oder Aminen.

336815 (P 54). β -Amino-buttersäure-anilide; Lokalanästhetika und Antiphlogistika. Umsetzung von Acetessigsäureaniliden mit Ammoniak oder primären Alkylaminen und reduzierenden Mitteln.

337211/2 (P 53). Ester aus N-Mono- oder N-Dialkylaminobenzoesäuren und 3-Tertiäramino-1,2-propandiolen.

Cilag AG, Schaffhausen:

334144 (55). Am Stickstoff N₁ gegebenenfalls außerdem durch Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl substituierte N₁-Tertiäraminoalkyl-N₂-2-chlor-6-methyl-phenyl)-harnstoffe.

Schering AG, Berlin:

335391 (P 53). In 4-Stellung durch eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe substituierte Chromane. Man reduziert 4-Chromanone zu den entsprechenden 4-Chromanolen, ersetzt die Oxygruppe durch Halogen und setzt mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen um.

J. F. Macfarlan & Co. Ltd., Boreham Wood (Großbritannien):

335399 (P 54). Diäthylaminoessigsäure-2,6-xylidid. Umsetzung von 2,6-Xylidin mit Diäthylaminoessigsäureestern in Abwesenheit von Wasser.

Aktiebolaget Bofors, Bofors (Schweden):

335520, **335666** (P 54) und **336068** (P 51). N-Alkyl-piperidin- oder -pyrrolidincarbonsäure-phenylamide, welche im Phenylrest durch Alkyl, Oxy, Alkoxy oder Halogen substituiert sein können.

Diwig Chemische Fabriken AG, Berlin:

336827 (P 54). N-Pyridyl-(2)-N-halogenbenzyl-N',N'-dialkyl-äthylendiamine.

Ciba AG, Basel:

336841 (55). Ester aus p-Alkylamino-salicylsäuren und Alkoholen der Formel $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OR$, worin R Wasserstoff oder Methyl und n 7 bis 15 bedeuten; Lokalanästhetika, insbesondere Hustenmittel.

b) Phenothiazinderivate, welche die Wirkung von Narkotika, Analgetika und Hypnotika potenzieren

Sandoz AG, Basel:

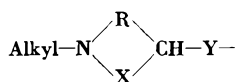
334138 und **335670** (54). 10-(N-Alkyl-piperidyl-2-äthyl)-phenothiazine; auch gegen Allergien, spasmolytisch und neuroplegisch wirksam. Aus Phenothiazinen und Alkylpiperidyläthylhalogeniden bzw. aus N-Alkylpiperidyläthyl-diphenylaminen und Schwefel-dihalogeniden.

Cilag AG, Schaffhausen:

334150 (55). Im einen der beiden Benzolringe gegebenenfalls durch Halogen substituierte 10-(Pyrrolidyl-3-methyl)-phenothiazine; auch Ganglienblocker und Antihistaminika. Aus Phenothiazinen und Oxy-methylpyrrolidin-estern.

Chemische Fabrik Promonta GmbH, Hamburg:

334470 (55). In 10-Stellung durch einen Rest der Formel



substituierte Phenothiazine, wobei R einen Alkylrest mit höchstens 3 C-Atomen in gerader Kette und X und Y entweder direkte Bindungen oder auch zusammen mit -CH- einen Alkylrest mit höchstens 4 C-Atomen in gerader Kette bedeuten.

335672 (P 54). N-Alkyl-N'-[phenothiazinyl-(10)-alkyl]-piperazine.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

335671, **336396**, **336830** und **337535** (P 54 und 55). In einem der Benzolringe durch Alkyl oder Alkoxy substituierte 10-(3-Amino-2-alkyl-propyl)-phenothiazine mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe und die entsprechenden Verbindungen mit -SO- und -SO₂- anstelle von -S-.

c) Analgetika und Antiphlogistika (Rheumamittel) der Dioxopyrazolidinreihe

J. R. Geigy AG, Basel:

334836 und **334850** (54). 4-Oxyalkyl-1,2-diaryl-3,5-dioxo-pyrazolidine. Aus Oxyalkyl-malonsäurederivaten oder entsprechenden anstelle der Oxygruppe einen in diese überführbaren Rest aufweisenden Verbindungen und Diarylhydrazinen.

334844 (55). Von heterozyklischen Carbonsäuren abgeleitete 4-Acyl-1,2-diaryl-3,5-dioxo-pyrazolidine. Acylierung der 4-unsubstituierten Verbindungen.

336073 (55). 1,2-Diphenyl-4-n-butyl-3,5-dioxopyrazolidin. Man führt 1,2-Diphenyl-4-butyl-3,5-dioxopyrazolidin in das Hydrazon oder Semicarbazon über und zersetzt dieses mit Alkalihydroxyd oder -alkoholat.

336076 (55). Am C-Atom des Malonylrestes durch Alkoxyalkyl, Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl substituierte N,N'-Malonyl-5,6-dihydro-benzo(c)cinnoline. Aus den entsprechenden Dihydrobenzocinnolin und Malonsäurederivaten.

336398 und **336831** (55). In 4-Stellung durch einen gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenen bzw. Oxy- oder Oxogruppen tragenden Kohlenwasserstoffrest (R) substituierte 1,2-Diaryl-3,5-dioxo-pyrazolidine. Umsetzung von Oxyverbindungen der Formel R-OH mit den 4-unsubstituierten Verbindungen in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren bzw. aus Verbindungen der Formel Aryl-NX-NX-Aryl, worin X ein Alkalimetallatom oder -Mg-Halogen bedeutet, und entsprechenden Malonsäurederivaten.

Haco Gesellschaft AG, Gmülden:

335524 (54), **335679** (54) und **335681** (55). Am C-Atom des Malonylrestes durch einen Alkylrest oder einen äthersauerstoffhaltigen, gegebenenfalls zyklischen Kohlenwasserstoffrest substituiertes N,N'-Malonyl-5,6-dihydro-benzo(c)cinnolin; zum Teil auch antipyretisch wirksam. Aus Dihydrobenzocinnolin und entsprechenden Malonsäurederivaten.

d) Vorwiegend auf das autonome Nervensystem wirkende Mittel

Knoll AG, Chemische Fabriken, Ludwigshafen am Rhein:

334145 (P 54). 1-Cyclohexyl-2-methylamino-propan; appetitdämpfendes Mittel. Hydrierung von Ephedrin- oder Pseudoephedrin-hydrohalogeniden in Gegenwart von Platinosyd in halogenwasserstoffsaurer Lösung.

Cilag AG, Schaffhausen:

334471 (55). Isopropylaminomethyl-(3,4-dioxy-phenyl)-carbinol; Sympathikomimetikum. Einwirkung von Aceton und einem Reduktionsmittel auf die Aminomethylverbindung.

334847 (P 53). 2-Dialkylamino-äthyl- und 3-Dialkylamino-propyl-ester von 2-Phenyl- bzw. 2-Thienyl-(2')-3-methyl-pentansäure-(1) oder -2-oxy-3-methyl-pentansäure-(1) oder -3-methyl-penten-(2)-säure-(1); Anticholinergika und Spasmolytika.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

334837 (P 53). In 3-Stellung durch einen Phenylrest (R) und einen N-heterozyklischen Rest (R') substituierte Alkylamine mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe; Antihistaminika, Spasmolytika. Man kondensiert R-CH₂-R' mittels Natriumamid mit α-Halogen-acetalen, spaltet die Acetalgruppen und hydriert katalytisch in Gegenwart von primären oder sekundären Aminen.

Sandoz AG, Basel:

334838 (55). Äther aus in 6-Stellung gegebenenfalls durch Alkoxygruppen substituierten N-Alkyl- oder N-Benzyl-nortropinen und aliphatischen oder araliphatischen Alkoholen oder Phenolen; Atropinwirkung.

335680 und **336079** (54). Am Indolstickstoff durch -CO-CH₃ oder -CO-CH₂-CO-CH₃ substituierte Lysergsäure- oder Dihydrolysergsäure-alkylester oder -alkylamide; ähnliche Wirkung wie die nicht acylierten Verbindungen. Behandlung der N-unsubstituierten Verbindungen mit gasförmigem Keten.

335684 (54). Ester aus in 1-Stellung durch einen veresterten oder verätherten Oxyalkylrest substituierten N-Alkyl-nortropinen bzw. -pseudonortropinen und Carbonsäuren; beeinflussen den Parasympathikus, Spasmolytika.

Parke, Davis & Co., Detroit:

335390 (P 53). Aralkyl-tertiäraminoalkyl-äther; Antihistaminika.

Ciba AG, Basel:

335523 (P 54). Von N-Tertiäraminoalkyl-4,5,6,7-tetrachlorisolidinen abgeleitete diquartäre Diammoniumsalze; Ganglienblocker.

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf-Holthausen:

335687 (P 54). Von N-Tertiäraminoacetyl-phenylendiaminen abgeleitete monoquartäre Ammoniumverbindungen; Curare-Wirkung.

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

336070 (P 54). In 2-Stellung gegebenenfalls durch eine Alkyl-, Alkenyl-, Aralkyl- oder Dialkylaminoalkylgruppe substituiertes Benz(f)isoindolin; antagonistische Wirkung gegenüber Adrenalin und 5-Oxy-tryptamin, blutdruckregulierend. Umsetzung von 2,3-Bis-brommethyl-naphtalin mit Ammoniak oder einem primären Amin.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

336388/9 (P 54). 4-Tertiäraminopropylmercapto-chinoline, welche außerdem im Pyridinring durch Aryl oder Aralkyl bzw. im Benzolring durch -SO₂NH₂ substituiert sind; nicotinolytisch wirksam, Hemmwirkung auf die parasymphatischen Ganglien. Aus den entsprechenden 4-Mercapto-chinolin und Aminoalkoholen.

Ayerst, Mc Kenna & Harrison, Ltd., St. Laurent (Kanada):

336394 (P 55). Ester aus Phenothiazin-10-carbonsäure und Tertiäraminoalkoxy-alkanolen; bewirken Erschlaffung der glatten Muskeln.

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

336835 (55). Lysergsäureamide. Man führt Lysergsäure mit Trifluoressigsäureanhydrid in das Mischanhydrid der Lyserg- und Trifluoressigsäure über und behandelt mit einem primären oder sekundären Amin.

Aktiebolaget Pharmacia, Uppsala (Schweden):

337529 (P 54). 3-Phenyl-3-pyridyl-(2')-1-tertiäraminopropane-Antihistaminika. Aus α-Phenyl-α-pyridyl-γ-tertiäramino-butter-säureamiden durch Hydrolyse und Decarboxylierung.

e) Andere auf das Nervensystem wirkende Mittel

Merck & Co., Rahway (USA):

333721 (P 52). Diester aus *N-n*-Propyl- oder *N-Allyl*normorphin oder -dihydronormorphin und niederen Fettsäuren; Morphin-Antagonisten.

Parke, Davis & Co., Detroit:

333730 (P 54). Salze aus optisch aktiven Carbonsäuren und *L-α*-Methylamino-propiofenon; Analeptika.

British Schering Research Laboratories Ltd., Alderley Edge (Großbritannien):

333733 (P 54). Carbaminsäureester von Äthynyl-dialkylcarbinolen; Hypnotika.

Ciba AG, Basel:

334134 (53). Am Stickstoff durch einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest substituierte 2-Diphenylmethyl-piperidine; Stimulantien.

334152 (54). 2-(1-Phenyl-alkyl)-piperidine; stimulieren das Zentralnervensystem. Reduktion der entsprechenden in 2-Stellung einen ungesättigten phenylsubstituierten Alkylrest tragenden Piperidine.

335401 (55) und **337540** (56). 2-Hydrazino-4,6-bis-diäthylamino-1,3,5-triazin; hemmt die Erregungsübertragung im Zentralnervensystem. Aus der in 2-Stellung durch Halogen, eine Oxy- oder eine Mercaptogruppe substituierten Verbindung und Hydrazin.

336072 (55). In 3-Stellung gegebenenfalls durch Chlor substituiertes 10-[γ -(*N*-Cyclopentyl-methylamino)-propyl]-phenothiazin; Spasmolytikum, blutdrucksenkend.

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

334137 (P 53). 2-Cyclohexyl- oder 2-Cyclohexyliden-1-aminopropinyl-1-oxy-cyclohexane mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe; Spasmolytika mit atropinähnlicher Wirkung. Aus 2-Cyclohexyl- oder 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon und entsprechenden Aminopropinen.

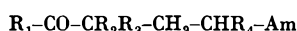
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

334143 (P 54). 6-Allyl-6,7-dihydro-5H-dibenz(*c,e*)azepin; Spasmolytikum. Man behandelt *o,o'*-Bitolyl mit Sulfurylchlorid und setzt das Chlorierungsprodukt mit Allylamin um.

334830 (53) und **336392/3** (54). In 4-Stellung durch einen Alkyl- oder Cycloalkyl und einen Aryl- oder zweiten Cycloalkylrest substituierte 2-Pyrrolidone; Antikonvulsiva, zum Teil auch Hypnotika. Reduktion von β,β -disubstituierten β -Cyanpropionsäureestern.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

334148 (P 54). Basische Ketone der Formel



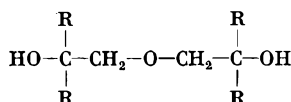
worin R_1 einen niederen Alkylrest, R_2 einen Phenylrest, R_3 einen heterozyklischen Rest, R_4 Wasserstoff oder einen Alkylrest und Am eine tertiäre Aminogruppe bedeuten; Analgetika. Man behandelt $HCR_2R_3-CH_2-CHR_4-Am$ mit Alkalihydriden oder -amiden oder Alkaliverbindungen von Kohlenwasserstoffen und alsdann mit Estern oder Halogeniden von Carbonsäuren der Formel R_1-COOH .

Sandoz AG, Basel:

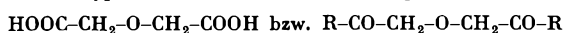
334462 (54). In 6-Stellung des Tropylorestes gegebenenfalls substituierte Carbonsäure-tropyl-(3)-amide; sedativ und nicotinolytisch wirksam. Man reduziert ein Tropinonoxim zum Amin und acyliert.

Eprova AG, Schaffhausen:

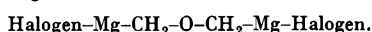
334846 (55). Äther der Formel



worin die Reste R niedere Alkylreste mit mindestens 2 C-Atomen bedeuten; Hypnotika und Sedative. Umsetzung von



mit $R-Mg$ -Halogen oder von $R-CO-R$ mit



Kali-Chemie AG, Hannover:

335392 (P 54). α,α -Disubstituierte Phenylacetoneitrile der Formel $C_6H_5-CRR'-CN$, worin von den Radikalen R und R' das eine eine

Alkylgruppe, das andere eine basisch substituierte Alkylgruppe bedeutet, wobei eines der beiden Radikale ein zweites asymmetrisches C-Atom enthält; Analgetika mit spasmolytischer Komponente. Aus $C_6H_5-CHR-CN$ und R'-Halogen.

J.R. Geigy AG, Basel:

335398 und **335402** (55). Amide aus Eugenol- oder Isoeugenolglykolsäure und primären oder sekundären Aminen; hypnotische, analgetische, antikonvulsive und lokalanästhetische Eigenschaften.

Société des Usines Chimiques, Rhône-Poulenc, Paris:

335403/4 (P 55). Phenothiazine, die in 10-Stellung durch einen Rest der Formel -Alkylen-R-Alkylen-Am substituiert sind, wobei R -NH- oder -N-Alkyl- oder einen Piperazin-(1,4)-Rest und Am eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe bedeuten; Spasmolytika, Lokalanästhetika und Ganglienblocker. Reduktion entsprechender Verbindungen mit Oxalkylenresten.

336395, **337533** und **337534** (P 54 und 55). 10-Diaminoalkylphenothiazine, deren Alkylrest der Formel $-CH_2-CH-CH_2-$ ent-

A

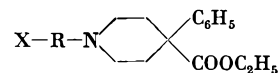
spricht, worin A eine direkte Bindung oder einen Alkylrest mit bis 5 C-Atomen bedeutet und entsprechende Verbindungen mit -SO- und -SO₂- anstelle von -S-; Spasmolytika, Lokalanästhetika und Ganglienblocker.

Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications Scientifiques et Médicales E.R.A.S.M.E., Paris:

335525 (P 54). β,β -Diphenyl- β -propyl-äthylamin; beeinflusst das Zentralnervensystem. Man behandelt Diphenylacetoneitril mit Natriumamid und alsdann mit Propylbromid und reduziert das erhaltene 2,2-Diphenyl-valeronitril.

J.F. MacFarlan & Co. Ltd., Boreham Wood (Großbritannien):

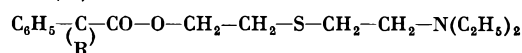
336067 (P 54). Verbindungen der Formel



worin R einen Alkylrest und X einen mit dem N-Atom an R gebundenen N-Ring bedeuten; Spasmolytika und Analgetika.

Henri Morren, Brüssel:

336378 (55). Ester der Formel



worin R einen Alkylrest mit 2 bis 5 C-Atomen oder $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ bedeutet; Hustenmittel.

Schering AG, Berlin:

336375 (P 53). In 1-Stellung durch mindestens einen Kohlenwasserstoffrest substituierte 2-Amino-indanone-(3) oder -indanole-(3). Analgetika und Analeptika. Nitrosierung der in 2-Stellung unsubstituierten Verbindungen und Hydrierung.

Cutter Laboratories Inc., Berkeley (USA):

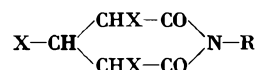
336399 (54). 7,8-Benzo-1,3-diaza-spiro-(4,5)-decan-2,4-dion; antikonvulsiv wirksam. Umsetzung von 2-Tetralon mit Kaliumcyanid und Ammoniumcarbonat.

Prof. Dr. Hans Erlenmeyer, Basel:

336816 (55). 4-Oxy-isophthalsäure-monoamide; salicylsäureamidartige analgetische Wirkung.

Chemie Grünenthal GmbH, Stolberg (Deutschland):

336826 (P 54). Piperidinderivate der Formel



worin mindestens ein X eine alkylierte oder acylierte Aminogruppe und die andern X Wasserstoff oder Alkylreste und R einen organischen Rest bedeuten; zentraldämpfende Mittel ohne Curare-Wirkung. Aus Dicarbonsäuren der Formel $HOOC-CHX-CHX-CHX-COOH$ und Ammoniak oder primären Aminen.

Dr. Karl Thomae GmbH, Biberach an der Riß:

337519 (P 54). Von α -(2,5-Endomethylen-cyclohexyl- oder - Δ^3 -cyclohexenyl)-mandelsäure-tertiär-aminoalkylestern abgeleitete quartäre Ammoniumsalze; Spasmolytika mit neurotroper Komponente.

4. Chemotherapeutika, Desinfektionsmittel

a) Antibiotika

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

333722 (P 53). «Anisomycin»; Antibiotikum aus *Streptomyces griseolus* oder *roseochromogenus*.

Ciba AG, Basel:

334468 (55). «Foromacidin»; Antibiotikum aus einem neuen *Streptomyces*-Stamm.

Biochemie GmbH, Kundl (Österreich):

335804 (P 54). Salze aus organischen Basen und Penicillinen der Formel $C_8H_{10}O_3NS-NH-CO-(R-X)_n-R'$, worin R einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, X Sauerstoff oder Schwefel, R' einen Kohlenwasserstoffrest und n 1 bis 5 bedeuten; in Wasser schwer löslich.

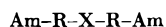
The Jacques Loewe Research Foundation, New York:

336160 (P 53). Antibiotikum aus *Streptomyces crystallinus*.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

336942 (P 54). Antibiotikum aus *Streptomyces caelestis*.

Cilag AG, Schaffhausen:

336943 (55). Salze aus Penicillinen und Basen der Formel

worin X ein zyklisches Radikal, R Alkylen und Am eine Aralkylaminogruppe bedeuten.

Lepetit S. p. A., Mailand:

337306 (55). Tetracyclin. Kultivierung von *Streptomyces aureofaciens* in einem von Chlorionen freien Nährmedium.

b) Derivate des Isonicotinylhydrazins

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

334141 (54). Gegebenenfalls in 2-Stellung des Pyridinringes methylierte N-Isonicotinyl-N'-(α -acylamino-acyl)-hydrazine; Tuberkulosemittel. Aus Isonicotinylhydrazin und α -Acylamino-carbonsäure-thioestern.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

336387 (P 54). Dinatriumsalz der 1-Isonicotinylhydrazino-3-phenyl-propan-1,3-disulfonsäure. Aus Isonicotinsäurehydrazid und der Bisulfidverbindung des Zimtaldehyds.

Dr. med. Wolfgang Wilde, Schwennungen am Neckar (Deutschland):

337538 (P 54). In 2- bzw. 6-Stellung des Pyridinringes gegebenenfalls alkyliertes 3-Pyridyl-(4')- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-thion; Tuberkulosemittel. Zyklisierung von gegebenenfalls alkyliertem Isonicotinylthiosemicarbazid.

c) Andere Chemotherapeutika und Desinfektionsmittel

Sterling Drug Inc., New York:

333728 und **337213** (P 54). N-Aralkyl-N-oxyalkyl-halogen-carbonsäureamide mit verätherter oder veresterter Oxygruppe; besonders gegen Amöbeninfektionen wirksam.

Ions Exchange & Chemical Corporation, New York:

335388 (P 53). Silbersalz von teilweise depolymerisierter Alginsäure; Desinfektionsmittel.

Cutter Laboratories, Berkeley (USA):

335511 (P 54). N-Butyl-3-phenyl-salicylsäureamide; Fungizide.

Cilag AG, Schaffhausen:

335521 (55). Quartäre Ammoniumsalze aus Nicotinsäureamiden und Estern oder Amidinen der Formel $Y-R-CO-X-R'$, worin Y z. B. Halogen oder einen Sulfonyloxyrest, R Alkylen, R' einen Kohlenwasserstoffrest und X Sauerstoff oder -NH- bedeuten; gegen Pilzinfektionen der Haut.**337198** (55). 3-(Tertiäraminoalkoxy-phenylazo)-2,6-diamino-pyridine; zugleich analgetisch wirkende Harnantiseptika.

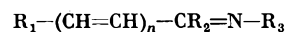
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

335522 (P 54). Durch mindestens eine Dialkylaminoalkoxygruppe und außerdem gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl substituierte 9-(10H)-Acridone, 9-Xanthere oder 10-Thioxanthere, gegen Wür-

mer und Pilz- und Protozoeninfektionen wirksam. Verätherung der entsprechenden Oxyverbindungen.

335667, **335668** und **337199** (55). In 5-Stellung gegebenenfalls alkyl- oder arylsubstituierte 4-Amino-3-isoxazolidone: bakteriostatisch wirksam. Zyklisierung von gegebenenfalls substituierten α -Amino- β -oxy- oder -chlor-propionhydroxamsäuren.**337527** (55). Von N-disubstituierten Carbaminsäureestern des 3-Oxy-pyridins oder seinen Kernsubstitutionsprodukten abgeleitete quartäre Pyridiniumsalze; Desinfektionsmittel.

The Norwich Pharmacal Company, Norwich (USA):

335669 (P 53). Verbindungen der Formelworin R₁ den 5-Nitro-furanyl-(1)-Rest, R₂ Wasserstoff oder Methyl, R₃ einen gegebenenfalls in 5-Stellung substituierten 2-Imino-oxazolidinyl-(3)-Rest und n 0 oder 1 bedeuten; insbesondere gegen Salmonella-Infektionen wirksame Chemotherapeutika. Durch Zyklisierung von 2-(2'-Oxy-alkyl)-semicarbazonen von Aldehyden oder Ketonen der Formel $R_1-(CH=CH)_n-CR_2=O$.**337531** (P 53). Wie oben, wobei R₃ einen 2-Oxo-oxazolidinyl-(3)-Rest oder einen 2-Oxo-tetrahydrooxazinyl-(3)-Rest bedeutet. Aus den obigen Aldehyden oder Ketonen und 2-Oxo-3-amino-oxazolidinen bzw. -tetrahydrooxazinen.

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

335682 (P 54). Komplexverbindungen aus 3-Amino-1,2,4-triazinen und in den Phenylresten durch elektronenbindende Gruppen substituierten Diphenylharnstoffen oder -thioharnstoffen; gegen Geflügel-Coccidiosis wirksam.**337202** (P 54). 4,5,6- bzw. 5,6,7-Trihalogen-1-D-ribofuranosylbenzimidazole; gegen Virus B der Influenza wirksam. Man reduziert 1,2,3-Trihalogen-4,5-dinitro-benzol zur Diaminoverbindung, setzt mit Ameisensäure und einer Mineralsäure um, kondensiert mit einem Mercurihalogenid, setzt das erhaltene 1-Halogenmercuri-4,5,6- bzw. -5,6,7-trihalogen-benzimidazol mit einer 1-Halogen-2,3,5-triacyl-D-ribofuranose um und hydrolysiert.

Aktiebolaget Kabi, Stockholm:

336060 (P 53). Leicht lösliche Salze von Biguaniden, in welchen ein endständiges Stickstoffatom Glied eines heterozyklischen Ringes ist; gegen Viren wirksam.

J. R. Geigy AG, Basel:

336069 (55). Gemischte Kohlensäureester von 5-Acyl-8-oxy-chinolinen bzw. -chinaldinen; Fungizide. Aus den 5-Acyl-8-oxy-Verbindungen und entsprechenden Chlorkohlensäureestern.**336402** (55). In α -Stellung der Essigsäurereste durch o-Oxyphenyl-Reste substituierte 1,2-Alkylen-diimino-N,N'-diessigsäuren; Fungizide und Germizide. Man setzt entsprechende Diamine mit Salicylaldehyden um, lagert an die erhaltenen Disalicyliden-1,2-diamine Cyanwasserstoff an und verseift.

Boots Pure Drug Company Ltd., Nottingham (Großbritannien):

336368 (P 54). Im Phenylrest durch eine oder mehrere Nitro-, Oxy-, verätherte Oxy- oder tertiäre Aminogruppen und am Stickstoff durch Alkyl oder Aralkyl mit mehr als 8 C-Atomen substituiertes Dichloracetanilid; amöbizid wirksam.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

336373 (P 53). Von p-Chinonen der Benzol- oder Naphtalinreihe abgeleitete Guanylhydrazon-semicarbazone.

Hamol AG, Zürich:

336836 (P 54). Umsetzungsprodukte von Monoamino-mono- oder -dicarbonsäuren oder Diamino-monocarbonsäuren mit Aldehyden; bakterizid wirksam.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

337200 (P 54). N-(4-Methyl-3-halogen-phenyl)-piperazine, welche außerdem am Stickstoffatom N' und in 2-Stellung des Phenylrestes Kohlenwasserstoffreste tragen können; insbesondere gegen Schistosomeninfektionen wirksam. Aus entsprechenden p-Toluidinen und gegebenenfalls N-substituiertem Diäthanolamin oder seinen Estern.

Recherches et Propagande scientifiques S. à r. l., Paris:

337210 (P 54). Ester aus Cystein und Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen; bakteriostatisch wirksam.

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

337543 (P 54). Umsetzungsprodukte von Hexamethylentetramin mit komplexbildenden Aminocarbonsäuren (Iminodiessigsäure usw.); Desinfektionsmittel für die Harnwege.

5. Diuretika

American Cyanamid Company, New York:

334469 (P 54). 2-Acylamino-1,3,4-thiadiazol-5-sulfonamide.

The W.M. S. Merrel Company, Cincinnati (USA):

335385 (53). Im Äthylrest gegebenenfalls substituierte N-Alkylpiperidyl-äthanoole; zum Teil auch Fungizide.

Ciba AG, Basel:

337203-5 (P 58). 6-Chlor-7-sulfamyl-3,4-dihydro-1,2,4-benzothiazin-1,1-dioxyd; diuretische und natriuretische Wirkung. Aus 5-chlor-2,4-disulfamyl-anilin und Formaldehyd oder einem Halogenessigsäure-halogenid oder -ester bzw. durch Reduktion der 3,4-ungesättigten Verbindung.

6. Blutdrucksenkende Mittel

Ciba AG, Basel:

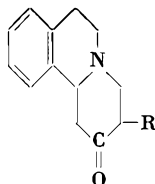
334151 und **337537** (P 53 und 54). Sowohl in der Carboxy- wie in der Oxygruppe veresterte Reserpsäure (z. B. mit O-Carbalkoxy-oxysäure und einem Alkohol).

Irwin, Neisler & Co., Decatur (USA):

334839 (P 54). Diquartäre Diammoniumsalze aus ω -Halogenalkylammoniumhalogeniden und gegebenenfalls substituierten Benzopyridinen oder Benzohydroxyridinen.

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

335397 (55). Chinolizinderivate der Formel



worin R einen äthersauerstoffhaltigen Rest bedeutet, und entsprechende im isozyklischen Ring partiell hydrierte bzw. durch zwei Alkoxygruppen oder eine Alkylendioxygruppe substituierte Verbindungen; blutdrucksenkend, sedativ, analgetisch und antipyretisch wirksam. Man setzt ein im isozyklischen Ring gegebenenfalls in der angegebenen Weise substituiertes 1-Carbalkoxymethyl-polyhydroisochinolin mit Formaldehyd und gegebenenfalls veresteter Malonsäure der Formel $R-CH(COOH)_2$ um (MANNICH), wobei ein Ester der entsprechenden 1-Carboxymethyl-polyhydroisochinolyl-(N)-methylmalonsäure entsteht, zyklisiert diese Verbindung in Form des Triesters mit Alkali, verseift den erhaltenen trizyklischen Ketodicarbonsäureester und decarboxyliert.

Geschickter Fund For Medical Research Inc., Washington:

336391 (53). Von Endoxyisoindol abgeleitete quaternäre Ammoniumsalze; gegen erhöhten Blutdruck. Man setzt primäre Amine mit gegebenenfalls substituiertem Phtalsäureanhydrid oder Hydrophthalsäureanhydriden um, reduziert die erhaltenen Imide und quaternisiert mit Alkylhalogeniden.

7. Mittel gegen Tumoren

Sandoz AG, Basel:

333725 (54). β -Peltatinglukosid; antimittotisch wirksames Glukosid aus *Podophyllum peltatum*.

Ciba AG, Basel:

333731 (55). In den Äthyleniminogruppen gegebenenfalls durch niederes Alkyl substituierte 2,6-Bis-äthylenimino-3,5-dihalogen-p-benzochinone; auch bakterizide Eigenschaften. Aus 2,6-Dioxy- oder 2,6-Dimercapto-3,5-dihalogen-p-benzochinonen und gegebenenfalls substituiertem Äthylenimin.

334154, **334841** und **334842** (55). 2,5-Bis-methyl-äthylenimino-p-hydrochinon, 3,6-Dialkoxy- oder 3,6-Dialkylmercapto-2,5-bis-äthylenimino-p-hydrochinone und 3,5-Dihalogen-2,6-bis-(1,2-alkylenimino)-p-hydrochinone; auch bakterizid und gegen Amöben wirksam. Reduktion entsprechender p-Benzochinone.

Yoshitomi Pharmaceutical Industries Ltd., Osaka (Japan):

334463 (P 53). N,N-Bis-chloräthyl- α -amino-carbonsäuren.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

335673 (P 54). Chinone, welche in o-Stellung zu den Ketogruppen zum Teil durch Alkyleniminogruppen und zum Teil durch Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylthio- oder Arylthioester substituiert sind. Aus Halogen-alkylenimino-chinonen und Alkoholen, Mercaptanen, Phenolen oder Thiophenolen.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

335675 (P 53). Arylaminopyrimidin-methylensulfonsäuren, cytotoxisch wirksam. Man kondensiert Halogenpyrimidine mit mehrkernigen aromatischen β -Amininen und setzt mit Formaldehyd und Schwefeldioxyd um.

National Research Development Corporation, London:

335688 (P 53). p-(Bis-chloräthyl-amino)-phenylalanin; auch Chemotherapeutikum. Aus entsprechenden N-Acyl-bis-oxyäthyl-Verbindungen.

8. Verschiedenes

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

333723 (P 53). 2-(1,2,3,4-Tetrahydro-naphtyl-1)- und 2-(Indanyl-1)-imidazolin; steigern den Blutdruck. Aus Tetrahydronaphtalin-1-carbonsäure bzw. Indan-1-carbonsäure oder den Estern oder Nitrilen dieser Säuren und Äthylendiamin.

Siegfried AG, Zofingen:

333727 (55). Ester aus Dicyclopentylessigsäure und Oxypropylmethyl-piperazinen.

335396 (55). Acetylglutaminsäuredinitril. Man führt Acetylaminocyanessigsäureäthylester mit Acrylnitril in Acetyl-carbäthoxy-glutaminsäuredinitril über, verseift partiell und decarboxyliert.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

333735, **335651** und **337503-337511** (P 55 und 56). Sulfonylharnstoffe der Formel $R-SO_2-NH-CO-NH-R'$, worin R einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 8 C-Atomen und R' einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 8 C-Atomen bedeuten; senken den Blutzuckerspiegel.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

335400 (P 54). Sulfonamide aus Carboxybenzolsulfonsäuren und Dibenzylamin; verzögern die Ausscheidung von Heilmitteln und Röntgenkontrastmitteln aus dem Körper.

Spofa, spojené farmaceutické závody, národní podnik, Prag:

335692 (P 54). Kondensationsprodukte aus Alkylmercaptoacetaldehyden und 4-Oxy-cumarin; gerinnungshemmend.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

336390 (P 54). Aminochinone mit an den Chinonring ankondensierten heterozyklischen Kernen. Umsetzung der Chinone mit Aminen.

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

337201 (55). 1,3-Dialkyl-xanthine, welche in 7-Stellung durch einen Rest der Formel $-(CH_2)_n-CR_1R_2-CHOH-CHR_3R_4$ substituiert sind, wobei n 0 oder 1, R₁ und R₃ Wasserstoff oder Methyl und von den Resten R₂ und R₄ der eine Wasserstoff und der andere eine Aminomethylgruppe mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe bedeuten; wirken dilatierend auf die Herzkranzarterien. Reduktion der entsprechenden Ketone.

Cilag AG, Schaffhausen:

337528 (55). Am Ringstickstoff substituierte Piperidin-4-carbonsäureamide der Formel $R-NC_3H_6-CO-Am$, worin Am NH_2 - und R einen längerkettigen, gegebenenfalls durch $-NH-$, $CO-NH-$ oder $-CO-$ unterbrochenen Alkylrest bedeuten (gegen hautpathogene Pilze wirksam), oder worin Am eine Dialkylaminogruppe und R niederes Alkyl bedeuten (Vermizide), oder worin Am einen Pyrrolidino-, Morpholino-, Piperidino- oder Piperazinorest und R Alkyl bedeutet (blutdrucksenkend). Katalytische Hydrierung von entsprechenden Pyridiniumsalzen.

Sterling Drug Inc., New York:

337613 (P 54). 3,5-Diamino-di- oder -trihalogen-benzoesäuren, wobei mindestens eine der Aminogruppen acyliert ist; Röntgenkontrastmittel (Gallenblase, Harnwege).

W. Hemmeler

Spektrographen und Monochromatoren für die Vakuumspektroskopie

Von E. LÜSCHER*

A. Materialeigenschaften

a) Transparente optische Materialien

Die Auswahl durchsichtiger fester Körper im Vakuumultraviolett ist sehr gering. Auch heute noch werden fast ausschließlich CaF_2 und LiF zu Prismen, Linsen und Fenstern verarbeitet. Die Transmissionen von LiF ², CaF_2 ¹ und BaF_2 ³ sind in Abb. 1 aufgezeichnet für das uns interessierende Wellenlängenintervall von 2000 Å bis 1150 Å.

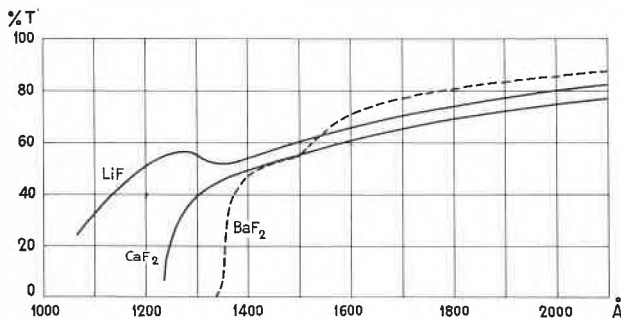


Abb. 1. Transmission im Schumann-Gebiet

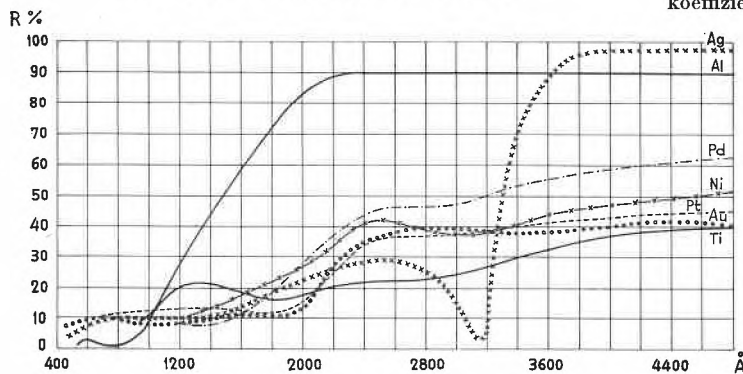


Abb. 2. Reflexionsvermögen im UV

In neuerer Zeit gelang es auch, BaF_2 -Kristalle³ synthetisch herzustellen. Als Grenze der Durchlässigkeit im Schumann-Gebiet gibt CHUBB 1345 Å an. BaF_2 -Kristalle sind nicht hygroskopisch und nur wenig in Wasser löslich.

Ausschließlich zur Herstellung von Fenstern kann auch dünn ausgeblasener Quarz verwendet werden, der

* Technische Hochschule, Lausanne.

¹ W. M. POWELL, *Physic. Rev.* 45 (1934) 154.

² E. G. SCHNEIDER, *Physic. Rev.* 49 (1936) 341.

³ T. A. CHUBB, *J. Opt. Soc. Amer.* 46 (1956) 362.

je nach Qualität bis etwa 1650 Å noch transparent sein kann⁴.

Dank der heutigen Serienfabrikation von Saphir kann auch dieses Material als Fenster benutzt werden bis in die Gegend von 1550 Å, bei guter Qualität sogar bis zu 1450 Å bei Fensterdicken von 0,1 mm.

Der große Vorteil der Saphirfenster gegenüber den Fluoriten ist die höhere chemische Beständigkeit und geringere Löslichkeit in Wasser, was seine Verwendung als Absorptionsküvettenmaterial ermöglicht⁵. VODAR und seine Mitarbeiter⁶ nahmen die Idee der Arbeiten von LAIRD⁷ wieder auf und untersuchten Aluminium- und SiO -Filme.

Aluminiumfilme sind im Intervall 150 bis 400 Å und die Siliciumoxydfilme sogar in einem großen Bereich von 150 bis 1200 Å durchsichtig. Diese Filmtechnik wird in Zukunft noch wesentlich an Bedeutung gewinnen für spektroskopische Arbeiten im Lyman-Gebiet.

b) Reflexionsvermögen

Spiegel sind die meist verwendeten optischen Elemente in Vakuumspektrographen. Kenntnisse der Reflexionsvermögen der Oberflächen sind unerlässlich.

Aus den FRESNEL-Formeln erhält man für den Reflexionskoeffizienten:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(2\varphi - \delta)}{1 + r_1^2 r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(2\varphi - \delta)}$$

mit den Abkürzungen:

$$r_1 = \frac{n_1 - 1}{n_1 + 1},$$

$$r_2 = \left[\frac{(n - n_1)^2 + k^2}{(n + n_1)^2 + k^2} \right]^{1/2},$$

$$\varphi = \frac{360 n_1 t}{\lambda_0},$$

$$\text{tg } \delta = \frac{2 n_1 k}{n_1^2 - n^2 - k^2}.$$

n und k sind die optischen Konstanten des Metallfilmes und n_1 des Oxydfilmes, der sich bei den meisten Belägen (oft unerwünscht!) bildet, dabei sei die Dicke dieses Oxydfilmes t , und δ ist die Phasendifferenz zwischen der Metall- und der Metalloxydschicht. Untersuchungen über die Abnahme des Reflexionsvermögens, verursacht durch diese Oxydschichten, wurden vor allem von HASS und Mitarbeiter⁸ durchgeführt.

⁴ W. GROTH und H. v. WEYSENHOFF, *Z. Naturforsch.* 11a (1956) 165.

⁵ Als Dichtung zwischen zwei Saphirfenster verwenden wir flache Platininge oder Goldringe.

⁶ B. VODAR und N. ASTOINE, *J. Physic. Rad.* 14 (1953) 424.

⁷ E. R. LAIRD, *Physic. Rev.* 15 (1920) 543, 29 (1927) 41.

⁸ Aluminium: G. HASS, W. R. HUNTER und R. TOUSEY, *J. Opt. Soc. Amer.* 46 (1956) 1009. - Titan: G. HASS und P. BRADFORD, *J. Opt. Soc. Amer.* 47 (1957) 125.

In Abb. 2 sind die Reflexionsvermögen einiger aufgedampfter Metallschichten nach SABINE⁹ aufgezeichnet.

Der Einfluß der Schichtdicke auf das Reflexionsvermögen einer 24 Stunden alten Aluminiumschicht bei einem Einfallswinkel von 6° ist von HASS und Mitarbeiter⁸ gemessen worden und in Abb. 3 aufgezeichnet:

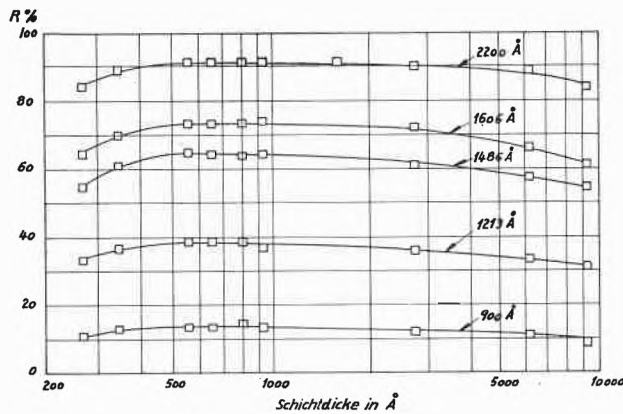


Abb. 3. Reflexionsvermögen in Abhängigkeit der Schichtdicke

Tab. 1

| Schicht | Support | Gem. Intervall | R. % 1800 Å | R. % 1200 Å | Literatur-referenz |
|----------|---------|----------------|-------------|-------------|--------------------|
| Al | Glas | 400-2000 | 70 | 30 | 11,13 |
| Ag | Glas | 600-2000 | 18 | 10 | 9 |
| Pb | Glas | 400-2000 | 16 | 11 | 9 |
| Mn | Glas | 900-2000 | 16 | 7 | 9 |
| Be | Glas | 400-2000 | 35 | 22 | 10 |
| Fe | Glas | 400-2000 | 15 | 8 | 9 |
| Pd | Glas | 400-2000 | 29 | 15 | 9 |
| Pt | Glas | 400-2000 | 13 | 9 | 9 |
| Ni | Glas | 400-2000 | 22 | 9 | 9 |
| Ti | Glas | 400-2000 | 16 | 20 | 9,8 |
| Au | Glas | 400-2000 | 10 | 8 | 9,10 |
| Cd | Cr | 1300-2000 | 10 | - | 9 |
| Zn | Cr | 1300-2000 | 9 | - | 9 |
| Te | Glas | 400-2000 | 6 | 8 | 9,14 |
| Mo | Glas | 400-2000 | 23 | 10 | 9 |
| Zr | Glas | 400-2000 | 15 | 18 | 9,15 |
| Bi | Glas | 900-2000 | 7 | 3 | 9 |
| Mg | Cr | 400-2000 | 45 | 12 | 9 |
| Cr | Glas | 400-2000 | 26 | 10 | 9 |
| Sb | Glas | 400-2000 | 36 | 20 | 9 |
| Cu | Glas | 600-2000 | 16 | 8 | 9 |
| Rh | Glas | 1200-2000 | 21 | 10 | 11 |
| Quarz | - | 1200-2000 | 8 | 22 | 12 |
| Pyrex | - | 1200-2000 | 6 | 8 | 12 |
| Diamant | - | 1400-2000 | 16 | - | 12 |
| Korund | - | 1200-2000 | 11 | 10 | 12 |
| W-Carbid | - | 1200-2000 | 26 | 18 | 12 |

⁹ G. B. SABINE, *Physic. Rev.* 55 (1939) 1064.

¹⁰ P. R. GLEASON, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 15 (1929) 551.

¹¹ S. ROBIN, *J. Physic. Rad.* 14 (1953) 427.

¹² S. ROBIN, Thèse de Doctorat, Nr. 2639/3511, Paris 1954.

¹³ G. C. TWIDLE, *Brit. J. Appl. Physics* 8 (1957) 337.

¹⁴ S. KANDARE, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 244 (1957) 2594.

¹⁵ D. FABRE und J. ROMAND, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 242 (1956)

Wichtig ist die Feststellung von HASS, daß Titan auf die Dauer das bessere Reflexionsvermögen besitzt als Aluminium für Arbeiten in der Gegend von 1200 Å.

Das Reflexionsvermögen von Aluminium bei 1200 Å sinkt von ursprünglich 30 % nach einem Monat auf nur 15 % infolge Oxydation. Titan dagegen nimmt lediglich von 20 % auf 18 % ab.

In Tabelle 1 ist eine Übersicht der bis heute bekannten Reflexionswerte (R.) bei 1800 Å und 1200 Å gegeben.

Als Beispiel einer experimentellen Anordnung zur Messung des Reflexionsvermögens bei verschiedenen Einfallswinkeln sei die Abb. 4 betrachtet.

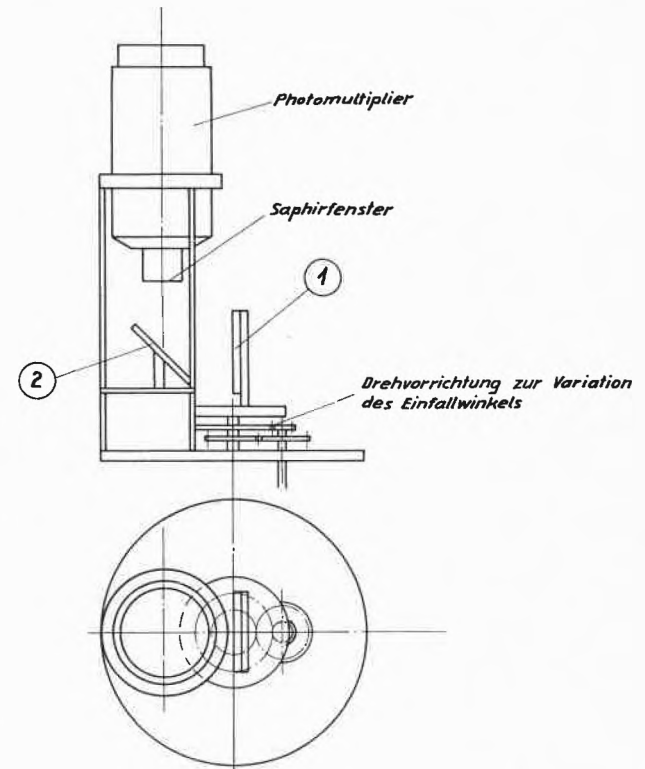


Abb. 4. Vorrichtung zur Messung des Reflexionsvermögens im Vakuum-UV

Die prüfende Schicht befindet sich auf dem Halter 1. Mittels des Spiegels 2, der fest steht, wird das Licht auf das Fenster des Photomultipliers geworfen. Der Einfallswinkel kann zwischen 0° und 85° kontinuierlich verändert werden. Zur Messung von I_0 kann der Halter 1 aus dem Strahlengang herausgeklappt werden, und das Lichtbündel fällt direkt über den Spiegel 2 auf den Multiplier.

B. Prismengeräte

Der Arbeitsbereich von Prismengeräten ist durch die Transparenz der optischen Materialien, aus denen Prismen und Linsen gefertigt sind, bestimmt. Daß auch heute noch Prismengeräte für das Schumann-Ultraviolett gebaut werden und auch kommerziell¹⁶ erhältlich sind, liegt daran, daß Prismenspektrographen bei verhältnismäßig kleiner Ausführungsform die Vorteile großer Lichtstärke und hoher Dispersion zeigen.

¹⁶ Fluorit-Prismenspektrograph von Hilger-Watts, London.

Für die Konstruktion eines Fluoritprismenspektrographen oder Monochromators gelten dieselben allgemeinen Gesichtspunkte wie für alle Arten von Prismenspektrographen des normalen Spektralbereiches; wir wollen deshalb nicht einmal mehr abschreiben, was in den diesbezüglichen Hand- und Lehrbüchern sehr gut und vollständig dargestellt ist¹⁷.

C. Gittergeräte

Für Untersuchungen unterhalb 1200 Å (Lyman-Gebiet) kommen allein Gitterspektrographen in Frage. Prinzipiell müssen wir zwei Hauptaufstellungsarten von Gittern unterscheiden:

1. Normaler (oder fast normaler) Strahleneinfall.
2. Streifender Einfall.

In der allgemeinen Praxis wird die erste Montierung vor allem im Schumann- und Lyman-Gebiet bis etwa 300 bis 400 Å angewandt, wogegen für kürzere Wellenlängen bis zu den Röntgenstrahlen mit streifender Inzidenz gearbeitet wird.

Um die Anzahl der abbildenden optischen Elemente möglichst klein zu halten, wegen der Energieverluste, werden vorwiegend konkave Gitter in Montierungen nach RUNGE und PASCHEN¹⁸, ROWLAND¹⁹ und EAGLE²⁰ verwendet. Einige Ausnahmen sind jedoch auch bekannt, wo ebene Diffraktionsgitter mit entsprechend

Tab. 2

| | Gitterkonstante | Verantwortlicher Physiker |
|--|-----------------------|---------------------------|
| 1. Hochschulinstitute: | | |
| John Hopkins University, Baltimore | 16,9 8,5 | Dr. STRONG |
| Mt. Wilson und Mt. Palomar Observatory Pasadena (Calif.) | 8,0 16,7 25,0 50,0 | Dr. BABCOCK |
| National Physical Laboratories, Teddington (GB) | 17,4 | Dr. SAYCE |
| Nobel Institute of Physics, Stockholm | 8,7 17,4 13,9 6,95 | Ing. LUNDIN |
| MIT Cambridge (Mass.) | 8,5 bis 50,0 | Dr. HARRISON |
| 2. Industrielabors: | | |
| Bausch & Lomb, Rochester | 16,7 11,12 8,35 | Dr. RICHARDSON |
| Applied Research Laboratories, Inc., Glendale (Calif.) | 10,4 6,94 | Dr. HASLER |
| Baird Association, Cambridge (Mass.) | 16,9 | Dr. LENGTON |
| Perkin Elmer Co. Glenbrook (Conn.) | 16,9 8,5 | Dr. STRONG (John Hopkins) |

¹⁷ *Handbuch der Experimentalphysik*, Band 21, Leipzig 1927, S. 250 ff. – Originalliteratur über Fluoritprismengeräte: V. SCHUMANN, *Wiener Akad. Ber. II a* (1893) 625. J. C. McLENNAN *et al.*, *Proc. Roy. Soc. B* 95 (1919) 316. H. HESE *et al.*, *Z. Physik* 81 (1933) 745. H. SPONER und W. W. WATSON, *Z. Physik* 56 (1929) 184. H. CORDES und H. SPONER, *Z. Physik* 63 (1930) 334. G. CARIO, H. D. SCHMIDT, *Z. Physik* 69 (1931) 719. C. LEISS, *Z. Physik* 71 (1931) 161. H. LEY und B. ARENS, *Z. physik. Chem. (B)* 17 (1932) 177. H. CORDES und H. SPONER, *Z. Physik* 79 (1932) 170. H. CORDES, *Z. Physik* 97 (1935) 603. V. J. HAMMOND und W. C. PRICE, *J. Sci. Instr.* 31 (1954) 104. D. G. AVERY, *J. Sci. Instr.* 34 (1957) 16.

¹⁸ C. RUNGE und F. PASCHEN, *Ann. Physik* 61 (1897) 641.

¹⁹ H. A. ROWLAND, *Philos. Mag.* 13 (1882) 469.

²⁰ A. EAGLE, *Astrophysic. J.* 31 (1910) 120.

mehr Kollimatorspiegeln verwandt wurden. In neuerer Zeit baute z. B. SILVERNAIL²¹ einen Plangitterspektrographen für einen sehr großen Wellenlängenbereich von 12000 Å bis 1500 Å für geophysikalische Messungen.

Plangitter haben vor allem den großen Vorteil, daß sie heute leicht und relativ billig als hochwertige Kopien²² erhältlich sind. Bezugsquellen für Gitter sind in Tabelle 2 zusammengestellt²³.

Die zurzeit vollständigsten theoretischen Grundlagen für die Anwendung von konkaven Gittern in der Spektroskopie hat BEUTLER²⁴ gegeben:

Legen wir ein kartesisches Koordinatensystem nach Abb. 5 so, daß sein Ursprung mit dem Zentrum der Gitteroberfläche zusammenfällt.

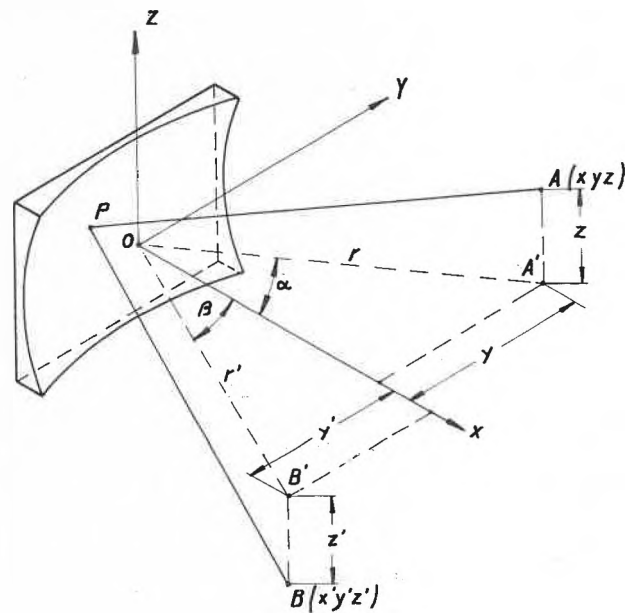


Abb. 5

Der Gitterpunkt P habe die Koordinaten $P(\xi, \omega, l)$, und die Gitterkonstante sei d . Die Wegdifferenz von zwei beliebigen Furchen ist

$$\frac{\omega}{d} m \lambda, \quad (1)$$

wobei m die Ordnungszahl des betreffenden Spektrums darstellt. Für die Funktion des Lichtweges F kann man schreiben:

$$F = \overline{AP} + \overline{PB} + \frac{\omega}{d} m \lambda \pm \frac{\lambda}{4}. \quad (2)$$

Die gestreuten Strahlen der verschiedenen Gitterpunkte P müssen in B mit derselben Phase ankommen, damit die Amplituden addiert werden.

Nach dem Prinzip von FERMAT hat die Funktion F ein Extremum für jeden Gitterpunkt P. Die Fokalbedingung der Strahlen in B in Abhängigkeit der Ordinate ω von P verlangt, daß die partielle Ableitung von F nach ω verschwinden muß:

$$\frac{\partial F}{\partial \omega} = 0, \quad (3)$$

²¹ C. J. SILVERNAIL, *J. Opt. Soc. Amer.* 47 (1957) 23.

²² Bezugsquelle: Bausch & Lomb Optical Co., Rochester (USA).

²³ E. INGELSTAM, *Ark. Fysik* 2 (1950) 105.

²⁴ H. G. BEUTLER, *J. Opt. Soc. Amer.* 35 (1945) 311.

ebenfalls gilt für die l -Koordinate:

$$\frac{\partial F}{\partial l} = 0. \quad (4)$$

Die Teilstrecken AP und PB kann man zusammengesetzt denken als:

$$\overline{AP}^2 = (x - \xi)^2 + (y - \omega)^2 + (z - l)^2 \quad (5)$$

und

$$\overline{PB}^2 = (x' - \xi)^2 + (y' - \omega)^2 + (z' - l)^2. \quad (6)$$

Für x und y respektive x' und y' führen wir Polarkoordinaten ein:

$$\left. \begin{aligned} x &= r \cdot \cos \alpha \\ y &= r \cdot \sin \alpha \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} x' &= r' \cdot \cos \beta \\ y' &= r' \cdot \sin \beta \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Für ein konkaves Gitter liegen alle Punkte P auf einer Kugeloberfläche, deren Krümmungsradius R sei. Die Koordinaten der Punkte P müssen daher folgende Beziehung erfüllen:

$$(R - \xi)^2 + \omega^2 + l^2 - R^2 = 0. \quad (9)$$

Daraus folgt für ξ :

$$\xi = R \pm [R^2 - (\omega^2 + l^2)]^{1/2}. \quad (10)$$

Dabei ist für ein konkaves Gitter allein das negative Vorzeichen sinnvoll.

Die Wurzel von (10) kann in eine Potenzreihe entwickelt werden:

$$\xi = \frac{\omega^2 + l^2}{2R} + \frac{(\omega^2 + l^2)^2}{8R^3} + \frac{(\omega^2 + l^2)^3}{16R^5} + \dots \quad (11)$$

Setzt man die Beziehungen (7), (8) und (11) in die Formel (5) bzw. (6) ein und entwickelt die Wurzel wieder in eine Reihe, so erhält man:

$$\overline{AP} = F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + \dots \quad (12)$$

beziehungsweise

$$\overline{PB} = F_1' + F_2' + F_3' + F_4' + \dots \quad (13)$$

Darin bedeuten:

$$F_1 = r - \omega \sin \alpha \quad (14)$$

$$F_1' = r' - \omega \sin \beta \quad (15)$$

$$F_2 = \frac{1}{2} \omega^2 \left(\frac{\cos^2 \alpha}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} \right) + \frac{1}{2} \omega^2 \frac{\sin \alpha}{r} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} \right) + \dots \quad (16)$$

$$F_2' = \frac{1}{2} \omega^2 \left(\frac{\cos^2 \beta}{r'} - \frac{\cos \beta}{R} \right) + \frac{1}{2} \omega^3 \frac{\sin \beta}{r'} \left(\frac{\cos^2 \beta}{r'} - \frac{\cos \beta}{R} \right) + \frac{1}{2} \omega^4 \frac{\sin^2 \beta}{r'^2} \left(\frac{\cos^2 \beta}{r'} - \dots \right) \quad (17)$$

$$F_3 = \frac{1}{2} l^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} \right) - \frac{lz}{r} + \frac{z^2}{2r} \quad (18)$$

$$F_3' = \frac{1}{2} l^2 \left(\frac{1}{r'} - \frac{\cos \beta}{R} \right) - \frac{lz'}{r'} + \frac{z'^2}{2r'} \quad (19)$$

$$F_4 = \frac{1}{2} l^2 \omega \frac{\sin \alpha}{r} \left(\frac{1}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} \right) + \frac{\omega \sin \alpha}{2r^2} (+2lz + z^2) \quad (20)$$

$$F_4' = \frac{1}{2} l^2 \omega \frac{\sin \beta}{r'} \left(\frac{1}{r'} - \frac{\cos \beta}{R} \right) + \frac{\omega \sin \beta}{2r'^2} (-2lz' + z'^2) \quad (21)$$

$$F_5 = \frac{(\omega^2 + l^2)^2}{8R^2} \left(\frac{1}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} \right) \quad (22)$$

$$F_5' = \frac{(\omega^2 + l^2)^2}{8R^2} \left(\frac{1}{r'} - \frac{\cos \beta}{R} \right) \quad (23)$$

$$F_6 = \frac{-\omega^4}{8r^2} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} \right)^2 - \frac{3\omega^5 \sin \alpha}{8r^3} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} \right)^2 \quad (24)$$

$$F_6' = \frac{-\omega^4}{8r'^2} \left(\frac{\cos^2 \beta}{r'} - \frac{\cos \beta}{R} \right)^2 - \frac{3\omega^5 \sin \beta}{8r'^3} \left(\frac{\cos^2 \beta}{r'} - \frac{\cos \beta}{R} \right)^2 \quad (25)$$

$$F_7 = \frac{(\omega^2 + l^2)^2}{8R^2} \cdot \frac{\omega \sin \alpha}{r} \left(\frac{1}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} \right) \quad (26)$$

$$F_7' = \frac{(\omega^2 + l^2)^2}{8R^2} \cdot \frac{\omega \sin \beta}{r'} \left(\frac{1}{r'} - \frac{\cos \beta}{R} \right) \quad (27)$$

Diese aufgeteilte Schreibweise hat den Vorteil, daß die physikalische Bedeutung der einzelnen Terme evident wird:

Die Glieder

$$(F_1 + F_1') = \text{const} \quad (28) \quad \text{und} \quad (F_2 + F_2') = 0 \quad (28)$$

ergeben die Abbildungsbedingungen, und zwar sowohl für ebene als auch für konkave Gitter.

Der Betrag von

$$(F_3 + F_3') \quad (29)$$

ist ein Maß für den Astigmatismus.

Aus

$$(F_4 + F_4') \quad (30)$$

erhält man das Koma und die Krümmung der Spektrallinien.

Die sphärische Aberration ist gegeben durch den Term:

$$(F_5 + F_5') \quad (31)$$

und bestimmt die nutzbare Gittergeometrie bei gegebenen α , β , R , d . Für bestimmte Gittermontierungen ist es möglich, den Ausdruck

$$F_6 + F_6' \quad (32)$$

verschwinden zu lassen.

$$F_7 + F_7' \quad (33)$$

stellt die Aberrationen höherer Ordnung dar und kann in den meisten Fällen gegen die sphärische Aberration vernachlässigt werden.

Setzt man die Ausdrücke (14) bis (27) in die Beziehung (2) ein, so erhält man die charakteristische Gittergleichung.

Eine approximative Gleichung für das Gitter erhält man aus (2), wenn lediglich die Ausdrücke F_1 und F_1' berücksichtigt

$$F^{(1)} = F_1 + F_1' + \frac{\omega}{d} m \lambda \quad (34)$$

und die Werte aus (14) und (15) substituiert werden.

Wendet man nun das Fermatsche Prinzip auf (34) an:

$$\frac{\partial F^{(1)}}{\partial \omega} = 0,$$

so erhält man die wohlbekanntete Gleichung, wie sie in den Lehrbüchern der Optik zu finden ist:

$$m \lambda = d (\sin \alpha + \sin \beta). \quad (35)$$

Der Einfallswinkel α ist immer positiv. Der Ausfallswinkel β ist positiv, wenn sich der gestreute Strahl auf derselben Seite des Lotes befindet wie der eintretende Strahl, im andern Falle ist β negativ.

Die Formel (35) gilt exakt für ein ebenes Gitter, da wir dort keine Fokussierung haben ($R = \infty$); alle höheren Terme $F_2 \dots$ sind exakt Null.

Auch für konkave Gitter gibt diese Beziehung einige wichtige, wenn auch approximative Informationen, allerdings nicht über die Abbildung selbst, da sie die Größen r und r' nicht enthält.

Wenden wir nun die Fermatsche Bedingung auf den Term $F_2 + F_2'$ an:

$$\frac{\partial}{\partial \omega} (F_2 + F_2') = 0, \quad (36)$$

indem wir die Werte (16) und (17) einsetzen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (F_2 + F_2')}{\partial \omega} = & \omega \left(\frac{\cos^2 \alpha}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} + \frac{\cos^2 \beta}{r'} - \frac{\cos \beta}{R} \right) + \\ & + \frac{3}{2} \omega^2 \left[\frac{\sin \alpha}{r} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{\sin \beta}{r'} (\dots) \right] + \dots = 0. \end{aligned} \quad (37)$$

Damit das erste Glied von (37) verschwindet, muß der Ausdruck in der Klammer Null sein:

$$\cos \alpha \left(\frac{\cos \alpha}{r} - \frac{1}{R} \right) + \cos \beta \left(\frac{\cos \beta}{r'} - \frac{1}{R} \right) = 0. \quad (38)$$

Eine in α und β symmetrische Lösung von (38) heißt z. B.:

$$\begin{aligned} r &= R \cdot \cos \alpha, \\ r' &= R \cdot \cos \beta. \end{aligned} \quad (39)$$

Dies ist die Polarkoordinatendarstellung des bekannten Rowland-Kreises vom Radius $R/2$.

Die meisten Gittermontierungen im Vakuumultraviolett basieren auf dieser einen Lösung (39) der Gleichung (37), d. h. Eintritts- und Austrittsspalt befinden sich exakt auf dem Rowland-Kreis. Die Aufstellung nach WADSWORTH²⁵, die einer asymmetrischen Lösung von (38) entspricht, mit den Werten:

$$\begin{aligned} r &= \infty \quad (\text{paralleles Licht}) \text{ und} \\ \beta &= 0 \quad (\text{Bildpunkt auf der Normalen}) \end{aligned} \quad (40)$$

ist für die Vakuumspektroskopie weniger günstig, da sie neben dem Konkavgitter ein weiteres optisches Element, Fluoritlinse oder Kollimatorspiegel, erfordert.

Betrachten wir nun einige Montierungen, wie sie in modernen Geräten zur Anwendung kommen. Für die klassischen Vakuumspektrographen verweisen wir auf die schönen Darstellungen von BOMKE²⁶ und BOYCE²⁷.

Spektrographen

Vakuumtechnisch sehr vorteilhaft ist die Gitteraufstellung von EAGLE²⁰ ($\alpha \approx \beta$), da sie eine sehr gedrungene Ausführung des Vakuumgefäßes erlaubt. Der 1-Meter-Gitterspektrograph von MIESCHER²⁸ befindet sich in einem Rohr von 30 cm Durchmesser und 1,2 m Länge.

²⁵ F. L. O. WADSWORTH, *Astrophysic. J.* 3 (1896) 54.

²⁶ H. BOMKE, *Vakuumspektroskopie*, Leipzig 1937.

²⁷ J. C. BOYCE, *Rev. Mod. Physics* 13 (1941) 1.

²⁸ Prof. Dr. E. MIESCHER, Physikalisches Institut der Universität Basel. Spektrograph beschrieben in: M. CHRETIEN, *Helv. Physica Acta* 23 (1950) 259.

Etwas nachteilig bei dieser Aufstellung ist die Notwendigkeit einer Gitterrotation und -translation bei einer Änderung der Wellenlängenintervalleinstellung. Das Vakuum von 10^{-3} Torr wird beim MIESCHERSchen Apparat mit einer BBC-Molekularpumpe in etwa 15 min erreicht.

Kürzlich baute WILKINSON²⁹ einen hochauflösenden EAGLE-Vakuumspektrographen.

BILLS³⁰ konstruierte einen Spektrographen in RUNGE-PASCHEN-Anordnung mit einem 2-Meter-Gitter und zwei festen Eintrittsspalten für die Bereiche 1200 bis 3000 Å beziehungsweise 2800 bis 6500 Å. Der große Wellenlängenbereich außerhalb des Vakuumultraviolets wurde gewählt, um mit dem Gerät auch die klassischen Stahl- und Nickellegierungsanalysen durchzuführen.

Nach dem Vorbild von MIESCHER entwarf MILAZZO³¹ einen Spektrographen mit einem 1-Meter-Bausch-&-Lomb-Gitter von 1200 Furchen/mm und einer gravierten Fläche von 40×80 mm. Der Photokassettenraum kann vom Gitterraum licht- und vakuumdicht abgeschlossen werden, was ein rasches Auswechseln der Photoplatten ermöglicht, ohne daß das ganze Vakuum zerstört werden muß.

Ein Spektrograph³² mit einem 1,5-Meter-ARL-Gitter von 960 Furchen/mm in RUNGE-PASCHEN-Montierung wurde vor allem nach dem Gesichtspunkt einer photoelektrischen Messung einzelner ausgewählter Spektrallinien gebaut.

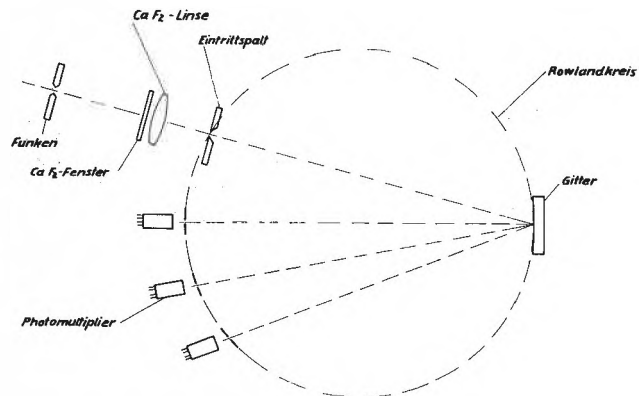


Abb. 6

Den prinzipiellen Aufbau erkennt man aus Abb. 6. Der Funkenkammerraum ist vom optischen Teil durch eine Fluoritlinse, die den Funken auf das Gitter abbildet, getrennt.

²⁹ P. G. WILKINSON, *J. Mol. Spectr.* 1 (1957) 288.

³⁰ K. M. BILLS, *Angew. Chem.* 66 (1954) 205.

³¹ G. MILAZZO, *Proceedings of the Colloquium Spectroscopicum Internationale VI*, Amsterdam 1956, S. 474. Dieses Gerät wird heute kommerziell hergestellt von der Firma Optica, Milano.

³² E. LÜSCHER, *Helv. Physica Acta* 28 (1955) 492. Dieses Gerät ist heute im Handel unter dem Namen Quantovac bekannt und wird von der Firma Applied Research Laboratories Inc., Clendale (Calif.), hergestellt.

Die Photomultiplier sind mit LiF-Fenstern abgetrennt und befinden sich in einer ersten Ausführung in einer reinen Stickstoffatmosphäre. In einer zweiten Anordnung wurden die Stirnfenster der Multiplier selbst mit «O»-Ring an das Vakuumgefäß angeschlossen. Die Photoströme sind den Linienintensitäten proportional. Da das Zeitintegral der Linienintensitäten interessiert, werden Polystyrenkondensatoren durch die Photoströme aufgeladen, die dann einzeln abgetastet und deren Ladungen auf einem Potentiometerschreiber registriert werden.

HERZBERG und DOUGLAS³³ beschrieben eine Methode zur Separierung der Spektren höherer Ordnung, indem sie eine Vorzerlegung des Spektrums mittels eines zweiten Gitters, das in streifendem Einfall arbeitet, vornehmen nach Abb. 7.

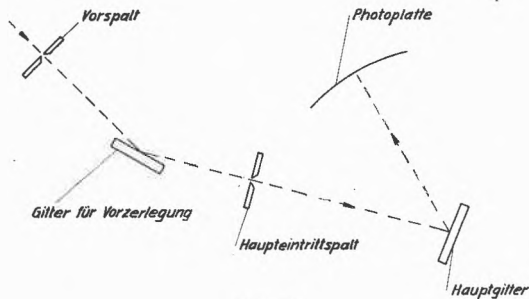


Abb. 7

Bei geeigneter Wahl der Gitterkonstanten des Vorzerlegungsgitters kann, wie die Autoren zeigten, der Astigmatismus des Gesamtsystems kompensiert werden.

Spektrographen mit streifendem Einfall

Für Messungen im extremen Lyman-Gebiet (kleiner als 200 Å) gibt es keine Substanz, die bei normalem Lichteinfall ein noch merkliches Reflexionsvermögen aufweist. Auch hier wollen wir nicht oft Wiederholtes noch einmal wiedergeben sowohl in bezug auf die Theorie als auch in bezug auf die Ausführungsformen^{26, 27, 34}.

Von den neueren Konstruktionen seien der 6,8-Meter-Vakuumspektrograph von BREHM und BENZIE³⁵ und der 1-Meter-Apparat von GREINER³⁶ erwähnt.

Spalt, Gitter und Photokassettenhalter sind beim GREINERschen Gerät auf einer Stangenführung befestigt. Die Plattenkassette kann mit einem Elektromagneten von außen verschoben werden. Dank einer beweglichen Blende können sechs Spektren auf einer Platte aufgenommen werden. Anstelle der Photoplatte kann ein Photomultiplier eingesetzt werden. Die Ortsablesung des Multipliers wird elektrisch nach außen übertragen.

³³ A. E. DOUGLAS und G. HERZBERG, *J. Opt. Soc. Amer.* 47 (1957) 625.

³⁴ E. EKEFORS, *Z. Physik* 71 (1931) 53. G. ARCIDSSON, *Ann. Physik* 12 (1932) 787. M. SIEGBAHN und T. MAGNUSON, *Z. Physik* 95 (1935) 133. G. RATHENAU und P. K. PEERLKAMP, *Physica* 2 (1935) 125. N. ASTOINE, B. VODAR und J. ROMAND, *J. Physic. Rad.* 16 (1955) 491.

³⁵ R. K. BREHM und G. BENZIE, *Rev. Sci. Instr.* 28 (1957) 552.

³⁶ H. GREINER, *Z. Instrumentenkde.* 65 (1957) 112.

Monochromatoren

Zur Variation der Wellenlänge im Austrittsspalt sind verschiedene Verfahren beschrieben worden. Bei einer Reihe von Arbeiten wird der Austrittsspalt bei festem Eintrittsspalt auf dem Rowland-Kreis bewegt.

Nachteil dieser Anordnung ist das Wandern des Lichtbündels hinter dem Austrittsspalt, der jedoch weniger ins Gewicht fällt, wenn der Photomultiplier direkt mit dem beweglichen Spalt verbunden ist³⁷. DOUZOU und GERSTENKORN³⁸ verschieben bei festem Gitter und Austrittsspalt den Eintrittsspalt samt Lichtquelle und verhindern dadurch das Wandern des Lichtbündels.

Andere Autoren³⁹ drehen das Gitter bei feststehenden Spalten um die z-Achse (vgl. Abb. 5). Solche Monochromatoren zeichnen sich durch kleine Vakuumgefäße aus. Bei einer derartigen Gitterrotation tritt allerdings im Austrittsspalt eine Defokussierung auf, die das nutzbare Wellenlängenintervall auf einige hundert Ångström beschränkt.

Fräulein ROBIN⁴⁰ führt zur Gitterrotation gleichzeitig eine Translation aus, um die Defokussierung zu korrigieren. Eine sehr interessante Montierung wurde von FUJIOKA und ITO⁴¹ einerseits und fast gleichzeitig von TOUSEY *et al.*⁴² andererseits vorgeschlagen und ausgeführt, indem diese beiden Gruppen bei fast senkrechter Inzidenz arbeiten und das Gitter auf Schienen längs des Rowland-Kreises gleiten lassen.

Der prinzipielle Aufbau eines solchen Spektrometers ist in Abb. 8 gegeben^{42 a}.

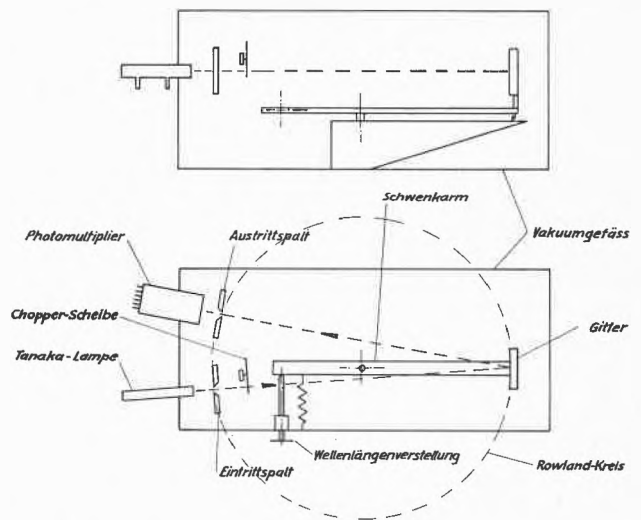


Abb. 8

³⁷ E. R. PIÖRE *et al.*, *Rev. Sci. Instr.* 23 (1952) 8. J. P. CURTIS, *Physic. Rev.* 94 (1954) 908.

³⁸ P. DOUZOU und S. GERSTENKORN, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 239 (1954) 49.

³⁹ E. P. LITTLE, *J. Opt. Soc. Amer.* 36 (1946) 168. J. M. FERGUSON, *Physic. Rev.* 66 (1944) 220. W. W. PARKINSON und F. E. WILLIAMS, *J. Opt. Soc. Amer.* 39 (1949) 705. J. H. BOLTON und F. E. WILLIAMS, *Brit. J. Appl. Physics* 4 (1953) 6.

⁴⁰ S. ROBIN und B. VODAR, *J. Physic. Rad.* 13 (1952) 492.

⁴¹ Y. FUJIOKA und R. ITO, *Sci. Light (Tokyo)* 1 (1951) 1.

⁴² R. TOUSEY und F. S. JOHNSON, *J. Opt. Soc. Amer.* 41 (1951) 696.

^{42 a} E. LÜSCHER, *Helv. Physica Acta* 31 (1958) 551.

Der Gitterhalter ist auf einem Arm, der um den Mittelpunkt des Rowland-Kreises drehbar ist, montiert. Über eine Vakuumdrehdurchführung wird eine Schraube angetrieben, die die Bewegung dieses Armes vermittelt. Damit eine Durchbiegung des Armes vermieden wird, rollt dieser auf einer ebenen Platte, die justierbar ist. Der Gitterhalter ist so ausgebildet, daß er in den sechs Freiheitsgraden eingerichtet werden kann.

Die auf dem Rowland-Kreis fest montierten, in ihrer Breite kontinuierlich veränderbare Spalte (Ein- und Austritt) können zur Justierung um die Strahlenachsen rotiert werden. Der Spaltmechanismus ist in Abb. 9 aufgezeichnet.

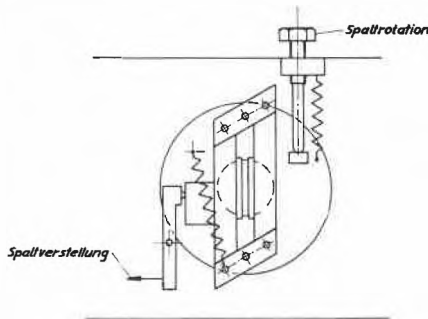


Abb. 9

Die Spaltbreite kann für beide Spalte unabhängig voneinander von außen zwischen 0,01 und 2 mm variiert werden. Die Lichtquelle kann mit einem Kugelschliff direkt vor dem Eintrittsspalt angeschlossen werden.

Ein Nachteil der oben beschriebenen Anordnung ist die Verschiebung des Strahlenbündels relativ zum Gitter, was verhindert werden kann, indem eine feste Blende vor das Gitter gebracht wird.

Eine völlig neuartige Monochromatoranordnung schlägt SEYA⁴³ vor, dessen Theorie von GREINER⁴⁴ noch vervollständigt wurde. Eine Monochromatorkonstruktion auf Grund der SEYA-Theorie wurde von NAMIOKA⁴⁵ ausgeführt.

SEYA faßt die Fokussierbedingung (37) von BEUTLER als eine Entwicklung nach Potenzen von $\frac{\omega}{R}$ auf.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \omega} (F_2 + F_2') &= \frac{\omega}{R} (\varrho \cos^2 \alpha - \cos \alpha + \varrho' \cos^2 \beta - \cos \beta) + \\ &+ \frac{3}{2} \frac{\omega^2}{R^2} [\varrho \sin \alpha (\varrho \cos^2 \alpha - \cos \alpha) + \\ &+ \varrho' \sin \beta (\varrho' \cos^2 \beta - \cos \beta)] + \\ &+ \frac{4}{2} \frac{\omega^3}{R^3} [\varrho^2 \sin^2 \alpha (\varrho \cos^2 \alpha - \cos \alpha) + \\ &+ \varrho'^2 \sin^2 \beta (\varrho' \cos^2 \beta - \cos \beta)] + \dots 0, \end{aligned} \quad (41)$$

worin:

$$\varrho = \frac{R}{r} \quad \varrho' = \frac{R}{r'}$$

Wie wir bereits in (39) gesehen haben, wird diese Fokussierbedingung (37) bzw. (41) für beliebige ω exakt erfüllt, wenn Eintritts- und Austrittsspalt auf dem Rowland-Kreis liegen. SEYA vernachlässigt in (41) die Glieder zweiter und höherer Ordnung und sucht für das erste Glied von (41) eine Näherungslösung unter der Bedingung, daß für ein festes r und einen kon-

stanten Winkel $\alpha - \beta$ bei der Rotation des Gitters um eine z-Achse durch 0 die Abweichung $\Delta r'$ der Bildweite r' vom Abstand Ursprung-Austrittsspalt ein Minimum wird.

Der Drehwinkel des Gitters ist durch den gewünschten Wellenlängenbereich bestimmt.

Bezeichnen wir den Winkel zwischen einfallendem und austretendem Strahl mit $\alpha - \beta = \varphi$ und entwickeln das erste Glied von (41) in eine Taylor-Reihe, da wir $\alpha = \alpha_0 + \Delta \alpha$ setzen können, weil die Variation von α als klein vorausgesetzt werden darf, so erhält man:

$$\begin{aligned} &\left[\frac{\cos^2 \alpha_0}{r} + \frac{\cos^2 (\alpha_0 - \varphi)}{r'} - \frac{\cos \alpha_0 + \cos (\alpha_0 - \varphi)}{R} \right] (\Delta \alpha)^0 + \\ &+ \left[-\frac{\sin 2\alpha_0}{r} - \frac{\sin 2(\alpha_0 - \varphi)}{r'} - \frac{\sin \alpha_0 + \sin (\alpha_0 - \varphi)}{R} \right] \Delta \alpha + \\ &+ \left[-\frac{2 \cos 2\alpha_0}{r} - \frac{2 \cos 2(\alpha_0 - \varphi)}{r'} + \frac{\cos \alpha_0 + \cos (\alpha_0 - \varphi)}{R} \right] \cdot \\ &\quad \cdot \frac{(\Delta \alpha)^2}{2} = 0. \end{aligned} \quad (42)$$

Damit diese Beziehung (42) für beliebige $\Delta \alpha$ erfüllt wird, müssen die Koeffizienten von $(\Delta \alpha)^0$, $\Delta \alpha$ und $(\Delta \alpha)^2$ einzeln verschwinden. Man erhält ein lineares, homogenes Gleichungssystem mit den unbekanntenen Größen:

$$\frac{1}{r}, \frac{1}{r'} \text{ und } \frac{1}{R},$$

d. h. die folgende Determinante muß verschwinden:

$$\begin{vmatrix} \cos^2 \alpha_0 & \cos^2 (\alpha_0 - \varphi) & -\cos \alpha_0 - \cos (\alpha_0 - \varphi) \\ -\sin 2\alpha_0 & -\sin 2(\alpha_0 - \varphi) & \sin \alpha_0 + \sin (\alpha_0 - \varphi) \\ -2 \cos 2\alpha_0 & -2 \cos 2(\alpha_0 - \varphi) & \cos \alpha_0 + \cos (\alpha_0 - \varphi) \end{vmatrix} \quad (43)$$

In seiner Arbeit schreibt SEYA: "As it is impossible to solve this complicated equation (43) analytically, we adopt a method of numerical calculation", und erhält die günstigsten Werte approximativ für den Bau eines Monochromators:

$$\begin{aligned} \varphi &= 70^\circ 15', \\ \varrho &= \frac{R}{r} = 1,2247. \end{aligned} \quad (44)$$

Entgegen der Ansicht von SEYA konnte GREINER zeigen, daß die Determinante (43) sich explizite lösen läßt, und zwar ergeben sich drei Lösungen, die mit den numerischen Resultaten von SEYA übereinstimmen:

$$\begin{aligned} \varphi_{(1)} &= \alpha_0 + \arctan \left[\frac{\sqrt{3 + 3 \operatorname{tg}^2 \alpha_0} - 2 \operatorname{tg} \alpha_0}{\sqrt{3 + 3 \operatorname{tg}^2 \alpha_0} - 2 \operatorname{tg} \alpha_0} \right] \\ \varphi_{(2)} &= \alpha_0 + \arctan \left[-\frac{\sqrt{3 + 3 \operatorname{tg}^2 \alpha_0} - 2 \operatorname{tg} \alpha_0}{\sqrt{3 + 3 \operatorname{tg}^2 \alpha_0} - 2 \operatorname{tg} \alpha_0} \right] \\ \varphi_{(3)} &= 0 \end{aligned} \quad (45)$$

Nach Berichtigung einiger kleinerer Unrichtigkeiten (Vorzeichenfehler, Vertauschung von ϱ und ϱ') erhält man für die optimalen Werte von φ und ϱ in einem Spektralbereich, der das Lyman- und Schumann-Gebiet umfaßt, für einen Rowland-Kreisdurchmesser von 1 m und einer Gitterkonstanten von

$$d = \frac{1}{600} \text{ mm}$$

folgende Werte:

$$\begin{aligned} \Delta \alpha &= + 6'' & \varphi &= 70^\circ 30' \\ \varrho &= 1,224531 & r &= 816,689 \text{ mm} \\ \langle \varrho' \rangle &= 1,224516 & \langle r' \rangle &= 816,649 \\ \Delta \varrho' &= \leq \pm 8 \cdot 10^{-6} & \Delta r' &= \leq \pm 0,006 \text{ mm} \end{aligned}$$

Der Nachteil dieser SEYA-Montierung sind die relativ großen Einfallswinkel und Austrittswinkel ($\alpha - \beta = 70^\circ 30'$)

⁴³ M. SEYA, *Sci. Light* 2 (1952) 8.

⁴⁴ H. GREINER und E. SCHÄFFER, *Optik* 14 (1957) 263.

⁴⁵ T. NAMIOKA, *Sci. Light* 3 (1954) 15.

Lichtdetektoren der Vakuumspektroskopie

Von E. LÜSCHER *

A. Photographische Methoden

Prinzipiell können zwei Verfahren angewandt werden:

1. Schumann-Emulsionen
2. Imprägnierte Emulsionen.

Es ist eine große Erleichterung, daß heute gute Schumann-Emulsionen im Handel erhältlich sind, so daß auf eine eigene Herstellung verzichtet werden kann. Diese Emulsionen sind sowohl auf Platten als auch auf Filmen lieferbar.

| Hersteller | Bezeichnung |
|-------------------------|----------------|
| Eastman Kodak | SWR |
| Ilford | Q-1, Q-2 |
| Hilger | Schumannplatte |

Bei den imprägnierten Emulsionen wird eine Fluoreszenz an der Oberfläche der Emulsion durch das einfallende Licht erzeugt. HARRISON¹ versah die Emulsionsoberfläche mit einem Ölfilm. ROMAND und Fräulein BALLOFFET² sensibilisierten ihre Platten mit Natriumsalicylat, welches die Autoren aus einer größeren Anzahl³ fluoreszierender Substanzen als die empfindlichste gefunden hatten.

Unangenehm bei dieser Technik der imprägnierten Emulsionen ist, daß vor dem Entwickeln die fluoreszierende Substanz herausgelöst werden muß.

B. Photoelektrische Methoden

Die großen Fortschritte der letzten zwanzig Jahre in der Entwicklung von Photomultipliern fanden ihren Niederschlag auch in der Vakuumspektroskopie⁴. Die große Schwierigkeit liegt in der Transparenz für extrem ultraviolette Strahlen des Quarzkolbens der Multiplier.

DUNKELMAN und LOCK⁵ ersetzten den Glaskolben eines RCA-1P28-Photomultipliers durch einen solchen aus Quarz, dadurch konnte dieser bis 1550 Å verwendet werden. Einzelne ausgesuchte EMI-Multiplier Type 6094 können nach neueren Messungen bis gegen 1750 Å benutzt werden.

Am häufigsten wird heute das Ultraviolett mittels Fluoreszenzschirmen in Sichtbares konvertiert. Die ersten Anwendungen von derart sensibilisierten Multipliern für das Schumann-Gebiet gehen auf WATANABE und Mitarbeiter⁶ zurück.

Damit eine möglichst gute Geometrie erreicht wird, trägt man die fluoreszierende Schicht direkt auf den Glaskolben auf. WATANABE⁶ erzielte mit Natriumsalicylat die höchste Quantenausbeute im Intervall 900 bis 2000 Å. Andere Autoren geben den Vorzug Calciumwolframat für das Schumann-Gebiet⁷ und Lyman-Gebiet⁸. Die Fluoreszenzschicht muß ziemlich häufig erneuert werden, da sie wegen des hohen Dampfdruckes der Bindemittel nicht fest klebt. Für Messungen im Schumann-Gebiet allein kann diese Schicht mit einem Fluoritfenster geschützt werden nach Abb. 1.

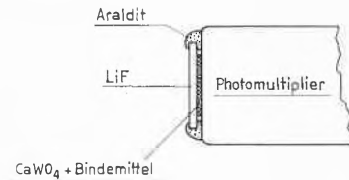


Abb. 1

Die Kathode der Multiplier ist sehr empfindlich auf Verunreinigungen. Alle Versuche, ein transparentes Fenster auf den Glaskolben eines Photomultipliers zu kleben, blieben bis heute erfolglos. Neuerdings werden Messungen⁹ mit einem AfIF-Multiplier im Gebiet zwischen 1500 und 2000 Å durchgeführt, der ein angeschmolzenes Saphirfenster¹⁰ auf der Stirnseite besitzt, wie in Abbildung 2 ersichtlich ist.

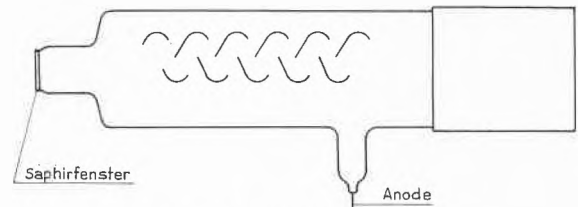


Abb. 2. AfIF-Photomultiplier

Die elektronische Meßanordnung ist in Abb. 3 aufskizziert.

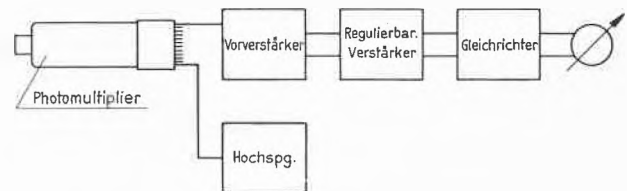


Abb. 3

Das Licht wird mit einer Chopper-Frequenz von 11 Hertz zerhackt, damit eine Wechselstromverstärkung angewandt werden kann¹¹. Die Frequenz wurde so niedrig gewählt, daß die Verstärkeranordnung auch zusammen mit Thermoelementen

* Technische Hochschule, Lausanne.

¹ C. R. HARRISON, *J. Opt. Soc. Amer.* 11 (1925) 113.

² J. ROMAND und G. BALLOFFET, *C. R. Group. Avanc. Meth. Spectr.* 18 (1955) 191.

³ J. ROMAND, private Mitteilung.

⁴ E. P. LITTLE, *J. Opt. Soc. Amer.* 36 (1946) 168.

⁵ L. DUNKELMAN und C. LOCK, *J. Opt. Soc. Amer.* 41 (1951) 802.

⁶ F. S. JOHNSON, K. WATANABE und R. TOUSEY, *J. Opt. Soc. Amer.* 41 (1951) 702.

⁷ E. LÜSCHER, *Proceedings of the Colloquium Spectroscopicum Internationale VI*, Amsterdam 1956, S. 71.

⁸ D. H. THURNAN, *J. Opt. Soc. Amer.* 46 (1956) 346.

⁹ Noch unveröffentlichte Messungen.

¹⁰ Dieser Multiplier wurde von Herr Dr. BAUMGARTNER am Institut für technische Physik der ETH entwickelt.

¹¹ J. DURAND, R. DESSOULAVY und E. LÜSCHER, *Z. angew. Math. Physik* 9 (1958) 296.

verwendet werden kann. Wegen der Trägheit dieser Elemente soll nicht höher als mit etwa 15 Hz Wechsellicht gearbeitet werden.

HINTEREGGER und WATANABE¹² benutzten mit Erfolg eine offene, direkt im Vakuum montierte Photozelle (ohne Dynodensystem), wobei sie als Kathodenmaterial Ni, Pt und W verwendeten. Kann bei genügend hohem Vakuum gearbeitet werden (10^{-7} Torr), besteht die Möglichkeit, ein offenes Elektronenvervielfachersystem anzuwenden, analog den Ionennachweismethoden¹³ in der Massenspektroskopie. Es ist dabei notwendig, die Dynoden durch Glühen im Vakuum jedesmal neu zu aktivieren, wenn das System längere Zeit an der Luft steht.

Geiger-Müller-Zählrohre wurden bereits sehr früh auch als Lichtzähler gebaut¹⁴. Man kann solche Zählrohre mit einem Fluoritfenster versehen und auf der Innenseite eine Cadmiumschicht zur Erhöhung des Photoeffektes aufdampfen¹⁵. Die

¹² H. E. HINTEREGGER und K. WATANABE, *J. Opt. Soc. Amer.* 43 (1953) 604.

¹³ J. S. ALLEN, *Physic. Rev.* 55 (1939) 966. A. A. COHEN, *Physic. Rev.* 63 (1943) 219. W. T. LELAND, *Physic. Rev.* 77 (1950) 634. J. S. ALLEN, *Proc. I.R.E.* 38 (1950) 346. D. W. TURNER, *Nature* 179 (1957) 1022.

¹⁴ H. NEUERT, *Arch. Tech. Messen*, Lieferung 120, J. 076-1 (1941). B. RAJEWSKY, *Ann. Physik* 20 (1934) 13.

¹⁵ Siehe 7.

Lebensdauer solcher Zählrohre ist nicht sehr groß, da wahrscheinlich während des Betriebes Dämpfe aus dem Klebemittel (Araldit, Glyptal) entweichen.

C. Thermoelemente¹⁷

Präzisionsintensitätsmessungen müssen mit Thermoelementen ausgeführt werden. Wohl findet man Thermoelemente naturgemäß in der Infrarotspektroskopie; zur Aufnahme von genauen Intensitätsstandards werden jedoch auch im Vakuumgebiet solche angewandt.

PACKER und LOCK¹⁶ benutzten ein Thermoelement im Bereich 2600 bis 900 Å zur Bestimmung von Linienintensitäten. Die Empfindlichkeit wird mit $1,6 \mu\text{V}/\mu\text{W}$ angegeben. Versuche, auch pneumatische Strahlungsempfänger¹⁸ im Vakuumultraviolett anzuwenden, sind bis heute unterblieben, trotz der sehr hohen Empfindlichkeit. Die nachweisbare Grenzleistung wird mit besser als $6 \cdot 10^{-11}$ Watt angegeben.

¹⁶ D. M. PACKER und C. LOCK, *J. Opt. Soc. Amer.* 41 (1951) 699.

¹⁷ Es sei auf den zusammenfassenden Aufsatz von L. GEILING, *Z. angew. Physik* 3 (1951) 467, hingewiesen.

¹⁸ M. J. E. GOLEY, *Rev. Sci. Instr.* 20 (1949) 816.

Der Einfluß von Substituenten auf die chemische Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen

Von A. V. WILLI

Forschungsinstitut der Dr. A. Wander AG, Bern
(Leiter: Prof. Dr. med. G. SCHÖNHOLZER)

Schluß

C. Die Hammettsche Regel

1. Empirische Grundlagen

An Reaktionen aromatischer Verbindungen zeigen sich sehr deutlich Zusammenhänge zwischen den Wirkungen der gleichen Substituenten auf verschiedene Vorgänge. So sinken die Aziditätskonstanten aromatischer Säuren ausnahmslos in der folgenden Rangordnung der Substituenten: *p*-NO₂, *m*-NO₂, *m*-Cl, *p*-Cl, H, *m*-CH₃, *p*-CH₃, *p*-OCH₃, *p*-NH₂. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um Benzoesäuren, Phenyllessigsäuren, Phenole oder Aniliniumionen handelt. Die gleiche Reihenfolge gilt z. B. auch für die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse von Benzoesäureestern und Benzamiden. Die Daten für die saure Hydrolyse von Benzamiden sowie für die Alkylierung von N,N-Dimethylanilinen steigen dagegen in der angegebenen Reihenfolge. Wie HAMMETT gefunden hat, gelten diese Beziehungen für *meta*- und *para*-Substituenten sogar quantitativ – allerdings mit einer gewissen Streuung. Bei graphischer Darstellung der Werte für $\log k$ der betreffenden Reaktionen in Abhängigkeit von $\log(K/K_0)$ für die Azidität substituierter Benzoesäuren werden gerade Linien erhalten (Abb. 2). Es gilt also:

$$\log k = \log k_0 + \rho \cdot \log(K/K_0) \quad (9)$$

$$\text{oder:} \quad \log(k/k_0) = \rho \cdot \sigma \quad (10a)$$

$$\log(K/K_0) = \rho \cdot \sigma \quad (10b)$$

Gleichung (10) ist die allgemein übliche Form der HAMMETTSchen Regel²⁷. Darin bedeutet σ ein nur vom Substituenten abhängiger Parameter, während die Konstante ρ für die betreffende Reaktion und für die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) charakteristisch ist. Die σ -Werte sind nach Gleichung (11) definiert durch die Substituenteneffekte auf die thermodynamische Aziditätskonstante von Benzoesäure in Wasser bei 25°:

$$\sigma \equiv \log(K/K_0)_{\text{Benzoesäuren}} \quad (11)$$

Diese Definition ist gleichbedeutend mit der Festlegung, daß für die Aziditätskonstanten der substituierten Benzoesäuren unter den erwähnten Bedingungen $\rho = 1$ betragen soll. Die Gültigkeit von Gleichung (10) wurde im Jahre 1937 von HAMMETT an 52 verschiedenen Reaktionen aromatischer Verbindungen demonstriert. Dabei handelte es sich teils um Geschwindigkeitskonstanten, teils um Gleichgewichtskonstanten. 16 Jahre später führte JAFFÉ³¹ eine Neuuntersuchung der HAMMETTSchen Regel durch, in der er 204 Reaktionen als Bei-

³¹ H. H. JAFFÉ, *Chem. Rev.* 53 (1953) 191. Dort weitere Referenzen.

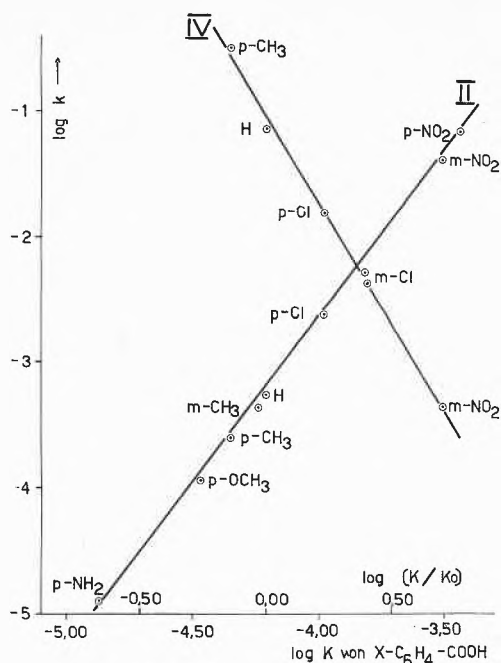


Abb. 2. HAMMETT-Beziehung

II: Basische Hydrolyse substituierter Benzoesäureäthylester in 85 prozentigem Äthanol, 25°

IV: Benzoylierung substituierter Aniline in Benzol, 25°

spiele erwähnte – unter Weglassung aller Meßreihen mit Daten für weniger als vier verschiedene Substituenten. Ferner konnte die HAMMETT-Beziehung auch auf experimentelle Daten ganz anderer Art angewandt werden, nämlich auf Substituentenwirkungen auf Infrarotabsorptionsfrequenzen, Absorptionslinien der magnetischen Kernresonanz und polarographische Halbwellenpotentiale³¹.

In allen Beispielen zeigt sich eine mehr oder weniger starke Streuung der Punkte um die Regressionslinie. So wird zur Bestimmung der ρ -Werte die Methode der kleinsten Quadrate angewandt.

Zur Ermittlung neuer σ -Werte hat man bisher an verschiedenen Reaktionen mit bekannten ρ -Werten für den betreffenden Substituenten $\log(k/k_0)$ bestimmt und dann aus den nach Division durch ρ erhaltenen Zahlen das Mittel gebildet. Die so gewonnenen Resultate hingen manchmal stark davon ab, welche Reaktionen dann zufällig gerade gemessen worden waren. Daher ist man neuerdings wieder dazu übergegangen, sich streng an die ursprüngliche Definition der σ -Werte (Gleichung 11) zu halten³² und diese allein aus den Aziditätskonstanten der Benzoesäuren abzuleiten – wenigstens so weit das möglich ist.

Bei Reaktionen an Phenolen, Anilinen und Sulfonaniliden weichen die experimentellen Daten für mesomeriefähige Elektronenakzeptorsubstituenten (p -NO₂ u. a.) stark von Gleichung (10) ab. Die HAMMETT'sche Regel bleibt jedoch erhalten, wenn man für jeden der betreffenden Substituenten einen anderen viel höheren σ -Wert einführt^{27, 31}, z. B. +1,27 statt +0,778 für p -NO₂. Dieser mit σ^- bezeichnete Wert ist nur auf die erwähnten

³² D. H. MCDANIEL und H. C. BROWN, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 420.

Reaktionen an mesomeriefähigen Elektronendonorguppen anzuwenden, während für alle anderen Reaktionen an Seitenketten (d. h. nicht direkt am Benzolring) das normale σ gilt. Die entsprechende Duplizität der σ -Werte besteht offenbar auch für mesomeriefähige Substituenten mit Elektronendonoreigenschaften. So findet man für p -NH₂ und p -N(CH₃)₂ an Reaktionen von Anilinen, Sulfonaniliden und Phenolen viel schwächer negative Substituentenkonstanten^{14, 33-36} als an Reaktionen von Carbonsäurederivaten (Esterhydrolyse u. a.).

Weitere Abweichungen von der HAMMETT'schen Regel in ihrer ursprünglichen Form zeigen sich bei Reaktionen, die über Zwischenstufen mit positiven Ladungen (bzw. Oktettlücken) auf direkt an den aromatischen Ring gebundenen Atomen verlaufen, z. B. bei der Solvolyse von Arylmethylhalogeniden, der aromatischen Nitrierung und Halogenierung (Angriff von NO₂⁺ oder Hal⁺) sowie bei der Decarboxylierung nach dem S_E2-Mechanismus (Angriff von H⁺). Alle diese Reaktionen werden durch Elektronendonorsubstituenten beschleunigt, die von der *para*-Stellung aus viel stärker wirken als auf Grund ihrer σ -Werte zu erwarten. Aus den Solvolysegeschwindigkeiten von substituierten Phenylmethylcarbinylchloriden haben BROWN und OKAMOTO³⁷ für eine Reihe von *para*-Substituenten die sogenannten σ^+ -Werte ermittelt, nachdem ρ mit Hilfe der Daten für die *meta*-Substituenten festgelegt worden war. Die σ^+ -Werte sind in allen Fällen stärker negativ oder schwächer positiv als die entsprechenden σ -Werte, sofern es sich nicht um Substituenten mit Mesomerie-Elektronenakzeptoreigenschaften (NO₂) handelt (Tabelle 7). Die Geschwindigkeiten von aromatischen Substitutionsreaktionen und von Solvolysereaktionen der Arylmethylhalogenide folgen der HAMMETT'schen Regel bedeutend besser bei Anwendung von σ^+ .

Tab. 7. Substituentenkonstanten

| | <i>meta</i> σ | <i>para</i> | | | σ' |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------|----------|------------|-----------|
| | | σ^- | σ | σ^+ | |
| NO ₂ | + 0,710 | + 1,270 | + 0,778 | + 0,790 | |
| CN | + 0,56 | + 1,000 | + 0,660 | + 0,659 | + 0,579 |
| COOC ₂ H ₅ .. | + 0,37 | + 0,678 | + 0,45 | + 0,482 | + 0,297 |
| J | + 0,352 | | + 0,276 | + 0,135 | |
| Br | + 0,391 | | + 0,232 | + 0,150 | + 0,454 |
| Cl | + 0,373 | | + 0,227 | + 0,114 | |
| F | + 0,337 | | + 0,062 | - 0,073 | |
| CH ₃ | - 0,069 | | - 0,170 | - 0,311 | |
| C(CH ₃) ₃ ... | - 0,10 | | - 0,197 | - 0,256 | |
| OCH ₃ | + 0,115 | | - 0,268 | - 0,778 | |
| OH | + 0,121 | | - 0,37 | - 0,92 | + 0,283 |
| NH ₂ | - 0,161 | - 0,426 | - 0,660 | - 1,3 | |
| | (- 0,02) | | | | |
| N(CH ₃) ₂ ... | | - 0,2 | - 0,83 | - 1,7 | |

³³ A. V. WILLI und W. MEIER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 318.

³⁴ Ref. 27b, S. 188.

³⁵ S. HÜNIG, H. LEHMANN und G. GRIMMER, *Liebigs Ann. Chem.* 579 (1953) 87.

³⁶ F. G. BORDWELL und P. J. BOUTAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 854.

³⁷ Y. OKAMOTO und H. C. BROWN, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 485. H. C. BROWN und Y. OKAMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1913, 80 (1958) 4979.

2. Theoretische Deutung

Die einfache mathematische Form und der weite Gültigkeitsbereich der HAMMETT'schen Regel läßt die Vermutung entstehen, daß diese im wesentlichen auf die Feldeffekte der Substituenten zurückzuführen ist – abgesehen von den Fällen, auf die σ^- oder σ^+ Anwendung findet³. HAMMETT selber hat die Auffassung vertreten, daß daneben auch induktive und mesomere Effekte eine wichtige Rolle spielen. Jedoch hat er auch die Konsequenzen der elektrostatischen Deutung eingehend behandelt. Es ergibt sich durch Kombination der Gleichungen (2), (3) und (10):

$$-2,3 RT \rho \sigma = \frac{e \cdot \mu \cdot \cos \vartheta}{r^2 \cdot D_e} N_L \quad (12)$$

Da die Eigenschaften des Substituenten (Betrag und Orientierung des Dipols) im σ -Wert und die Einflüsse der Reaktionsbedingungen im ρ -Wert enthalten sein sollen, kann man folgendermaßen schreiben:

$$\sigma = a \cdot \mu \cdot \cos \vartheta \quad (13)$$

$$\rho = \frac{-N_L \cdot e}{2,3 R \cdot T \cdot a \cdot r^2 \cdot D_e} \quad (14)$$

Wie es Gleichung (14) fordert, sind alle ρ -Werte mehr oder weniger stark von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig. HAMMETT²⁷ hat ferner gefunden, daß die ρ -Werte für die alkalische Hydrolyse der Benzoesäureester und der Zimtsäureester den Quadraten der Abstände vom *para*-Substituenten zum Carbonyl-C-Atom umgekehrt proportional sind, d. h.:

$$\rho_B : \rho_Z = r_Z^2 : r_B^2$$

Diese Beziehung ist keineswegs allgemeingültig, doch es besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen der Größenordnung des ρ -Wertes und der Entfernung der reagierenden Gruppe vom aromatischen Ring_i (Tabelle 8).

Die Zimtsäureester sind deshalb zum Vergleich herangezogen worden, weil die Seitenkette durch die Doppelbindung eine gewisse Starrheit erhalten hat, so daß der geometrische Abstand vom Substituenten zur reagierenden Gruppe besser definiert ist. Andererseits weist JAFFÉ³¹ darauf hin, daß gerade durch die ungesättigte Seitenkette innere Effekte besser fortgepflanzt werden.

Was die Temperaturabhängigkeit von ρ anbetrifft, so ist eine Proportionalität zu $1/T$ vor allem dann zu erwarten, wenn die Substituenteneinflüsse keine Feldeffekte sind. Ein solcher linearer Zusammenhang besteht nach JAFFÉ³¹ für eine ganze Reihe von Reaktionskonstanten. Wenn Feldeffekte im Spiele sind, dann ist zu berücksichtigen, daß auch die Dielektrizitätskonstante sich mit der Temperatur ändert. An der Azidität der Benzoesäuren ist der Einfluß des Temperaturkoeffizienten von D auf die Temperaturabhängigkeit des Substituenteneffektes nachgewiesen²⁷. (Es gilt Gleichung 7 mit $B_X \approx 0$ und mit einem Faktor α , der dem theoretischen Wert $[d \ln D/dT]^{-1} \approx -200$ sehr nahekommt. Das ist

nur bei Gültigkeit von Gleichung 4 bzw. Gleichung 12 möglich.)

Verfeinerte Berechnungen von Substituentenwirkungen auf elektrostatischem Wege sind nach den Methoden von KIRKWOOD und WESTHEIMER³⁸ sowie von SARMOUSAKIS³⁹ durchführbar. Die organische Molekel in der Lösung wird dabei durch ein Ellipsoid mit der inneren Dielektrizitätskonstante D_i angenähert, das sich in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante D befindet. Der Substituentendipol steht auf der Oberfläche des Ellipsoids. Bei den pK -Werten der Benzoesäuren und Bicyclo-octancarbonsäuren erhält man mit $D_i = 2$ größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Substituenteneffekten.

Trotzdem sprechen eine Reihe von Beobachtungen dafür, daß am Zustandekommen der HAMMETT-Beziehung der Feldeffekt nicht allein beteiligt ist. So nimmt ρ für die Aziditätsgleichgewichte aromatischer Säuren in Wasser in der folgenden Rangordnung stark zu: Benzolsulfonanilide⁴⁰, Phenole, Aniliniumionen, N,N-Dimethylaniliniumionen (Tabelle 8). Dabei steigt ρ von 1,7 auf 3,5, obgleich der Abstand vom aromatischen Ring (bzw. vom Substituenten) zum sauren Proton in allen vier Beispielen praktisch der gleiche ist. Die mesomeren und induktiven Effekte müssen also in den Dimethylaniliniumionen ziemlich stark sein.

Tab. 8. ρ -Werte für Aziditätskonstanten in Wasser

| Säure | Temp. | ρ |
|---|-------|--------|
| Pyridiniumion ³¹ | 25° | 5,71 |
| Benzolsulfonanilid* ⁴⁰ | 20° | 1,74 |
| Phenol ¹² | 25° | 2,11 |
| Aniliniumion ¹³ | 25° | 2,77 |
| N,N-Dimethylaniliniumion ¹⁴ | 20° | 3,54 |
| Benzylammoniumion ³¹ | 25° | 0,72 |
| Benzoesäure | 25° | 1,00 |
| Benzolsulfonamid ⁴⁰ | 20° | 1,06 |
| Phenyllessigsäure ³¹ | 25° | 0,49 |
| β -Phenylpropionsäure ³¹ | 25° | 0,21 |
| Zimtsäure ³¹ | 25° | 0,47 |

* substituiert am Anilinring

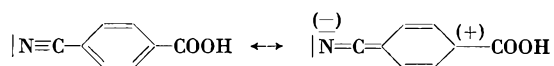
Ferner ergeben sich wichtige Schlußfolgerungen aus dem Vergleich der Substituenteneffekte in den Bicyclo-[2,2,2]-octancarbonsäuren und in den Benzoesäuren¹⁰. Im Bicyclooctancarbonsäuresystem besteht auch eine HAMMETT-Beziehung zwischen den Daten für die Azidität und den entsprechenden Daten für die Esterhydrolyse. Dort können nur Feldeffekte vorkommen, denn es ist kaum anzunehmen, daß induktive Effekte noch über eine Kette von 6 Atomen mit Einfachbindungen fortgepflanzt werden. Wenn man den ρ -Wert für die Azidität der 4-substituierten 1-Carbonsäuren dem ρ -Wert

³⁸ J. G. KIRKWOOD und F. H. WESTHEIMER, *J. Chem. Physics* 6 (1938) 506, 513.

³⁹ J. N. SARMOUSAKIS, *J. Chem. Physics* 12 (1944) 277.

⁴⁰ A. V. WILLI, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 46.

für die Azidität der Benzoesäuren im gleichen Lösungsmittel gleichsetzt, dann lassen sich für die Substituenten in der 4-Stellung der Bicyclo-[2,2,2]-octan-1-carbonsäure sogenannte σ' -Werte ermitteln. Da sich der Durchmesser des Bicyclooctansystems von demjenigen des Benzolringes nicht wesentlich unterscheidet, müßte $\sigma' \approx \sigma(\text{para})$ sein, sofern auch im aromatischen System nur Feldeffekte wirksam sind. Auf Grund der Daten in Tabelle 7 liegen zwar σ' und $\sigma(\text{para})$ meist in der gleichen Größenordnung, doch es besteht in keinem einzigen Fall auch nur annähernde Gleichheit. Die größte Abweichung tritt bei OH auf. Im aliphatischen System ist nur der azidifizierende Feldeffekt dieses Substituenten wirksam, während in der substituierten Benzoesäure ein nichtanteiliges Elektronenpaar von *p*-OH zusätzlich einen basifizierenden mesomeren Effekt erzeugt, der das Vorzeichen des Gesamteffektes umkehrt. Für COOC_2H_5 und CN ist dagegen $\sigma(\text{para}) > \sigma'$. Diese Substituenten üben offenbar als Elektronenakzeptoren mesomere Effekte aus, die auf dem C-Atom 1 des Benzolringes eine partielle positive Ladung erzeugen. Von dieser gehen dann sekundäre Feldeffekte und induktive Effekte aus, die zu einer weiteren Aziditätserhöhung führen.



Weiterhin gehen in den Benzoesäuren von den Substituenten möglicherweise auch (induktive) Ketteneffekte aus.

JAFFÉ⁴¹ hat wellenmechanische Berechnungen von Substituentenwirkungen ausgeführt, die durch das Elektronensystem eines Benzolringes fortgepflanzt werden. Mit Hilfe einer Molekülbahnmethodete erhielt er Werte für die Änderungen der Elektronendichte am C-Atom 1 des Ringes, die sich als proportional zu den σ -Werten von Substituenten in 3- bzw. 4-Stellung erwiesen.

Einen anderen Weg schlug SIXMA⁴² ein, der für verschiedene π -Elektronensysteme (bestehend aus Benzolring + reagierender Gruppe) die Lokalisationsenergien zur Bildung bestimmter Übergangszustände berechnete. Durch Störungsrechnungen ermittelte er die Änderungen der Energie der π -Elektronensysteme im Anfangs- und im Übergangszustand unter dem Einfluß der Dipolfelder der Substituenten. Für Substituenten, die keine wesentlichen mesomeren Effekte ausüben, waren die berechneten Änderungen der Lokalisationsenergien den experimentellen σ -Werten proportional.

Nach dem Modell von JAFFÉ sind die Änderungen der Elektronendichte unter dem Einfluß der Substituenten bereits in der Molekel vorhanden, bevor der Übergangszustand gebildet wird. Sie pflanzen sich vom C-Atom 1 auf die reaktionsfähige Seitenkette fort. Eine experimentelle Prüfung dieser Vorstellung ist durch die Messung

von physikalischen Größen möglich, die von der Elektronendichte an einem bestimmten Atom des Systems beeinflussbar sind. Die Verschiebungen der Linien der magnetischen Kernresonanz von ^{19}F in substituierten Fluorbenzolen sind tatsächlich den σ -Werten annähernd proportional⁴³. Die Linienverschiebungen der magnetischen Protonenresonanz in substituierten Benzolen gehen dagegen weder den σ -Werten noch den σ^+ -Werten parallel⁴⁴. Daraus ergeben sich die beiden Folgerungen:

- Die durch einen Substituenten erzeugten Änderungen der Elektronendichte hängen bisweilen von der Natur der an das C-Atom 1 gebundenen Gruppe ab.
- Für die chemische Reaktionsfähigkeit ist auch der Einfluß des Substituenten auf die potentielle Energie des Übergangszustandes von wesentlicher Bedeutung. Die Elektronendonator- oder -akzeptoreigenschaften des Substituenten kommen also häufig erst unter der Einwirkung des angreifenden Reagens voll zur Geltung. Gerade solche «Polarisierbarkeitseffekte»¹⁶ können für das Zustandekommen der HAMMETT-Beziehung wichtig sein.

Somit setzt sich der Einfluß von Substituenten auf die Reaktivität aromatischer Verbindungen zusammen aus Feldeffekten und aus inneren (induktiven und mesomeren) Effekten, von denen die letzteren sowohl als «Polarisationseffekte»¹⁶ schon vor der Reaktion in der Molekel vorhanden sein als auch erst bei Bildung des Übergangszustandes als «Polarisierbarkeitseffekte» auftreten können. Wenn trotzdem so eine einfache Beziehung wie die HAMMETT'sche Regel gültig ist, so weist das darauf hin, daß an der Wirkung des gleichen Substituenten auf verschiedene Reaktionen die Anteile der einzelnen Effekte immer ungefähr in dem gleichen Verhältnis zueinander stehen.

3. Grenzen der Gültigkeit der HAMMETT'schen Regel

Die HAMMETT-Beziehung versagt für *ortho*-Substituenten. Das ist meist auf Einflüsse auf die Aktivierungsentropie zurückzuführen ($\Delta\Delta S^\ddagger \neq 0$), die die größenordnungsmäßige Übereinstimmung von $\Delta\Delta F^\ddagger$ und $\Delta\Delta E$ verunmöglichen²⁷. Diese Wirkungen auf die Entropie sind durch Störungen der geometrischen Konfiguration oder der Solvation des Übergangszustandes unter dem sterischen Einfluß des *ortho*-Substituenten zu deuten. Dabei verändert dieser gewöhnlich auch noch die potentielle Energie des Übergangszustandes durch sterische Spannung (*steric strain*) bei Annäherung des Reaktionspartners, durch sterische Hinderung der Mesomerie der funktionellen Gruppe am Benzolring oder durch den Einfluß auf die Solvationsenergie⁴⁵.

Selbst wenn $\Delta\Delta S^\ddagger = 0$ ist, kann bisweilen die HAMMETT-Beziehung deshalb nicht zustandekommen, weil das Verhältnis Feldeffekt : induktiver Effekt : mesomere Effekt sich von Reaktion zu Reaktion stark ändert. So wird der bei *ortho*-Substituenten sehr bedeutende induktive Effekt mit wach-

⁴¹ H. H. JAFFÉ, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 279, 778, 1554, 21 (1953) 415.

⁴² F. L. J. SIXMA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 72 (1953) 673.

⁴³ H. S. GUTOWSKY, D. W. MCCALL, B. R. MCGARVEY und L. H. MEYER, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 4809.

⁴⁴ P. L. CORIO und B. P. DAILEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3043.

⁴⁵ D. H. MCDANIEL und H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3756.

sender Entfernung der reagierenden Gruppe (Verlängerung der Seitenkette) viel stärker abklingen als der Feldeffekt. Andererseits ist der Feldeffekt stark von der Orientierung des Dipols abhängig. Umkehrung seines Vorzeichens tritt bei *o*-substituierten Benzoesäuren ein, jedoch nicht bei *o*-substituierten Pyridiniumionen, wie Betrachtungen an Kalottenmodellen zeigen²¹.

In der Zersetzungsreaktion erster Ordnung von Phenyl-diazoniumionen⁴⁶ versagt die HAMMETTSche Regel auch für die *meta*- und *para*-Substituenten. Das ist gerade eines der wenigen Beispiele, in dem für ein aromatisches System weder $\Delta\Delta S^\ddagger = 0$ noch $\Delta\Delta H^\ddagger = \beta \cdot \Delta\Delta S^\ddagger$ gilt.

Schließlich treten dann Abweichungen von der HAMMETT-Beziehung auf, wenn die experimentelle Geschwindigkeitskonstante einer mehrstufigen Reaktion in komplizierter Weise von den Konstanten für die einzelnen Stufen abhängt, z. B.:

$$k = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)^{47,48}.$$

4. Die σ -Werte

Die HAMMETT-Beziehung reduziert das Problem der Substituentenwirkungen auf viele verschiedene Reaktionen auf das Problem der σ -Werte. Eine qualitative Behandlung der Beteiligung der verschiedenen Effekte an den Gesamtwirkungen der wichtigsten Substituenten ist durchführbar und wird im folgenden gegeben.

F, Cl, Br, J: Die Substituenten haben Dipolmomente mit den positiven Enden am aromatischen Ring, der Feldeffekt und der induktive Effekt werden also zu positiven σ führen. Der Vergleich von $\sigma(\textit{para})$ mit $\sigma(\textit{meta})$ sowie mit σ' von 4-Br weist deutlich auf das Vorhandensein eines zusätzlichen, aus der *para*-Stellung wirkenden, aziditätsschwächenden Effektes hin [$\sigma(\textit{para}) < \sigma' \sim \sigma(\textit{meta})$]. Dieser kommt bei Angriff von elektrophilen Reagenzien noch stärker zum Ausdruck, da $\sigma^+(\textit{para}) < \sigma(\textit{para})$, und zwar am stärksten bei *p*-F, wo sogar das Vorzeichen von σ^+ negativ geworden ist. Wie bei NH_2 und OR handelt es sich hier offenbar auch um einen mesomeren Effekt, der die nichtanteiligen Elektronenpaare der Halogenatome zum Benzolring hin verschiebt^{16,49}. Es ist hauptsächlich ein Polarisierbarkeitseffekt, denn die Protonenresonanzlinie des Benzols zeigt unter der Wirkung von Cl oder Br als Substituent keine Verschiebung⁴⁴.

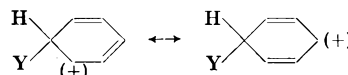
OH und OR: Hier sind die $\sigma(\textit{meta})$ positiv und die $\sigma(\textit{para})$ bzw. $\sigma^+(\textit{para})$ negativ. Die naheliegende Erklärung dafür ist gegeben durch das Gegeneinanderwirken von positiven Feldeffekten und elektronenanziehenden induktiven Effekten einerseits und elektronenabstoßenden mesomeren Effekten andererseits¹⁶. Von der *para*-Stellung aus haben die letzteren die Oberhand.

NH_2 , NHR und NR_2 : Diese Gruppen gehören zu den wenigen, die als aromatische Substituenten Dipolmomente mit dem negativen Pol am Ring-C-Atom besitzen. Da ferner auch nichtanteilige Elektronenpaare vorhanden sind, wirken der Feldeffekt, der induktive Effekt und der mesomere Effekt in der gleichen Richtung. Der basifizierende Einfluß ist aus der *para*-Stellung am stärksten, weil von dort aus der mesomere Effekt voll in Erscheinung tritt. Nach PRICE und LINCOLN⁵⁰ sind die mesomeren Effekte auch an den negativen σ für

m- NH_2 und *m*- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ beteiligt, indem sie die Elektronendichte an den *ortho*- und *para*-ständigen C-Atomen erhöhen, die diese Einwirkungen in Form von sekundären Feldeffekten oder induktiven Effekten zur reagierenden Gruppe weiterleiten. Wenn die funktionelle Gruppe ebenfalls nichtanteilige Elektronenpaare besitzt, dann wird offensichtlich der mesomere Effekt der Substituenten NH_2 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ unterdrückt. So beeinflussen diese Substituenten die *pK*-Werte von Anilinen, Phenolen und Benzolsulfonaniliden aus der *meta*-Stellung nur sehr wenig und aus der *para*-Stellung mit den viel schwächer negativen σ -Werten^{14,33-36}. Andererseits kommen bei aromatischen elektrophilen Substitutionsreaktionen starke mesomere Polarisierbarkeitseffekte zur Geltung, so daß *p*- NH_2 und *p*- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ die negativsten σ^+ -Werte aufweisen, die heute bekannt sind.

CH_3 und Alkyl: Eine theoretische Deutung der Wirkungen der Alkylsubstituenten läßt sich heute noch nicht mit vollkommener Sicherheit geben. Die aromatisch gebundene CH_3 -Gruppe besitzt ein schwaches Dipolmoment mit dem negativen Pol am Benzolring. So sind ziemlich kleine negative Feldeffekte und elektronenabstoßende induktive Effekte zu erwarten. Die letzteren treten bei der magnetischen Protonenresonanz des Toluols in Erscheinung und beeinflussen die *o*-, *m*- und *p*-Stellungen gleich stark⁴⁴. Eine mögliche Erklärung dafür, daß $\sigma(\textit{p-CH}_3)$ negativer als $\sigma(\textit{m-CH}_3)$ ist, wäre die bessere Übertragung des Feldeffektes von der *para*-Stellung aus, da dort der Dipol günstiger orientiert ist und die Feldlinien größtenteils durch die organische Molekel mit der kleinen Dielektrizitätskonstante fortgepflanzt werden. Es läßt sich jedoch nicht beweisen, daß das wirklich so ist. Ferner liegt damit noch keine Deutung für das noch stärker negative $\sigma^+(\textit{p-CH}_3)$ vor. Am σ^+ -Wert muß ein starker Elektronendonator-Polarisierbarkeitseffekt beteiligt sein, der vielleicht in schwächerem Maße schon in $\sigma(\textit{para})$ vorhanden ist. Heute wird von vielen Autoren angenommen, daß dieser durch Hyperkonjugation zustandekommt. Da jedoch σ^+ für *t*-Butyl beinahe ebenso stark negativ ist wie für Methyl, gelangt man zu dem wenig befriedigenden Resultat, daß die C-C-Hyperkonjugation fast ebenso bedeutend sein müßte wie die C-H-Hyperkonjugation⁵¹.

Eine andere Deutung wird von PRICE⁵² gegeben. Danach werden durch Mesomerie sowohl im Arylmethylierung als auch in der Zwischenstufe der $\text{S}_{\text{E}}2$ -Reaktion partielle positive Ladungen auf den C-Atomen in *ortho*- und *para*-Stellung erzeugt. Die Strukturen der Übergangszustände liegen denjenigen der



betreffenden Zwischenstufen sehr nahe. Ihre Bildung ist erleichtert, wenn ein *para*- oder *ortho*-Substituent durch seinen induktiven Polarisierbarkeitseffekt als Elektronendonator die positive Partialladung auf dem benachbarten C-Atom des Ringes teilweise neutralisieren kann. Ein *meta*-Substituent wird dagegen nur wenig Einfluß haben.

NH_3^+ bzw. NR_3^+ : Bei diesen Substituenten mit einer positiven Ionenladung herrscht der Feldeffekt vor, daneben tritt vermutlich auch ein elektronenanziehender induktiver Effekt auf. Beide Wirkungen sind in der *meta*-Stellung größer als in der *para*-Stellung. Trotzdem sind NH_3^+ und NR_3^+ in elektrophilen Substitutionsreaktionen *meta*-dirigierend¹⁶, sie erschweren also den Angriff auf die *para*-Position in stärkerem Maße. Es gilt also: $\sigma^+(\textit{para}) > \sigma(\textit{meta}) > \sigma(\textit{para})$. ROBERTS *et al.*⁸ geben dafür folgende Erklärung: Die potentielle Energie der Zwischenstufe der $\text{S}_{\text{E}}2$ -Reaktion wird aus elektrostatischen Gründen viel höher sein, wenn der Substituent mit der ganzen

⁴⁶ DE LOS DE TAR und A. R. BALLENTINE, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3916.

⁴⁷ D. S. NOYCE, A. T. BOTTINI und S. G. SMITH, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 752.

⁴⁸ A. V. WILLI, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1193.

⁴⁹ L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1948.

⁵⁰ C. C. PRICE und D. C. LINCOLN, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5838.

⁵¹ H. C. BROWN, J. D. BRADY, M. GRAYSON und W. H. BONNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1897.

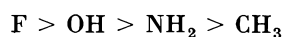
⁵² C. C. PRICE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5833.

positiven Ladung direkt an ein C-Atom mit positiver Partialladung in *ortho*- oder *para*-Stellung gebunden ist. Die Feldwirkung aus der *meta*-Stellung ist viel schwächer, weil dann die positiven Ladungen durch ein dazwischenliegendes C-Atom getrennt sind.

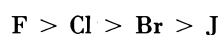
NO_2 , COOR , CN , COR u. a.: Alle diese Gruppen sind Dipole, deren positive Enden zum aromatischen Ring hin gerichtet sind. Ferner haben sie die Fähigkeit, mittels ihrer mesomeren Effekte Elektronen anzuziehen. $\sigma(\textit{para})$ ist deshalb größer als $\sigma(\textit{meta})$, weil die Mesomerie das *para*-ständige Ring-C-Atom beeinflusst, das dann den Elektronenzug durch einen sekundären Effekt auf die reagierende Seitenkette überträgt. In ähnlicher Weise – allerdings in schwächerem Maße – kann der mesomere Effekt von der *meta*-Stellung aus auf die reagierende Gruppe einwirken^{1,53}. Da $\sigma^+(\textit{para}) \approx \sigma(\textit{para}) > \sigma(\textit{meta})$, sind die genannten Substituenten in elektrophilen Substitutionsreaktionen (negative ρ -Werte) *meta*-dirigierend.

Wenn die funktionelle Gruppe ein Elektronenpaar zum aromatischen Ring hin verschieben kann, dann ist der mesomere Effekt dieser Substituenten besonders stark [$\sigma^-(\textit{para}) > \sigma(\textit{para})$].

Auf Grund aller dieser qualitativen Betrachtungen lassen sich einige Aussagen darüber machen, in welcher Weise die verschiedenen Arten der Substituentenwirkungen von der chemischen Natur der betreffenden Atomgruppen abhängig sind. Bei Vergleich der $\sigma(\textit{meta})$ -Werte erkennt man, daß für die Feldeffekte und induktiven Effekte die Rangordnung besteht, die der PAULINGschen «Elektronegativität»⁴⁹ der Zentralatome der Substituenten entspricht, nämlich:



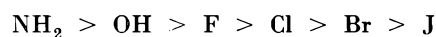
In dieser Reihenfolge sinkt die positive Kernladung und damit die elektronenanziehende Wirkung. Dabei liegt der Einfluß von NH_2 auf das aromatische System in der Nähe von Null (bei Unterdrückung der Mesomerie), während derjenige von CH_3 ein negatives Vorzeichen besitzt (Elektronenabstoßung). Das entspricht der höheren Elektronegativität des aromatischen C gegenüber dem aliphatischen, die nach MULLIKEN⁵⁴ durch den höheren *s*-Charakter der Bindungselektronen (sp^2 statt sp^3) bedingt ist. Da die Valenzelektronen um so stärker vom Kern angezogen werden, je kleiner die Elektronenhülle ist, besteht ferner die Rangordnung⁴⁹:



Diese geht aus den σ -Werten nicht so deutlich hervor, weil offenbar überlagerte mesomere Effekte hineinspielen.

Atomgruppen, die infolge ihres mesomeren Effektes Elektronen anziehen, haben alle ungesättigten Charakter. Eine theoretische Diskussion ihrer Wirkungen ist von INGOLD¹⁶ durchgeführt worden.

Die Rangordnung der Substituenten mit nichtanteiligen Elektronenpaaren nach der Stärke ihrer elektronenabstoßenden Wirkung geht am deutlichsten aus den Differenzen $\sigma^+(\textit{para}) - \sigma(\textit{meta})$ hervor:



Das Absinken von NH_2 bis F ist auf die zunehmende Elektronegativität zurückzuführen¹⁶. Innerhalb der Vertikalreihen des periodischen Systems kommen andere Einflüsse zur Geltung. So wird eine Doppelbindung dann am leichtesten gebildet, wenn die *p*-Elektronenbahnen der beteiligten Atome am besten aufeinanderpassen, d. h. wenn die Elektronenhüllen ungefähr gleich groß sind. Auf diese Weise erklärt REMICK⁵⁵ die vom F zum J fallende Tendenz für die mesomere Elektronenverschiebung auf ein C-Atom zu.

D. Versuche der quantitativen Zerlegung der Substituentenwirkungen in Beiträge der einzelnen Effekte

TAFT hat eine Zerlegung der experimentellen σ -Werte in je einen aus der Summe von Feldeffekt und induktivem Effekt bestehenden Parameter σ_I und einen den mesomeren Effekt enthaltenden Parameter σ_R durchgeführt⁵³. Die σ_I -Werte sind aus Substituentenwirkungen auf aliphatische Reaktionen an Verbindungen des Typs $\text{X}-\text{CH}_2-\text{R}$ abgeleitet. Dabei ist die Skala so angepaßt, daß die σ_I -Werte für OH, Br, COOC_2H_5 und CN mit den auf das Bicyclooctansystem anzuwendenden σ' -Werten¹⁰ identisch werden. Infolgedessen sind alle σ_I auf Benzolderivate direkt übertragbar. TAFT nimmt an, daß die *meta*- und die *para*-Stellung durch den Feldeffekt und den induktiven Effekt zusammen gleich stark beeinflusst werden. Der Resonanzparameter ergibt sich dann aus:

$$\sigma(\textit{para}) - \sigma_I = \sigma_R \quad (15)$$

Weiterhin findet man für die meisten Substituenten:

$$\sigma(\textit{meta}) - \sigma_I \approx \frac{1}{3} \sigma_R \quad (16)$$

Durch Kombination von (15) und (16) mit der HAMMETT-Beziehung erhält man:

$$\frac{3}{2} [\log(k_m/k_0) - \frac{1}{3} \log(k_p/k_0)] = \rho \sigma_I \quad (17)$$

Die linke Seite von Gleichung (17) stellt den Beitrag des Feldeffektes und des induktiven Effektes zum gesamten experimentellen Substituenteneffekt dar. Der Beitrag des mesomeren Effektes ist eliminiert. Für Substituenten mit σ^- oder σ^+ ergeben sich aus (15) σ_R^- - oder σ_R^+ -Werte. Gleichung (16) ist dann durch:

$$\sigma(\textit{meta}) - \sigma_I = \frac{1}{10} \sigma_R^- \quad (\text{bzw. } \frac{1}{10} \sigma_R^+)$$

zu ersetzen, und an (17) sind die entsprechenden Änderungen anzubringen. Gleichung (17) ermöglicht eine Korrelation von Reaktivitätsdaten aromatischer Verbindungen zu den «induktiven» Parametern σ_I . Die Gültigkeit dieser linearen Beziehung konnte bisher an zwanzig verschiedenen Reaktionen demonstriert werden.

Bei Anwendung der TAFTschen Parameter ist zu beachten, daß σ_I neben dem Feldeffekt den induktiven

⁵³ R. W. TAFT jr. und I. C. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2436.

⁵⁴ R. S. MULLIKEN, *J. Chim. Physique* 46 (1949) 497. *J. Chem. Physics* 2 (1934) 782, 3 (1935) 573.

⁵⁵ A. E. REMICK, *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*, Wiley, New York 1943.

Effekt nur soweit enthält, als dieser durch Einfachbindungen fortgepflanzt wird⁵³. Der Beitrag des induktiven Effektes eines Substituenten, der mit Hilfe eines sekundären mesomeren Effektes durch den Benzolring weitergeleitet wird, gelangt in den σ_R -Wert.

In einem anderen Versuch zur Abtrennung der Feldeffekte von den inneren Effekten⁵⁶ werden frühere Ideen von WYNNE-JONES⁵ und von MINNICK und KILPATRICK⁴ wiederaufgenommen. Mit Hilfe von Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln läßt sich die Abhängigkeit von $\log(K/K_0)$ von $1/D$ untersuchen. Die Änderung des gesamten Substituenteneffektes wird dabei der Änderung des Feldeffektes als Funktion der Dielektrizitätskonstante gleichgesetzt (Gleichung 4). Auf $1/D = 0$ extrapolierte Werte für $\log(K/K_0)$ dürfen jedoch nicht mit den inneren Effekten identifiziert werden. $1/D = 0$ ist nicht gleichbedeutend mit $1/D_e = 0$, da ja der Feldeffekt auch durch die organische Molekel mit der Dielektrizitätskonstante D_i weitergeleitet wird. Eine quantitative Abtrennung des Feldeffektes ist also auf diese Weise nicht möglich.

Trotzdem läßt sich zeigen, daß in den Wirkungen der Substituenten p -COO⁻ und m -COO⁻ auf die Azidität von Phenol sowohl basifizierende Feldeffekte als auch starke azidifizierende innere (mesomere) Effekte vorhanden sind.

Weiterhin liefert die Änderung von $\log(K/K_0)$ beim Übergang von einem bestimmten Lösungsmittel zu einem

anderen ein brauchbares *relatives* Maß für den Feldeffekt. Mit dessen Hilfe läßt sich feststellen, daß nicht nur die Gesamtwirkungen, sondern auch die Feldeffekte der Substituenten m -Cl, p -Cl, m -NO₂ und p -NO₂ in den Anilinen stärker als in den Phenolen und in den N,N-Dimethylanilinen stärker als in den Anilinen sind. Da in den Abständen der Dipole von den sauren Protonen keine Unterschiede bestehen, müssen zumindest in den Anilinen und Dimethylanilinen neben den primären noch sekundäre Feldeffekte vorhanden sein. Diese sind auf die Anwesenheit der Wechselwirkungsdipolmomente zurückzuführen, die im Benzolring durch die kombinierte Wirkung von Elektronendonator- und Akzeptorgruppen erzeugt werden. Auch der induktive Effekt der Halogene kann in den Anilinen und Dimethylanilinen eine zusätzliche Elektronenverschiebung hervorrufen, und zwar auch von der *meta*-Stellung aus. (Die Inkremente der Dipolmomente sind meßbar¹⁸.) Der induktive Effekt von Hal wirkt dabei zunächst auf das benachbarte C-Atom und wird von dort aus über einen sekundären mesomeren Effekt auf das N-Atom weitergeleitet und beeinflusst dessen Basizität. Außerdem kommt der erwähnte sekundäre Feldeffekt des polarisierten aromatischen Systems zum Ausdruck.

Damit liefern diese Resultate weitere Evidenz für das Vorhandensein innerer induktiver Effekte. Diese werden allerdings nur dann über längere Atomketten weitergeleitet, wenn sie in Wechselwirkung mit starken mesomeren Effekten treten können.

⁵⁶ A. V. WILLI, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2032.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Einfluß von Bilirubin und Vitamin E auf die Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch UV-Bestrahlung*

Bei Untersuchungen über die Resorption von *Vitamin A* und *Carotin* haben BERNHARD und Mitarbeiter¹ erstmals eine antioxydative Wirkung des Bilirubins auf diese Verbindungen festgestellt, die sich auch *in vitro* und in der Folge auch für *Linolsäure* bestätigen ließ. Damit war eine mögliche physiologische Bedeutung dieses Abbauproduktes des Blutfarbstoffes aufgezeigt.

Wir haben im folgenden den Einfluß des Bilirubins und des Vitamins E auf die UV-Oxydation ungesättigter Fettsäuren untersucht.

Als oxydables Substrat verwendeten wir die freien flüssigen Fettsäuren, wie sie nach Verseifung des Sonnenblumenöls erhalten werden. Sie bestehen, gaschromatographisch unter-

sucht, aus etwa 55 % Linolsäure, 35 % Ölsäure und 10 % gesättigten Säuren; höher ungesättigte Säuren fehlen. Wir haben 15 g in eine kleine Schale gebracht und aus einem Abstand von 20 cm mit einer Hanau-UV-Lampe bestrahlt. Kontaktnahme mit dem Luftsauerstoff wurde gewährleistet, indem die Proben mit dem Magnetrührer bewegt wurden. Die Schichtdicke der Proben betrug zu Versuchsbeginn ungefähr 8 mm, bei Versuchsende etwa 6 mm, die Temperatur etwa 25°. Zu Versuchsbeginn sowie nach 7½, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 min wurden Proben von je etwa 400 mg entnommen und sofort auf ihren Peroxydgehalt untersucht. Die Peroxydbestimmungen erfolgten nach verschiedenen Methoden: a) Jodometrisch unter Stickstoffatmosphäre; b) kolorimetrisch: Oxydationsprodukte ungesättigter Fettsäuren geben mit 2-Thiobarbitursäure in essigsaurer Lösung eine rotgefärbte komplexe Verbindung, deren Spektrum bei 530 μ ein Maximum besitzt^{2,3}.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 30. Mai 1959 an der 2. Tagung der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie in Zürich.

¹ K. BERNHARD, G. RITZEL und K. U. STEINER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 306.

² K. M. WILBUR, F. BERNHEIM und O. W. SHAPIRO, *Arch. Biochem. Biophysics* 24 (1949) 305.

³ C. G. SIDWELL, H. SALWIN, M. BENCA und J. H. MITCHELL, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.* 31 (1954) 602.

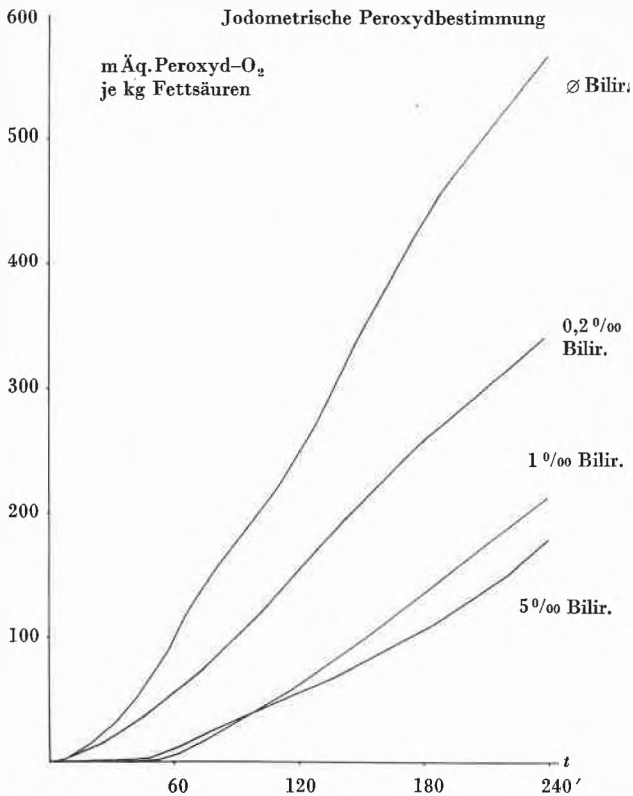


Abb. 1. Einfluß verschiedener Bilirubinkonzentrationen auf die Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch UV-Bestrahlung

Die Abb. 1 zeigt den Verlauf der Oxydation bei Zugabe verschiedener Bilirubinmengen und bei jodometrischer Peroxydbestimmung. Ohne Bilirubin werden Peroxydwerte von gegen 600 mÄq. Peroxydsauerstoff/kg Fett erreicht. Unter Zusatz von 0,2 ‰, 1,0 ‰ und 5 ‰ Bilirubin ist, wie aus den Kurven ersichtlich ist, die Sauerstoffaufnahme bedeutend geringer.

Abb. 2 zeigt den Verlauf der Oxydation bei Zugabe entsprechender Mengen DL-*n*-Tocopherol-Acetat. Die Peroxydwerte sind höher.

Die graphische Darstellung der kolorimetrisch erhaltenen Werte ergibt ein etwas anderes Bild, indem bei Bilirubin-Zugabe die Kurven noch ansteigen, während bei denjenigen mit Tocopherol bereits ein flacher oder abfallender Verlauf beobachtet wird. Dies mag vielleicht damit zusammenhängen, daß aus den gebildeten Hydroperoxyden im weiteren Verlaufe der Oxydation Sekundärprodukte entstehen, welche mit der Thiobarbitursäure nicht mehr reagieren.

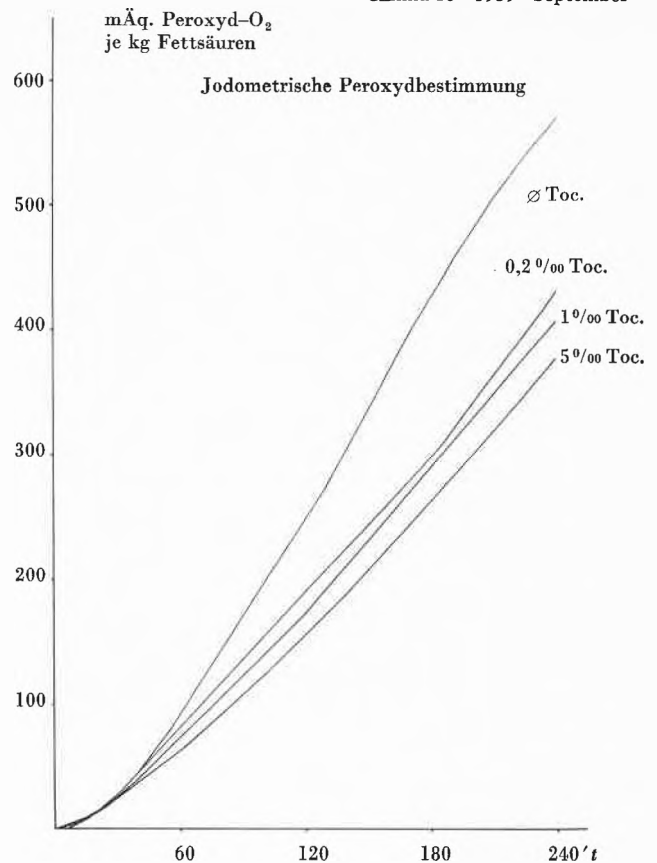


Abb. 2. Einfluß verschiedener Tocopherolkonzentrationen auf die Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch UV-Bestrahlung

Es kann somit festgehalten werden, daß durch UV-Bestrahlung bedingte Autoxydation ungesättigter Fettsäuren (Linol- und Ölsäure) durch Bilirubin und Tocopherol in einem gewissen Ausmaße gehemmt werden kann, abhängig von der zugesetzten Menge. Die anti-oxydative Wirkung beider Verbindungen scheint dabei ihrem Wesen nach gleich zu sein, indem die Induktionsperiode verlängert wird und die terminale Peroxydkonzentration geringer bleibt. Nach den vorliegenden Versuchen scheint dabei das Bilirubin eher stärker wirksam zu sein als das Tocopherol.

Auch die Versuche beweisen, daß das Bilirubin nicht nur ein physiologisch bedeutungsloses Abbauprodukt des Blutfarbstoffes darstellt, sondern bestimmte Funktionen im Organismus erfüllt, nämlich die Protektion autoxydabler Substanzen vor der Zerstörung durch den Sauerstoff.

H. BEER und K. BERNHARD

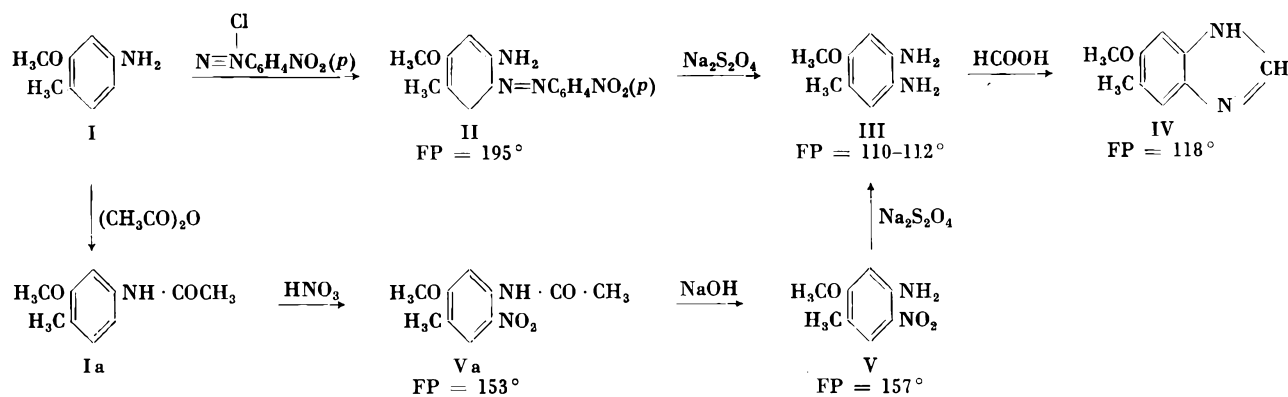
Physiologisch-Chemische Anstalt der Universität Basel

Über ein neues Vitamin-B₁₂-Analogon*

Es wird die Darstellung eines neuen Cyanocobalamin-Analogons (Vitamin-B₁₂, Faktor S) mit 5-Methyl-6-methoxy-benzimidazol anstelle von 5,6-Dimethyl-benzimidazol im Nukleotid-Anteil des Moleküls beschrieben.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 30. Mai 1959 an der 2. Tagung der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie in Zürich.

Das 5-Methyl-6-methoxy-benzimidazol (IV) wurde aus 4-Methyl-5-methoxy-1,2-diaminobenzol (III) und Ameisensäure, III aus 3-Methoxy-4-methyl-anilin (I) über 2-*p*-Nitrobenzoldiazo-4-methyl-5-methoxy-anilin (II) gewonnen. Auch der Umweg über das Acetylderivat (Ia) von I über Va und V führte zum Ziel:



Die Biosynthese des B₁₂-Analogons erfolgte durch Fermentation mit *Propionibacterium FREUDENREICHII* (siehe JANICKI und PAWELKIERIC, *Chem. Abstr.* 50 [1956] 5079; LEVITON und HARGROVE, *Ind. Eng. Chem.* 44 [1952] 2651-5. Dabei wurde zur Fermentbrühe in Parallelversuchen einerseits 5,6-Dimethylbenzimidazol, andererseits IV zugegeben und die entstandenen Cyanocobalamine in kristalliner Form isoliert; die Ausbeuten waren mit beiden Prekursoren die gleichen.

Faktor S kristallisiert aus Aceton-Wasser (8 : 1) in roten Nadeln, die etwas heller gefärbt erscheinen als das natürliche

Vitamin B₁₂; UV-Spektren beider Verbindungen sind aber praktisch identisch. Auf mit KH₂PO₄ behandeltem Whatman-IV-Papier wandert Faktor S 1,3 mal schneller als Vitamin B₁₂ (Fließmittel: mit H₂O gesättigtes primäres BuOH).

Als Wuchsstoff für *Ochromonas Malhamensis* ist der neue Faktor etwa halb bis zwei Drittel so wirksam wie das natürliche Vitamin B₁₂.

I. MOLNÁR und W. TATERKA
Siegfried AG, Zofingen

Zur Beteiligung der Lunge am Fettstoffwechsel*

Wie MURRAY und FREEMAN¹ gezeigt haben, ist nach intravenöser Injektion von künstlichen Fettemulsionen an Ratten Fett in vermehrtem Ausmaß in Milz, Lunge und Kupfferschen Sternzellen der Leber histologisch nachweisbar.

Bei Applikation von homologen Chylusemulsionen konnte die Fettsättigung hingegen nur in den Leberparenchymzellen, nicht aber in den Kupfferschen Zellen und den RES-Zellen der Milz nachgewiesen werden. Zu gleichen Befunden gelangten MORRIS und COURTICE² bei Versuchen an der Katze.

Nach FRENCH und MORRIS³ finden sich 15 min nach Injektion einer signierten Chylusemulsion 1,2% der Aktivität in der Lunge wieder, nach 2 h noch 0,8%. Nach Applikation von Chylusemulsionen folgt also nach kurzem Anstieg der Organaktivität ein ziemlich schneller Abfall, während bei künstlichen Emulsionen die Aktivität länger zurückgehalten wird. Wir fanden z. B. 10 h nach Applikation einer Gelatineemulsion von ¹⁴C-Ölsäuremethylester noch durchschnittlich 1% der Aktivität in der Lunge.

Nun behaupten SCHRADER und Mitarbeiter^{4,5}, daß eine Verdoppelung der Lungenlipidmenge aufträte, wenn z. B.

durch Verfütterung größerer Ölmengen der Blutlipidgehalt während längerer Zeit erhöht bleibe; die Lunge halte unter solchen Bedingungen fast ebensoviel Fett zurück wie die Leber. Man müßte ihr also eine Rolle im Fettstoffwechsel zuordnen, welche z. B. darin bestehen könnte, die Zufuhr des Nahrungsfettes zur Leber zu drosseln oder aber über den eigenen Fettstoffwechsel hinaus am Fettabbau beteiligt zu sein.

Wir haben über die C-Kette ¹⁴C-signierte Ölsäure, in Olivenöl gelöst, oral an Ratten appliziert und die Verteilung untersucht. Um Täuschungen durch Blutbeimengungen zu entgehen, wurden Lungen und Lebern durchspült so daß sie nur noch 0,05 bis 0,06 ml Blut pro g Organ enthielten.

Wir haben als erstes an 16 männlichen, 400 g schweren und 18 Monate alten Ratten geprüft, ob eine Abhängigkeit zwischen der applizierten Ölmenge und der in der Lunge gefundenen Radioaktivität besteht.

Aus Tabelle 1 sind die erhaltenen Resultate ersichtlich. Die in der Lunge deponierte Fettmenge wurde aus der Organaktivität berechnet, sie erweist sich von der applizierten Dosis abhängig. Diese Korrelation ist statistisch gesichert; die erwähnte Verdoppelung der Lungenlipidmenge wurde indessen bei weitem nicht erreicht.

Wir haben an sechs weiteren Ratten die Verteilung des resorbierten Fettes eingehender untersucht. Die Radioaktivität der Ölsäure wurde von 10 auf 50 Mill. c/min erhöht, das Volumen der Olivenöllösung betrug 1,5 ml. Zwei der Versuchstiere waren 8 die andern 26 Monate alt. Der erfolgte oxydative Abbau auf Grund

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 30. Mai 1959 an der 2. Tagung der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie in Zürich.

¹ R. G. MURRAY und S. J. FREEMAN, *Lab. Clin. Med.* 38 (1951) 56.

² B. MORRIS und F. C. COURTICE, *J. Exper. Physiol.* 41 (1956) 341.

³ J. E. FRENCH und B. MORRIS, *J. Physiol.* 138 (1957) 326.

⁴ W. SCHRADER, R. BIEGLER und G. BECKER, *Z. Exper. Med.* 126 (1955) 125.

⁵ W. SCHRADER und R. BIEGLER, *Klin. Wschr.* 34 (1956) 1247.

der Aktivität der Expirationskohlendioxid ist aus der Abb. 1 zu ersehen.

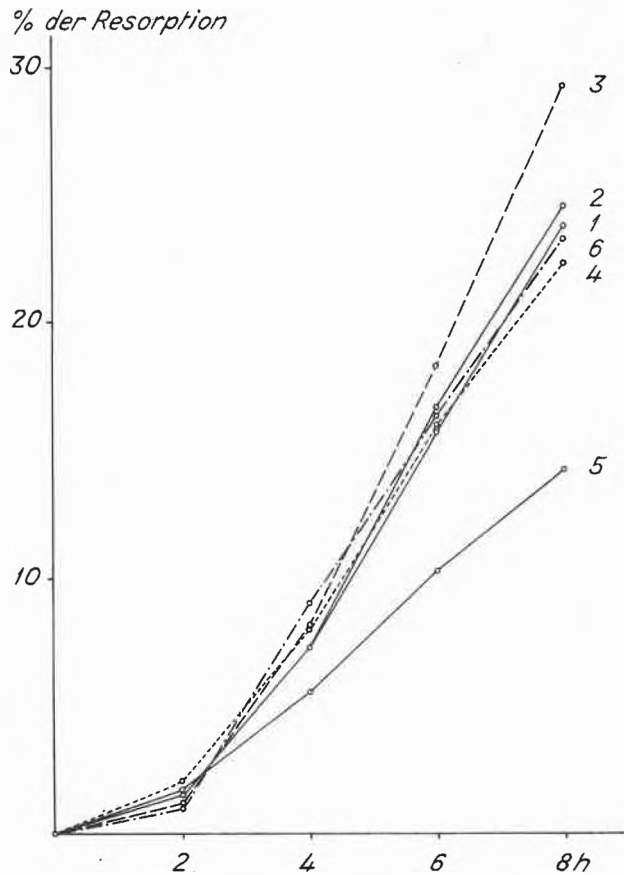


Abb. 1. Ausgeatmete Radioaktivität nach 2, 4, 6 und 8 Stunden in % der resorbierten Aktivität

Die spezifische Aktivität der Expirationskohlendioxid erreichte ein Maximum zwischen der 2. und der 4. Stunde nach Versuchsbeginn und blieb dann bis zum Versuchsende konstant. Letzterer Befund erklärt sich wahrscheinlich aus einer längere Zeit gleichbleibenden Konzentration der resorbierten Fettsäuren im Blut. Die gewählte Versuchsanordnung ist also zweifellos geeignet, eine eintretende Fettretention durch die Lunge nachzuweisen.

Tabelle 2 gibt die Gesamtaktivität der Organe in Prozenten der resorbierten Menge wieder. Die Aktivitätsverteilung zeigt bei allen Tieren ein normales Bild mit den höchsten Werten in den Depotfetten und der Leber. Bei den 8 Monate alten Ratten Nr. 1 und 2 ist die Lun-

Tab. 1. Gesamtaktivität in Lunge und Leber in Prozenten der resorbierten Aktivität (16 Tiere)

| Versuchsdauer | ml applizierte Olivenö-lösung | Lunge Totale Aktivität % | Lunge mg Fettzunahme | Leber Totale Aktivität % |
|---------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
| 4 h | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 7,1 |
| | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 8,5 |
| | 1,5 | 0,4 | 2,9 | 5,1 |
| | 1,5 | 0,6 | 5,2 | 4,9 |
| 8 h | 0,1 | 0,4 | 0,3 | 9,1 |
| | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 10,8 |
| | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 4,5 |
| | 1,5 | 0,5 | 4,6 | 12,0 |
| | 1,5 | 0,4 | 3,6 | 10,2 |
| | 1,5 | 0,2 | 1,8 | 7,1 |
| | 2,0 | 0,4 | 4,6 | 3,6 |
| | 2,0 | 0,4 | 3,4 | 4,3 |
| | 2,9 | 0,5 | 5,5 | 7,5 |
| | 3,0 | 0,7 | 7,5 | 10,7 |
| | 4,0 | 0,4 | 9,1 | 3,3 |
| 4,0 | 0,4 | 12,8 | 3,4 | |

Tab. 2. Gesamtaktivität der Organe in % der resorbierten Aktivität

| Tier Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------|-----|------|------|------|------|------|
| Lunge | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 1,5 | 2,0 | 0,6 |
| Leber | 3,0 | 3,7 | 3,8 | 7,9 | 8,2 | 8,3 |
| Herz | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| Niere | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,3 |
| Mesenterial- | | | | | | |
| Fett | 8,2 | 4,9 | 10,9 | 11,4 | 14,9 | 10,5 |
| Perirenal-Fett | 9,7 | 11,1 | 8,7 | 10,4 | 9,4 | 8,5 |

genaktivität wieder sehr klein, bei den alten Tieren Nr. 3 bis 6 dagegen deutlich erhöht gegenüber Herz und Niere. Die Leberaktivität ist jedoch auch hier um ein Mehrfaches größer.

Wir schließen aus diesen Befunden, daß eine Zunahme der Lungenlipide nur bei Fettbelastung auftritt, deren Lipidmengen aber auch dann noch stark hinter diejenigen anderer Organe, z. B. der Leber, zurückbleiben.

Es kommt deshalb der Lunge keinesfalls eine bedeutende Rolle im Gesamtstoffwechsel des Organismus zu.

J.-P. VUILLEUMIER und P. KÖRTGE
 Physiologisch-Chemische Anstalt
 der Universität Basel

Untersuchungen an Sulfosalzen*

1. Pulverdiagramme einiger Sulfosalze aus dem Lenggenbach (Binntal)

Die berühmte Mineralfundstelle im Dolomit des Lenggenbachs (Binntal) wurde bis vor etwa fünfzig Jahren

* Mitteilung Nr. 111, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut, Universität Bern. Eingegangen am 26. Juni 1959.

intensiv abgebaut. Seither verfiel sie mehr und mehr. Auf Initiative des Naturhistorischen Museums Bern wurde im letzten Jahre eine «Bernische Arbeitsgemeinschaft Lenggenbach» gegründet, die sich zum Ziel gesetzt hat, die Lagerstätte neu zu erschließen und zu untersuchen.

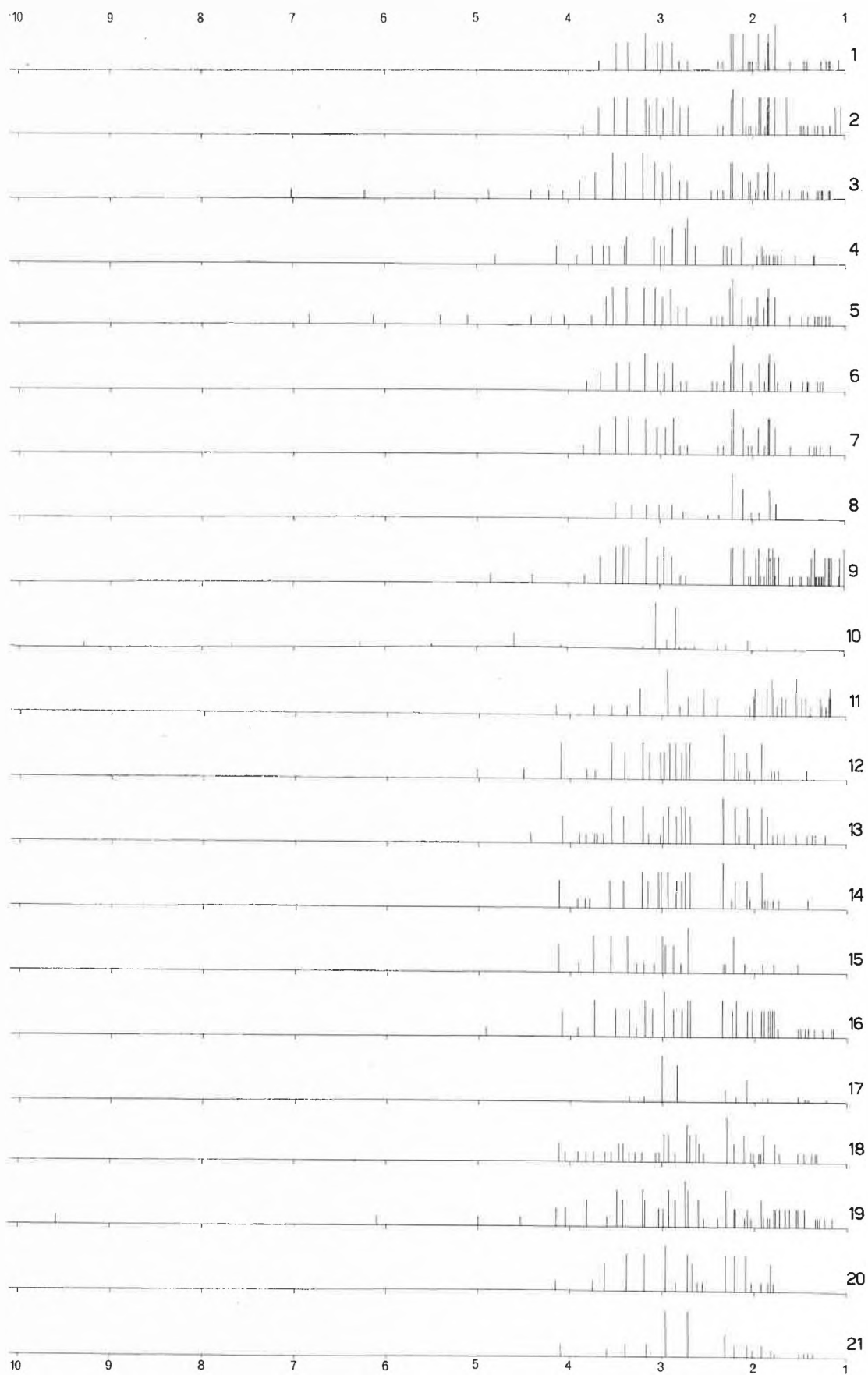
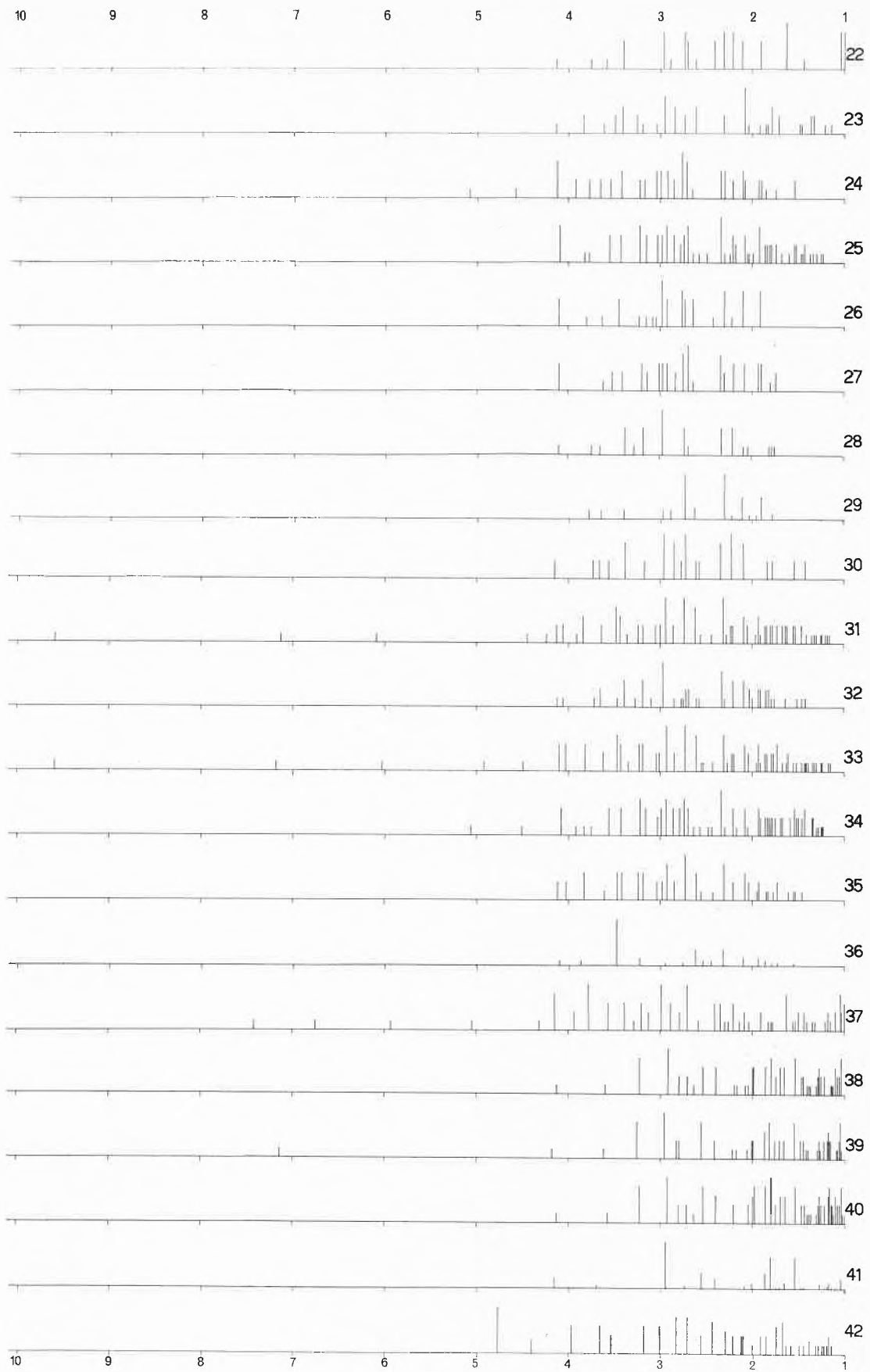


Abb. 1. Strichdiagramme verschiedener Sulfosalze



Strichdiagramme verschiedener Sulfosalze (Fortsetzung)

| Diagramm-Nr. | Film-Nr. | Name | Sammlung |
|--------------|----------|--------------|--|
| 1 | 1958-639 | Jordanit | MIB, MÜHLETHALER, Nr. 1290 |
| 2 | 646 | „ | MIB, Nr. 265 (bestimmt durch v. GROTH) |
| 3 | 648 | „ | MIB, Nr. 236 |
| 4 | 641 | „ | Nr. 45 |
| 5 | 647 | „ | Fribourg, B. 176 |
| 6 | 645 | „ | Fribourg, B. 278 |
| 7 | 650 | „ | Fribourg, B. 59/1 |
| 8 | | „ | Literatur NOVITZKY ³ |
| 9 | 655 | Lengenbachit | Fribourg, B. 315 |
| 10 | | „ | ³ |
| 11 | 652 | Dufrénoysit | NHMB, Nr. 1065 |
| 12 | 654 | „ | NHMB, Nr. 1064 |
| 13 | 664 | „ | MIB, SIMON, Nr. 21 |
| 14 | 657 | „ | MIB, SIMON, Nr. 21 |
| 15 | 666 | „ | MIB, Nr. 1081 |
| 16 | 659 | „ | Fribourg, B. 79 |
| 17 | | „ | ³ |
| 18 | 674 | Rathit | NHMB, Nr. 1050 |
| 19 | 675 | „ | NHMB |
| 20 | 662 | „ | Fribourg, B. 318 |
| 21 | | „ | ³ |
| 22 | 663 | Baumbauerit | NHMB, Nr. 5350 |
| 23 | 669 | „ | NOWACKI 10 |
| 24 | 692 | „ | Fribourg, B. 224 |
| 25 | 691 | „ | Fribourg, B. 290 |
| 26 | 676 | „ | Fribourg, B. 219 |
| 27 | 677 | „ | Fribourg, B. 215 |
| 28 | 673 | „ | Fribourg, B. 121 |
| 29 | | „ | ³ |
| 30 | 678 | Skleroklas | NHMB, Nr. 7202 |
| 31 | 693 | „ | NHMB, Nr. 5252 |
| 32 | 680 | „ | NHMB, Nr. 701 |
| 33 | 681 | „ | MIB, MÜHLETHALER, Nr. 1421 |
| 34 | 682 | „ | MIB, MÜHLETHALER, Nr. 1969 |
| 35 | 685 | „ | Fribourg, B. 118 |
| 36 | | „ | ³ |
| 37 | 695 | «Sollyit» | MIB, Abteilung Kristallographie, Nr. 2 |
| 38 | 649 | Binnit | NHMB, Nr. 1208, Pedruth, Cornwall |
| 39 | 637 | „ | MIB, MÜHLETHALER, Nr. 1292 |
| 40 | 642 | „ | Fribourg, B. 73 |
| 41 | | „ | ³ |
| 42 | | Auripigment | ASTM-Card-Index No. 2-0196 |

Die wissenschaftliche Bearbeitung geschieht durch das Mineralogische Institut der Universität Bern. Es ist beabsichtigt, insbesondere die Gruppe der Sulfosalze

(Blei-, Silbersulfoarsenite usw.) des Lengensbachs systematisch zu erforschen.

Vorstehend sind Pulverdiagramme einiger Sulfosalze wiedergegeben (d -Werte in Å von 10 bis 1, relative I -Werte; FeK-Strahlung, Pulverkamera der Firma Nonius, Delft, $\Phi = 114,1_2$ mm). Die Herkunft der Stufen geht aus nebenstehender Übersicht hervor (nur der eine Binnit stammt nicht vom Lengensbach; MIB = Mineralogisches Institut der Universität Bern; NHMB = Naturhistorisches Museum Bern; Fribourg, B. = Baumhauer-Sammlung).

Die Interpretation dieser Pulveraufnahmen ist wegen der Verdrängungen, Entmischungen, Verwachsungen usw. mit Vorsicht durchzuführen. Zum Vergleich sind die Literaturwerte aus dem Buche von A. NOVITZKY³ beigegeben. Beim Baumbauerit könnten vielleicht zwei Modifikationen vorliegen, Nr. 22, 23, 28 einerseits und Nr. 24, 25, 26, 27 andererseits. Doch können erst die Einkristallaufnahmen eine definitive Entscheidung bringen. Es ist auch keineswegs sicher, ob alle Stufen richtig bestimmt worden sind. Als «Sollyit» wird hier ein haarförmiges Sulfosalz bezeichnet, das ab und zu auf einem anderen Sulfosalz aufsitzt und das eventuell mit dem in der Literatur beschriebenen Sollyit^{2,4,5} identisch sein könnte.

Wir danken dem Naturhistorischen Museum Bern und Herrn Prof. Dr. E. NICKEL (Fribourg) für Überlassung verschiedener Proben bestens; ebenso dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule für Unterstützung des Projektes. Herr Prof. Dr. E. NIGGLI stellte uns in liebenswürdiger Weise eine Röntgenröhre mit Fe-Anode aushilfsweise zur Verfügung. Herr A. KORMANN half uns bei der Herstellung und Auswertung der Röntgenfilme in dankenswerter Weise.

¹ H. BADER, Beitrag zur Kenntnis der Gesteine und Minerallagerstätten des Binnentales, *Schweiz. Mineralog. Petrogr. Mitt.* 14 (1934) 319-441 (mit ausführlichem Literaturverzeichnis).

² G. GAGARIN e J. R. CUOMO, Algunas proposiciones sobre nomenclatura mineralógica. *Com. Inst. Nac. Invest. Cienc. Nat. Mus. Argent. Cienc. Nat. «Bernardino Rivadavia», Cienc. Geol. I* (1949) No. 5, 3-21.

³ A. NOVITZKY, *Tables para la determinación microscópica y rayos X de minerales opacos*, Seg. Edic., Oruro (Bolivia) 1957 (Univ. Teen. Oruro, Dept. Extens. Cult. Secc. Publ., Bibl. Estud. Tecn. No. 2).

⁴ R. H. SOLLY, Some New Minerals from the Binnenthal, Switzerland, *Mineralog. Mag.* 14 (1905) 72-82.

⁵ R. H. SOLLY, A Lead-Grey, Fibrous Mineral from the Binn Valley, Switzerland, *Mineralog. Mag.* 18 (1919) 360-2.

W. NOWACKI und V. KUNZ

Explosionsgefährlichkeit von Tollens' Reagens*

Ein Vorkommnis, das glücklicherweise ohne schwere Folgen abgelaufen ist, veranlaßt uns, die wohl bei zahlreichen Kollegen unbeachtet gebliebene Explosionsgefährlichkeit von «gealterten» alkalisch-ammoniakalischen Silbersalzlösungen (TOLLENS' Reagens) in Erinnerung zu rufen.

* Eingegangen am 19. August 1959.

Tollens' Reagens besteht aus gleichen Volumina 10-prozentiger Silbernitratlösung und 8- bis 10-prozentiger Natronlauge, dazu konz. Ammoniak bis zur Auflösung der Silberoxydfällung.

Diese Lösung, oder ganz ähnlich zusammengesetzte, werden heute als Sprühreagenzien auf reduzierende Verbindungen (Zucker, Hydrazide usw.) in der *Papier-*

chromatographie viel angewendet. Sie dürften in manchem Labor unbeachtet herumstehen und gebraucht werden bis zur Erschöpfung, ohne daß einem die Gefährlichkeit der gealterten Lösung bewußt wäre: Durch Ausscheidungen getrübbte oder eintrocknende Lösungen können beim bloßen Berühren der Gefäße heftig explodieren. Wohl zufälligerweise ist bisher selten etwas passiert.

Die Erscheinung ist jedoch seit langem bekannt, und es finden sich an verschiedenen Orten Hinweise darauf, so bei

FRITZ FEIGL, *Spot Tests in Organic Analysis*, 5. Auflage, Elsevier, Amsterdam 1956, S. 130.

HANS MEYER, *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*, 5. Auflage, Springer, Berlin 1931, S. 448 (dort auch weitere Originalliteratur).

Einführung in das Organisch-Chemische Praktikum (Allgemeiner und analytischer Teil), nach der Vorlesung von PL. A. PLATTNER, herausgegeben von E. HARDEGGER, 2. Auflage, Verlag V. C. S. an der ETH, Zürich 1957, S. 62.

E. RÜST und A. EBERT, *Unfälle beim chemischen Arbeiten*, 2. Auflage, Rascher, Zürich 1948, S. 291, weisen auf die Gefährlichkeit der Ammoniakate von Edelmetalloxyden hin und beschreiben einen Unfall.

H. REMY, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 4. und 5. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1949, Band II, S. 403, beschreibt Beobachtungen von BERTHOLLET, wonach sich bei längerem Stehen aus Lösungen von ammoniakalischem Silberoxyd dunkle Niederschläge bilden, die selbst in feuchtem Zustand *außerordentlich explosibel* sind, *Knallsilber* Ag_3N (*argent fulminant*) genannt (nicht zu verwechseln mit den ebenfalls explosiblen Verbindungen knallsaures Silber AgONC und Silberazid AgN_3). «Die Neigung zur explosiven Zersetzung ist beim Knallsilber so groß, daß, wie RASCHIG berichtet, ein Präparat, das in einer Schale durch Dekantieren ausgewaschen werden sollte, unter Zertrümmerung der Schale explodierte,

als einige Tropfen Wasser aus der Spritzflasche direkt darauf fielen. Hat sich auf der Oberfläche einer ammoniakalischen Silberoxydlösung eine kompakte Kruste von Knallsilber abgesetzt, so ist es unmöglich, die Flüssigkeit, ohne daß Explosion erfolgt, auszugießen» (zitiert aus H. REMY).

Um Unfälle mit möglicherweise schweren Folgen zu vermeiden, sollte ammoniakalisch-alkalische Silberlösung (Tollens' Reagens) stets nur in geringer Menge hergestellt und sofort verwendet, aber ja nicht aufbewahrt werden; auch jegliches Erwärmen ist sehr gefährlich. Die Gefäße sind nach Gebrauch sofort zu leeren und zu spülen.

Merkwürdigerweise enthalten die einschlägigen Handbücher der Papierchromatographie keinen Hinweis auf die Risiken, welche man bei der Verwendung natronalkalisch-ammoniakalischer Silberlösung läuft. In dieser Hinsicht wurden konsultiert:

Biochemisches Taschenbuch, herausgegeben von H. M. RAUEN, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956, im Beitrag von A. GRÜNE, *Papierchromatographie*, Abschnitt B, S. 1140, Nr. 10.

R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWIG, *Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, Academic Press, New York 1955, S. 132.

F. CRAMER, *Papierchromatographie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 117.

E. LEDERER und M. LEDERER, *Chromatography, a Review of Principles and Applications*, 2. Auflage, Elsevier, Amsterdam 1957, Tabelle 85, S. 254 und S. 267.

Den Herren Dr. H. FRICK, E. SCHELLING und Dr. B. SCHMIDLICH danke ich für wertvolle Hinweise.

HANS WALDMANN

Chemische Forschungsabteilung der
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Chronique Chronik Cronaca

Universität Zürich. Der Zürcher Regierungsrat hat zum ordentlichen Professor für anorganische und analytische Chemie und Direktor des anorganisch-chemischen Institutes der Universität Zürich Prof. Dr. ERNST SCHUMACHER, zurzeit Extraordinarius und Abteilungsvorsteher am chemischen Institut der Universität Zürich, und zum ordentlichen Professor für organische Chemie und Direktor des organisch-chemischen Institutes der Universität Zürich Prof. Dr. HANS SCHMID, zurzeit Extraordinarius und Abteilungsvorsteher am chemischen Institut der Universität Zürich, gewählt.

Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung. Laut Jahresbericht für 1958 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung hat die neue Kommission für Atomwissenschaft unter dem Vorsitz von Prof. Dr. P. SCHERRER folgendes Arbeitsgebiet: Ausarbeitung eines generellen Forschungsplanes auf dem Gebiete der Atomwissenschaft und Förderung der Forschung und des wissenschaftlichen Nachwuchses durch finanzielle Beiträge. Koordinierung der Arbeiten der schweizerischen Hochschulen und Überwachung der erfolgreichen Durchführung der finanzierten Forschungen. Fühlungnahme mit Arbeiten auswärtiger Forschergruppen und dem CERN in Genf. Von den Forschungskommissionen sind 88 Stipendien im Gesamtbetrag von 372538 Franken für den wissenschaftlichen Nachwuchs bewilligt worden. Darunter ist die Atomwissenschaft mit 5 Stipendien

(54870 Franken) vertreten. Der nationale Forschungsrat unter der Leitung von Professor A. VON MURALT behandelte letztes Jahr 288 Gesuche, von denen 168 mit zusammen 4073228 Franken bewilligt wurden. Ferner wurden 33 Publikationsbeiträge (total 293200 Franken) zugesprochen. Die Kommission für Atomwissenschaft war gezwungen, sofort an die Behandlung großer Gesuche heranzutreten, und sie bewilligte, teilweise als einmalige Starthilfe, 84 Gesuche mit total 9914768 Franken. Im Rahmen dieser Projekte werden etwa 260 wissenschaftliche Mitarbeiter beschäftigt.

Die Reichhold Chemie AG in Hausen bei Brugg ernannte folgende Herren zu Vizedirektoren: Herrn HOPF, Maschineningenieur ETH, Leiter des technischen Betriebes; Herrn Dr. Ing.-chem. K. KÄCH, Leiter des Gesamtbetriebs, des Einkaufs und der Geschäftsverbindungen mit den USA; Herrn E. WERTHMÜLLER, dem die Verkaufsdirektion übertragen ist.

Italienisches Seitenstück zum Nobel-Preis. Der italienische Journalist EUGENIO BALZAN hat seine gesamte Hinterlassenschaft in der Höhe von 12 Millionen Dollar testamentarisch für einen Fonds bestimmt, der eine Ergänzung der Nobel-Stiftung bilden soll. Außer den Vertretern der für den Nobel-Preis in Betracht kommenden Gebiete bezieht dieser neue Fonds von BALZAN auch Künstler und Techniker mit ein.

Herstellung von ^{47}Ca . Nach einer kürzlich getroffenen Vereinbarung zwischen der Atomenergie-Kommission der USA und

der Internationalen Atomagentur haben die Vereinigten Staaten offeriert, die von der IAEA geleiteten Forschungen zur Entwicklung billigerer Methoden zur Herstellung von ^{47}Ca bis zu einem Maximum von 20000 \$ zu finanzieren. ^{47}Ca findet Verwendung für biologische und medizinische Zwecke.

Informations Informations Notizie

Electrochimica Acta. Die Pergamon Press Inc., New York/London, gibt eine neue internationale Zeitschrift für reine und

angewandte Elektrochemie heraus unter dem Patronat des Internationalen Komitees für elektrochemische Thermodynamik und Kinetik. Als Herausgeber zeichnen Dr. T. P. HOAR, University of Cambridge (England); Prof. Dr. J. O. M. BOCKRIS, University of Pennsylvania (USA), PD Dr. N. IBL, ETH, Zürich; Prof. Dr. P. VAN RYSSELBERGHE, Stanford University (USA); Prof. Dr. G. VALENSI, Faculté de science, Poitiers (France). Als Mitredaktor für die Schweiz zeichnet ferner Prof. Dr. K. HUBER, Universität Bern. Der Abonnementspreis beträgt £ 3/10/0 für Privatabonnenten jährlich und £ 6/0/0 je Band für Forschungsinstitute. Adresse: Capt. I. R. MAXWELL M.C., Publishers, Pergamon Press Ltd., 4 Fitzroy Square, London W. 1.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Gesellschaft für Biochemie Société Suisse de Biochimie

2. Tagung, Samstag, den 30. Mai 1959, im Chemiegebäude der ETH, Zürich

A. Mitgliederversammlung

1. Der Präsident referiert über die Tätigkeit der Gesellschaft seit ihrer Gründung. Dieser Bericht und ebenso die Jahresrechnung des Quästors wurden von der Versammlung mit Dank genehmigt.

2. Der Präsident orientiert die Versammlung über die erfolgte Aufnahme der Gesellschaft in die «International Union of Biochemistry» und über die sich ergebenden finanziellen Verpflichtungen.

3. Das Schweizerische Komitee für Chemie würde es begrüßen, wenn ihm auch die Schweizerische Gesellschaft für Biochemie angehören würde. Die Mitgliederversammlung beschließt den Beitritt, wobei der Wunsch zum Ausdruck kommt, daß zur Vertretung der Gesellschaft bei der Internationalen Union für Biochemie, wozu das Schweizerische Komitee nunmehr zuständig ist, jeweils ein Mitglied der Biochemischen Gesellschaft delegiert werde.

4. Es wird beschlossen, mit der Redaktion der *Chimia* um Publikationsmöglichkeiten für anlässlich unserer Tagungen gehaltene Kurzvorträge zu verhandeln.

5. Die Versammlung beschließt, der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft als Sektion beizutreten, und beauftragt den Präsidenten, die nötigen Schritte zu unternehmen.

6. Es werden gemeinsame Tagungen mit der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, dem Schweizerischen Verein für Physiologie, Physiologische Chemie und Pharmakologie angeregt. Professor FAVARGER bzw. Professor MARTIUS halten die Teilnahme der Gesellschaft für Biochemie an internationalen Veranstaltungen, z. B. den Journées Biochimiques 1961 in Genf, und eine gemeinsame französisch-deutschschweizerische Tagung in Zürich für wünschenswert.

B. Wissenschaftliche Sitzung

Hauptvortrag: Prof. Dr. D. SHEMIN (Department of Biochemistry, Medical Center, Columbia University, New York), *The Biosynthesis of Porphyrin*

Einzelvorträge

U. GLOOR und O. WISS (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Über die Beeinflussung der Ubichinon-Biosynthese durch Vitamin-A-Mangel*

Ubichinone stellen eine erst seit kurzem bekannte Gruppe von Naturstoffen dar. Es handelt sich um tetrasubstituierte

Benzochinone mit einer Isoprenseitenkette. Die Isolierung und Strukturklärung wurde vor einigen Monaten beschrieben¹. In vorläufigen Versuchen konnte gezeigt werden, daß radioaktiv markierte Mevalonsäure in die Ubichinonmolekel eingebaut wird².

Ausgehend von einer früheren Beobachtung von LOWE und Mitarbeitern³, die eine Anreicherung von Ubichinon (50) in der Leber von Vitamin-A-Mangelratten nachwies, konnte gezeigt werden, daß mit zunehmendem Vitamin-A-Mangel der Einbau parenteral verabreichter ^{14}C -Mevalonsäure in das Ubichinon (50) ansteigt, während der Einbau in das Cholesterin abnimmt. Von der totalen im Leberunverseifbaren nachgewiesenen Aktivität fanden sich bei der normalen Ratte 91 % im Cholesterin und nur 5 % im Ubichinon (50). Nach dreiwöchiger Vitamin-A-Mangelperiode betrug jedoch der entsprechende Wert 55 % für das Cholesterin und 20 % für das Ubichinon (50).

Eine ausführliche Darstellung dieser Ergebnisse erscheint in der Festschrift für Professor NORD in den *Archives of Biochemistry and Biophysics* 1959.

¹ *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2343 und 2357.

² *Experientia* XIV (1958) 410.

³ *Nature* 172 (1953) 716.

Autoreferat

C. MARTIUS, F. KIEFFER und G. WOLFF (Laboratorium für Biochemie der ETH, Zürich), *Pflanzliche Phyllochinon-Reduktase*.

H. BEER und K. BERNHARD (Physiologisch-Chemische Anstalt der Universität Basel), *Einfluß von Bilirubin und Vitamin E auf die Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch UV-Bestrahlung* (als vorläufige Mitteilung auf S. 291 veröffentlicht).

M. STAEHELIN (Department of Health, Education and Welfare, Bethesda, USA), *Chromatographische Trennung von Oligonukleotiden*.

R. SCHWYZER, H. KAPPELER, B. ISELIN, W. RITTEL und H. ZUBER (Ciba AG, Basel), *Synthese und biologische Aktivität von geschützten Polypeptidsequenzen des β -melanophorenstimulierenden Hormons*

Es wurde die Synthese von geschützten Polypeptidsequenzen des β_1 -MSH beschrieben, u. a. des Undecapeptid-Derivats $\text{H} \cdot \text{Glu}(\text{NH}_2)\text{-His-Phe-Arg-Try-Gly-Ser-Pro-Pro-Lys}(\text{Tos})\text{-Asp}(\text{OCH}_3)_2, \text{HCl}$ und des Octadecapeptid-Derivats $\text{Cho} \cdot \text{Asp}(\text{NH}_2)\text{-Ser-Gly-Pro-Tyr-Lys}(\text{Tos})\text{-Met-Glu}(\text{NH}_2)\text{-His-Phe-Arg-Try-Gly-Ser-Pro-Pro-Lys}(\text{Tos})\text{-Asp}(\text{OCH}_3)_2, \text{HCl}$. Das erstere weist eine spezifische Aktivität von $0,84 \cdot 10^6$ Einheiten/g, das zweite eine solche von $1,4 \cdot 10^7$ Einheiten/g auf (*in vitro*-Bestimmung durch C. H. LI, Berkeley). Eine vorläufige Mitteilung ist inzwischen in den *Helvetica Chimica Acta* 42 (1959) 1702 erschienen.

Autoreferat

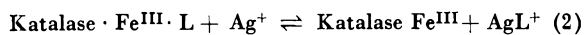
I. MOLNÁR und W. TATERKA (Siegfried AG, Zofingen), *Über ein neues Vitamin-B₁₂-Analogon* (als vorläufige Mitteilung auf Seite 292 veröffentlicht).

S. FALLAB (Anstalt für Anorganische Chemie der Universität Basel), *Zur Wirkungsweise einiger Katalase-Inhibitoren*

Drei anorganische Partikel, CN⁻, N₃⁻ und SH⁻ zeichnen sich durch hohe Wirksamkeit als Katalase-Hemmer aus. Diese Partikel sind zugleich als einzählige Komplexliganden bekannt. Wir stellten uns die Frage, ob die Hemmwirkung primär auf eine Komplexbildungsreaktion mit dem zentralen Fe^{III}-Atom der prosthetischen Gruppe der Katalase zurückzuführen ist. Wenn dies der Fall ist, dann muß – mindestens für kurze Zeit – ein reversibles Gleichgewicht (1) existieren, das sich durch Zugabe geeigneter Partikel, z. B. Ag⁺, wieder nach links verschieben läßt.



D. h. die so gehemmte Katalase muß sich wieder aktivieren lassen (2).



Wir versuchten eine solche Enthemmung nachzuweisen unter Bedingungen, da die Katalase durch den Liganden L zu 50 % gehemmt ist. Die Katalaseaktivität bestimmten wir polarographisch, indem wir die H₂O₂-Konzentration mittels Diffusionsstrom auf dem Plateau der H₂O₂-Welle verfolgten und als Funktion der Zeit registrierten.

Es zeigte sich, daß CN⁻ grundsätzlich anders reagiert als N₃⁻ und SH⁻. Die durch CN⁻ gehemmte Katalase kann durch Zugabe von Ag⁺ wieder reaktiviert werden, während die durch N₃⁻ und SH⁻ einmal gehemmte Katalase nicht wieder aktiv wird. Aus diesen Versuchen läßt sich schließen, daß der Hemmmechanismus beim CN⁻ über ein reversibles Komplexbildungsgleichgewicht (1) führt, daß aber die Hemmung durch N₃⁻ und SH⁻ auf eine andere, irreversible Reaktion zurückzuführen ist. *Autoreferat*

J.-P. VUILLEUMIER und P. KÖRTGE (Physiologisch-Chemische Anstalt der Universität Basel), *Zur Beteiligung der Lunge am Fettstoffwechsel* (als vorläufige Mitteilung auf Seite 293 veröffentlicht).

F. GEY und A. PLETSCHER (F. Hoffmann-La Roche & Co., AG, Basel), *Über Bedeutung der Monoaminoxidase-Aktivität für die Monoaminkonzentration tierischer Gewebe*

Steigende Dosen von N₂-Isopropyl-isonicotinsäurehydrazid i. p. führten im Gehirn von Ratten erst bei 85- bis 100prozentiger Hemmung der Monoaminoxidase (MAO) zu einer wesentlichen Vermehrung von 5-Hydroxytryptamin (5HT). Ein signifikanter Anstieg des Hirn-Noradrenalins und -Dopamins wurde erst bei 100prozentiger Hemmung der MAO festgestellt. Die Messung der MAO-Aktivität erfolgte manometrisch, die Bestimmung der Monoamine spektrophotofluorometrisch.

Im Rattenhirn ist schätzungsweise etwa 100mal mehr MAO nachweisbar, als zur oxydativen Desaminierung der vorhandenen Monoaminmengen benötigt wird. Es scheint somit fraglich, ob MAO unter physiologischen Bedingungen einen wesentlichen Einfluß auf die Konzentration der genannten Monoamine ausübt. «Physiologische» Aktivitätsänderungen von zwei Zehnerpotenzen sind für MAO unwahrscheinlich.

In anderen Organen der Ratte (Dünndarm, Herz, Lunge) zeigte die 5HT-Konzentration trotz 100prozentiger Hemmung der MAO keinen oder nur geringen Anstieg. Da im Dünndarm ein 5HT-Turnover nachgewiesen wurde¹, scheinen zumindest in diesem Organ andere metabolische Wege für 5HT wichtiger zu sein als die oxydative Desaminierung. Deshalb ist die MAO

¹ S. UDENFRIEND und H. WEISSBACH, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.* 97 (1958) 748.

im Dünndarm vermutlich von noch geringerer Bedeutung für die Monoaminkonzentration als im Gehirn. *Autoreferat*

Tagung über Abwasserreinigung

Am 5. Juni 1959 fand in Großhöchstetten (Emmental) eine Mitgliederversammlung des Verbandes Schweizerischer Abwasserfachleute statt, an welcher die zurzeit im Kanton Bern aktuellen Abwasserreinigungsprobleme zur Sprache kamen. Insbesondere galt die Tagung der neuerstellten mechanisch-biologischen Abwasserreinigungsanlage der Gemeinde Großhöchstetten, einem Klärwerk, welches neben den häuslichen Abwässern der Gemeinde noch einen erheblichen Teil von Metzgereiabwasser mitzuverarbeiten hat.

Zu Beginn der Tagung wurde von Ing. P. LÜDIN, Vorsteher des Bureaus für Wassernutzung und Abwasserreinigung des Kantons Bern, in einem allgemeinen Überblick mitgeteilt, welche Abwasserreinigungsbestrebungen im Kanton Bern seit der Inkraftsetzung des Gesetzes über die Nutzung des Wassers vom 3. Dezember 1950 im Gange sind. Hierauf erstattete Ing. G. KUBAT (Bern) eingehend Bericht darüber, welche Fortschritte in der Projektierung und im Bau von Abwasserreinigungsanlagen erzielt wurden. Vor der Einführung des Wassernutzungsgesetzes zu Beginn des Jahres 1951 bestanden drei Kläranlagen, acht sind seither erstellt worden und vier Anlagen stehen zurzeit im Bau. Unter den letzteren ist das größte Bauobjekt die mechanisch-biologische Reinigungsanlage der Stadt Bern.

Der zweite Teil der Tagung war Referaten über die neue Gemeindekläranlage von Großhöchstetten und der Besichtigung dieses Werkes gewidmet. Gemeindepräsident F. FLÜCKIGER schilderte die Entstehungsgeschichte und orientierte über die Finanzierung der Kläranlage. Ing. E. HOLINGER, Projektverfasser, referierte ausführlich über das Projekt und den Bau des Werkes, und Chemiker H. KUISEL der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz gab die gemachten Betriebserfahrungen bekannt.

Bemerkenswert an der neuen Anlage ist der Umstand, daß sich in der Gemeinde eine Großmetzgerei befindet, deren Schlachtzahlen etwa 100 Schweine und 10 bis 20 Stück Großvieh je Tag betragen. Das Abwasser aus diesem Betrieb muß unter der Bedingung mitverarbeitet werden, daß der Vorfluter, ein kleiner Bach mit einer Abflußmenge von 200 l/sec, wieder in einen einwandfreien Zustand zu versetzen sei. In verfahrenstechnischer Hinsicht bietet die Reinigung von Metzgereiabwasser zwar keine besondere Schwierigkeit. Wie für häusliches Abwasser kann ein biologisches Reinigungsverfahren gewählt werden. Doch sind verschiedene besondere Umstände zu berücksichtigen, damit ein störungsfreier Betrieb gewährleistet werden kann. Die Anlage von Großhöchstetten ist in der Schweiz das erste Bauwerk dieser Art. Ein wesentlicher Umstand ist der, daß das Metzgereiabwasser unregelmäßig anfällt und daß seine Beschaffenheit stark wechseln kann. Um eine einwandfreie Reinigung zu erzielen, wurde daher ein Ausgleichsbecken erstellt, in welches das Metzgereiabwasser in separater Kanalisation zufließt. Das Becken dient dazu, das Abwasser in seiner Zusammensetzung zu egalisieren und in geregelter Abfluß der Gemeindeanlage zuzuleiten. Das ausgeglichene Metzgereiabwasser wird in einer Mischvorrichtung mit dem häuslichen Abwasser vereinigt. Als Reinigungssystem wurde in Großhöchstetten das Belebtschlammverfahren gewählt. Entsprechend dem relativ hohen Schmutzstoffgehalt des Abwassers mußte das Volumen des Belüftungsbeckens und die Belüftungsvorrichtung größer dimensioniert werden als in Anlagen für vorwiegend häusliches Abwasser.

Die bisher gemachten Betriebserfahrungen zeigten, daß sich mit der erstellten Anlage gute Reinigungseffekte erzielen lassen und daß der Vorfluter wieder den Anblick eines sauberen Gewässers bietet. Die Kläranlage Großhöchstetten ist ein schönes, dem Gelände ausgezeichnet angepaßtes Bauwerk.

F. Zehender

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Beseitigung und Reinigung industrieller Abwässer. Bericht der Vortragsstagung über industrielle und gewerbliche Abwässer im Rahmen der Internationalen Fachausstellung über Wasser- und Abwasserreinigung 1958 in Basel. 346 Seiten, Verlag Oldenbourg, München 1959. Gebunden DM 38.-. – Das Buch gibt im wesentlichen die anlässlich der Internationalen Fachausstellung über Wasser- und Abwasserreinigung 1958 in Basel gehaltenen Vorträge über industrielle und gewerbliche Abwässer wieder. Die verschiedenen Beiträge sind in acht Kapiteln übersichtlich gegliedert und geben einen guten Überblick über den derzeitigen Stand und die Zielsetzung der Technik der Abwasserbehandlung. – Nach einem einleitenden Teil, der die Begrüßungs- und Schlußvorträge zusammenfaßt, berichtet eine Vortragsreihe zunächst über die schädlichen Auswirkungen verunreinigter Abwässer, insbesondere auf Trinkwasser und Fischbestand. Anschließend folgen zwei Vortragsgruppen, welche die Grundlagen der Reinigung industrieller Abwässer einerseits sowie die spezifischen Probleme bei der Behandlung der Abwässer bestimmter Industriegruppen, wie Metallindustrie, chemische Industrie, Papierindustrie usw., andererseits zum Gegenstand haben. Eine besondere Reihe von Vorträgen ist dem heutigen Stand der Realisierung industrieller Abwasserreinigungen in verschiedenen Ländern gewidmet, insbesondere in Frankreich, Deutschland, Österreich und der Schweiz. Es folgt ein Abschnitt über Meß- und Regelgeräte für das in Frage stehende Gebiet, wobei unter anderem auf die Kontrolle von pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung, Chlorgehalt und Radioaktivität eingegangen wird. Eine Gruppe von Beiträgen behandelt ferner verschiedene Probleme des Baues und Betriebes von Abwasserleitungen. Hierbei wird unter anderem über den Einsatz von Fernsehgeräten zur Rohrleitungskontrolle berichtet. – Der Band schließt ab mit einem Abschnitt über allgemeine Erfahrungen bei der Abwasserreinigung.

P. Profos

Chemische Technologie, Band 2: Anorganische Technologie II. 2., neubearbeitete Auflage. Herausgegeben von K. WINNACKER und L. KÜCHLER. XXIII + 704 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1959. Gebunden DM 72.-. – Die Tendenz und allgemeine Gestaltung der neuen Auflage des «Winnacker-Küchler» ist bereits anlässlich des Erscheinens des ersten Bandes besprochen worden (*Chimia* 13 [1959] 93). Diesem ist nun bereits der zweite Band gefolgt, mit welchem der anorganische Teil des Werkes, außer der Metallurgie, abgeschlossen ist. Die einzelnen Kapitel sind von den früheren Autoren, mit Beizug weiterer Mitarbeiter, teils neu geschrieben, teils umgearbeitet und der neuesten Entwicklung angepaßt worden. Den Band leiten die Ausführungen über Schwefel, Phosphor, Stickstoff und ihre anorganischen Verbindungen ein. Eine weitere Gruppe bilden die Kapitel über Mörtel-Bindestoffe, Keramik und Glas, denen sich solche über Chrom- und Manganverbindungen sowie Mineralfarben anschließen. Der Bedeutung der seltenen Erden entsprechend, ist über diese ein Kapitel neu aufgenommen worden. Einen Ausbau erfuhren schließlich das Schlußkapitel über Herstellung und Anwendung großoberflächiger Stoffe, indem ein Abschnitt über Eigenschaften, Anwendung und Verfahrenstechnik der Ionenaustauscher beigelegt wurde. Ein gegenüber der früheren Auflage stark vergrößertes Sachregister faßt den Inhalt der beiden ersten Bände zusammen, welche dem Leser einen ausgezeichneten Überblick über den heutigen Stand der anorganischen Technologie vermitteln.

A. Bieler

Taschenbuch der Stadtentwässerung. 17. Auflage. Von K. IMHOFF. 337 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1958. Gebunden Fr. 17.40. – Bei der Aufgabe, die häuslichen und industriellen Abwässer sowie das Regenwasser aus den Städten abzuleiten, darf man sich nicht nur auf das Wegbringen des Wassers beschränken. Da die Abwässer Schmutzstoffe enthalten, welche in Flüssen und Seen unerwünschte Veränderungen hervorrufen, dürfen die Kanalisationsabflüsse nur in gereinigtem Zustand an einen Vorfluter abgegeben werden. Von K. IMHOFF wird demgemäß der Ausdruck «Stadtentwässerung» in einem erweiterten Sinne verstanden. Neben dem Kanalisationsbau werden auch die Abwasserbehandlung und der Gewässerschutz eingehend dargestellt. Der planende Ingenieur kann sich anhand des Buches gründlich über die Erstellung der Bauwerke für Kanalisation und Abwasserreinigung informieren. Darüber hinaus wird ihm in leichtverständlicher Art das Wichtigste in bezug auf die physikalischen, chemischen und biologischen Vorgänge bei der Abwasserbehandlung gesagt. Das Buch ist in der nun vorliegenden 17. Auflage im Umfang immer noch knapp gehalten. Es gibt aber wie kaum

ein zweites in so umfassender Weise über die Probleme der Stadtentwässerung Auskunft und ist mit vielen Hinweisen auf die Originalliteratur sowie mit einer großen Zahl von Tabellen und Diagrammen versehen. – Daß in einem Buch für Ingenieure die Randgebiete Chemie und Biologie gelegentlich zu kurz kommen, ist verständlich, sollte aber vermieden werden. Die Schlammfäulung ist nicht «eine Reduktion, wobei Wärme verbraucht wird» (Seite 62), sondern es handelt sich um eine Oxydoreduktion, die auch eintritt, ohne daß Wärme zugeführt wird.

F. Zehender

Halbleiter und Phosphore. Vorträge des internationalen Kolloquiums 1956 in Garmisch-Partenkirchen. Herausgegeben von M. SCHÖN und H. WELKER. VIII + 684 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1958. Gebunden DM 68.-. – Das im August 1956 in Garmisch-Partenkirchen durchgeführte internationale Kolloquium über Halbleiter und Phosphore fand seinen Niederschlag im vorliegenden Band. Dieses Sammelwerk enthält annähernd hundert Beiträge von kompetenten Fachleuten aus Deutschland, Frankreich, Großbritannien, den Niederlanden, Japan, der Schweiz, der Tschechoslowakei, der UdSSR, den USA und Polen. Angesichts der erdrückenden Vielfalt der in diesem Rahmen behandelten Themen können wir uns an dieser Stelle nur auf die folgende grobe Abgrenzung des zur Diskussion stehenden Stoffes beschränken: Kristallwachstum, Kristallbaufehler, Einbau von Fremdatomen, Trap- und Lifetime-Probleme, Einfluß von Nukleonenbeschuß auf Halbleiter, magnetische, elektrische, optische und thermische Eigenschaften von Halbleitern und Phosphoren, Oberflächenprobleme. Die Texte sind entweder in deutscher, französischer oder englischer Sprache abgefaßt. Von den zusammenfassenden Referaten verdienen besonders erwähnt zu werden: «Growth and Defects of Semiconductor Crystals» (BILLIG), «Irradiation of Semiconductors» (FAN, LARK-HOROVITZ), «Magnetische Suszeptibilität von Halbleitern» (BUSCH), «Zener-Effekt und Stoßionisation» (FRANZ). Die ausführlichen Literaturangaben am Schluß eines jeden Beitrages sind für ein erweitertes Studium wertvoll. – Das Buch stellt in seiner umfassenden Form einen einzigartigen Beitrag zur Klärung von Problemen des sich stark im Fluß befindenden Gebietes der Festkörperphysik dar. Insbesondere hat die vor zehn Jahren erfolgte Erfindung des Transistors mit dazu beigetragen, daß sich weiteste Kreise mit diesem modernen Zweig der Physik und Technologie beschäftigen. Aus diesem Grunde ist eine seriöse Verbreitung der an internationalen Treffen gehaltenen Referate eine dringende Notwendigkeit. Das vorliegende Buch erfüllt diese Forderung in vorbildlicher Art.

A. Müller

Monographien aus dem Gebiete der qualitativen Mikroanalyse, I. Band: Anorganische qualitative Mikroanalyse. Von H. MALISSA und A. A. BENEDETTI-PICHLER. VII + 333 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1958. Gebunden Fr. 50.20. – Mit dem Erscheinen dieses ersten Bandes beginnt eine Reihe von Monographien, die als Ratgeber für den Analytiker bestimmt sind. Die anorganische qualitative Mikroanalyse ist bis heute in keiner umfassenden Darstellung veröffentlicht worden, so daß diese Lücke nun ausgefüllt sein dürfte. Das Buch befaßt sich in der Einleitung mit grundsätzlichen Fragen, wie Empfindlichkeit, Spezifität und Selektivität, sowie der Reinheit der Reagenzien. Es folgt die eingehende Behandlung der allgemeinen Arbeitsmethoden. Das Kapitel «Nachweisproben» befaßt sich mit den verschiedenen Methoden, wie Kristallfällungen, Tüpfelproben, Schmelzproben usw. Die Trennungverfahren beanspruchen naturgemäß den größten Raum, da auch die seltenen Elemente darin eingeschlossen sind. Die Empfindlichkeitsangaben der Kommission der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie sind tabellarisch wiedergegeben. Der Trennungsgang für Kationen von NOYES und BRAY und der Trennungsgang für Anionen von NOYES werden ausführlich behandelt, sowohl für den Makro- wie den Mikromaßstab. Wertvoll sind die Angaben über Mengenschätzung. Das Buch kann jedem Analytiker, der sich mit Mikroanalysen zu befassen hat, bestens empfohlen werden.

P. Urech

Analytical Chemistry. Some New Techniques. Von A. G. JONES. IV + 268 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 40 s. – Das Buch wendet sich an nicht spezialisierte ältere Analytiker mit einer Einführung in eine Anzahl neuer Verfahren der analytischen Chemie, welche in den letzten Jahren bzw. Jahrzehnten entwickelt wurden. Die behandelten Verfahren umfassen die Flamphotometrie, die Differentialspektrophotometrie, Gaschromatographie, Verwendung von Ionenaustauschern, Titration in nicht-

wäßrigen Lösungen, coulometrische Titration, Differentialrefraktometrie und die Bestimmung von Wasserstoff und Sauerstoff in Metallen. Dabei wurden die Fortschritte, die zwischen 1950 bis 1957 gemacht wurden, berücksichtigt. Der Literaturnachweis ist zwar nicht vollständig, aber doch so weit berücksichtigt, als es der Umfang des Buches erlaubt. Das Buch, das in acht Kapitel eingeteilt ist, behandelt jeweils das Prinzip des Verfahrens, die dazu erforderliche apparative Ausrüstung und genügend praktische Beispiele. Von besonderem Interesse für die Metallindustrie sind die Vakuumerschmelz- und Extraktionsmethoden zur Bestimmung von Wasserstoff und Sauerstoff in Metallen.

P. Urech

Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie. Von HANS LIEBMANN. Band II, Lieferung 2. 160 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1959. Broschiert DM 20.-. – Die vorliegende zweite Lieferung enthält den Schluß des mit schönen Makro- und Mikroaufnahmen versehenen Kapitels «Biologie des Vorfluters» sowie den Hauptteil des Kapitels «Biologie des Trinkwassers». Im letzteren Abschnitt wird vom Biologen dargestellt, welche Organismen in Anlagen zur Wassergewinnung auftreten und eine Rolle spielen können. Die Gewinnung guten Trink- und Brauchwassers bedeutet für den Menschen eine wichtige und mannigfaltige Aufgabe. Je nach den örtlichen Gegebenheiten wechselt das zur Verfügung stehende Ausgangsprodukt, das Rohwasser, und wechseln auch die in den Wasserversorgungsanlagen auftretenden biologischen Erscheinungen. Es wird über die Verwendung von natürlichem Grund- oder Quellwasser, von künstlichem, z. B. durch Uferfiltration angereichertem Grundwasser sowie von Oberflächenwasser aus Flüssen oder Seen berichtet.

F. Zehender

Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy. Von M. BREZINA und P. ZUMAN, übersetzt von S. WAWZONEK. XVIII + 862 Seiten. Interscience Publishers Inc., New York 1958. Gebunden \$ 19.50. – Das vorliegende Buch ist die englische Fassung des Werkes zweier tschechischer Autoren, dessen deutschsprachige Ausgabe bereits seit einiger Zeit zugänglich ist (*Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956). Die Verfasser geben eine geschlossene Darstellung der Anwendungsmöglichkeiten der Polarographie in den genannten Gebieten. Sie referieren mit größtmöglicher Vollständigkeit die polarographische Literatur bis zum Jahr 1954, soweit sie sich auf Probleme bzw. die Untersuchung von Substanzen bezieht, die von medizinischem, pharmazeutischem oder biologisch-chemischem Interesse sind. – Durch kritische Verarbeitung des heterogenen Stoffes gelang es, ein Werk von monographieähnlichem Charakter zu schaffen, das einerseits anhand detaillierter Vorschriften die Durchführung polarographischer Arbeiten an biologischem Material auch ohne die Kenntnis der oft nur schwer zugänglichen Originalliteratur ermöglicht, andererseits aber auch Einblick in das allgemeinere polarographische Verhalten vieler wichtiger Substanzen verschafft. Das Buch ist übersichtlich nach Ionensorten und funktionellen Gruppen gegliedert; Alkaloide, Hormone, Vitamine, Steroide, Enzyme, Proteine werden in besonderen Kapiteln behandelt. Neben den Methoden der klassischen Gleichstrompolarographie sind auch Anwendungen der oszillographischen Polarographie sowie amperometrische Titrations berücksichtigt. Der Vergleich mit der deutschen Ausgabe zeigt eine weitgehende textliche Übereinstimmung, wenn man von Umgruppierungen und Straffungen absieht. Lediglich das einleitende Kapitel, das im deutschen Text eine Einführung in die polarographische Arbeitstechnik gibt, wurde bis auf einen kleinen Rest gekürzt, so daß beim Leser eine gewisse Vertrautheit mit der Methodik vorausgesetzt werden muß.

E. Schmidt

Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 2. Auflage. Von J. M. SMITH und H. C. VAN NESS. XII + 490 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1959. Gebunden 68 s. – Das in der Buchreihe «Series in Chemical Engineering» vor zehn Jahren erschienene Werk liegt nun in einer neubearbeiteten Auflage vor. Die Anordnung des Stoffes ist beibehalten worden; hingegen sind die meisten Kapitel entweder neu geschrieben oder entsprechend den heutigen Anschauungen ergänzt worden. Das Werk ist zur Einführung der Studierenden in die Thermodynamik vom Standpunkt des Verfahrenstechnikers aus bestimmt und setzt zu seinem Verständnis nur einige grundlegende Kenntnisse auf diesem Gebiete voraus. Von den beiden ersten Hauptsätzen der Thermodynamik und dem idealen Gaszustand ausgehend, behandelt es die Druck-Volumen-Temperatur-Beziehungen der Gase und Flüssigkeiten und weitere für die Anwendung in der Verfahrenstechnik wichtige Gebiete, so die Gewinnung von Arbeit aus Wärme, die Kühlung, die thermodynamische Verfahrensanalyse, die Phasengleichgewichte und schließlich die Gleichgewichte chemischer Reaktionen.

– Das Werk ist aus dem verfahrenstechnischen Unterricht an Hochschulen hervorgegangen, und sein Inhalt ist, insbesondere auch hinsichtlich der mathematischen Hilfsmittel, klar und leichtverständlich dargestellt. Nach dem für amerikanische Lehrbücher üblichen Schema wird der behandelte Stoff durch zahlreiche praktische Beispiele erläutert, und am Ende eines jeden Kapitels werden Probleme zu Übungszwecken gestellt.

A. Bieler

Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1957, Band LIV. Herausgegeben von The Chemical Society. 445 Seiten. The Chemical Society, London 1958. Gebunden 2 £. – Die jährlich erscheinenden Fortschrittsberichte behandeln das Gebiet der reinen Chemie, welches in die fünf Hauptkapitel der allgemeinen und physikalischen, anorganischen, organischen, biologischen und analytischen Chemie unterteilt ist. Gemäß dem beschränkten Raum wollen sie keine umfassende Literaturübersicht sein, sondern berücksichtigen vor allem die als wirkliche Fortschritte zu betrachtenden Arbeiten. Die Darstellung des Stoffes ist übersichtlich und wird durch klare Strukturformeln der anorganischen und organischen Verbindungen unterstützt. Literaturverzeichnisse, Autoren- und Sachregister erleichtern die Benutzung der Berichte als Nachschlagewerk.

A. Bieler

Les Procédés de Rectification dans l'Industrie Chimique. Von A. PARIS. XXVII + 551 Seiten. Dunod, Paris 1959. Gebunden fr. 8600. – Die rasche Entwicklung der organischen Synthesen hat in den letzten Jahren unter den Einheitsoperationen besonders die Destillation und Rektifikation in den Vordergrund treten lassen. Für die Trennung von Gemischen organischer Flüssigkeiten mit nahe beieinander liegenden Siedepunkten genügt die Kenntnis der alten Grundlagen, wie des MCCABE-THIELE-Diagramms, nicht mehr, und es sind hierfür neue, verfeinerte Methoden ausgearbeitet worden. Wenn auch an Werken hierüber, besonders in der deutschen und englischen Literatur, kein Mangel besteht, so hat das vorliegende Buch insofern Bedeutung, als es das erste derartige in französischer Sprache ist. Es behandelt im ersten Teil die theoretischen Grundlagen der Destillation, so das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht mit den wichtigsten Diagrammen, dann die Eigenschaften der idealen und realen Lösungen. Den Berechnungsmethoden für Rektifikationskolonnen folgen eingehende Ausführungen über Theorie und Anwendung der Boden- und Füllkörperkolonnen. Besondere Berücksichtigung finden in den Schlußkapiteln die azeotrope Destillation und die extraktive Rektifikation. – Das Werk behandelt das Gebiet der Destillation und Rektifikation sehr umfassend und zeichnet sich besonders durch die klare Darstellung der mathematischen Ableitungen und Diagramme aus. Es dürfte nicht nur als Lehrbuch, sondern ebenso sehr als Hilfsmittel für den Chemiker und Ingenieur in der Industrie mit Vorteil Verwendung finden. Eine jedem Kapitel beigefügte Bibliographie erleichtert das Auffinden der Originalliteratur.

A. Bieler

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe.* 2. Band. Zweite, stark veränderte und erweiterte Auflage. Bearbeitet von H. H. INHOFFEN. X + 708 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1959. Gebunden DM 225.-.
- Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie.* 39 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Broschiert DM 3.-.
- Die aktivierte Essigsäure. Das Coenzym A und seine Acylderivate im Stoffwechsel der Zelle.* Von K. DECKER. VIII + 300 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1959. Gebunden DM 74.80.
- Lehrbuch der organischen Chemie.* 13., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Von P. KARRER. XX + 1057 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1959. Gebunden DM 60.-.
- Medicinal Chemistry, Vol. IV.* A series of reviews prepared under the auspices of the division of medicinal chemistry of the American Chemical Society. Von F. F. BLICKER und R. H. COX. IX + 334 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden \$ 12.00.
- Jahrbuch der Lackchemie.* 1. Ausgabe: Reaktionslacke. 376 Seiten. Verlag W. A. Colomb, Stuttgart 1959. Gebunden DM 29.50.
- Recent Progress in Hormone Research. Proceedings of the Laurentian Hormone Conference 1958, Vol. XV.* Von G. PINCUS. XIII + 504 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden \$ 12.50.
- Continuous Analysis of Chemical Process Systems.* Von S. SIGGIA. IX + 381 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden \$ 8.50.
- Infrared Absorption Spectra. Index for 1945-1957.* Von H. M. HERSHENSON. 111 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden \$ 7.00.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Juli 1959, verglichen mit Juli 1958, sowie kumulativ für Januar bis Juli 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

| Warengruppen | Juli 1959 | Juli 1958 | Januar bis Juli (kumulativ) | |
|---|-------------|-----------|-----------------------------|---------|
| | 1959 1958 | | | |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 57 228 | 55 765 | 389 137 | 348 890 |
| b) Chemikalien* | 18 571 | 16 753 | 131 129 | 112 059 |
| c) Farbwaren | 39 723 | 22 911 | 204 886 | 153 412 |
| d) Fette, Öle usw.** | 3 649 | 3 322 | 21 454 | 18 884 |
| Total | 119 171 | 98 751 | 746 606 | 633 245 |

* ohne Zollpositionen 1065 b und 1084 a/b
 ** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128 a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Juli 1959, verglichen mit Juli 1958, sowie kumulativ für Januar bis Juli 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

| Kategorien | Juli 1959 | Juli 1958 | Januar bis Juli (kumulativ) | |
|--|-------------|-----------|-----------------------------|-----------|
| | 1959 1958 | | | |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Maschinen | 146 090 | 145 780 | 928 778 | 897 276 |
| Fahrzeuge | 4 531 | 5 708 | 36 660 | 52 383 |
| b) Uhren | 101 336 | 99 157 | 575 073 | 613 824 |
| Instrumente und Apparate | 44 457 | 47 628 | 300 491 | 302 118 |
| c) Chemische Erzeugnisse | 119 171 | 98 751 | 746 606 | 633 245 |
| d) Textilien | 76 309 | 67 979 | 552 295 | 537 045 |
| e) Erzeugnisse diverser Industrien | 124 873 | 113 267 | 818 575 | 712 430 |
| Total | 616 767 | 578 270 | 3 958 478 | 3 748 321 |

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat Juli 1959, verglichen mit Juli 1958, sowie kumulativ für Januar bis Juli 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

| Warengruppen | Juli 1959 | Juli 1958 | Januar bis Juli (kumulativ) | |
|---|-------------|-----------|-----------------------------|---------|
| | 1959 1958 | | | |
| Importwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 13 084 | 12 653 | 85 558 | 74 201 |
| b) Chemikalien* | 40 653 | 33 597 | 245 972 | 206 176 |
| c) Farbwaren | 6 942 | 4 569 | 37 498 | 29 127 |
| d) Fette, Öle usw.** | 6 605 | 6 387 | 46 619 | 43 867 |
| Total | 67 284 | 57 206 | 415 647 | 353 371 |

* ohne Zollpositionen 1065 b und 1084 a/b
 ** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128 a

Kleine Freihandelszone: Im Juni 1959 fanden sich Regierungsvertreter von Großbritannien, Schweden, Norwegen, Dänemark, Österreich, Portugal und der Schweiz in Saltsjöbaden (Schweden) zu Besprechungen zusammen, die am 21. Juli zu einem Beschluß über die Errichtung einer europäischen Freihandelszone führten. Die Verhandlungen zur Ausarbeitung eines Konventionentwurfes gehen weiter. Dieser soll Ende des Jahres genehmigt werden.

Frankreich: Am 23. Juli 1959 wurde im *Journal Officiel de la République Française* eine neue Liberalisierungsliste veröffentlicht, welche die bisherige ersetzt. Diese Liste gilt auch für Algerien (vgl. SHAB Nrn. 184 und 185 vom 11./12. August 1959).

Spanien: Infolge des am 20. Juli 1959 erfolgten Beitritts als Mitglied der OECE hat Spanien einschneidende Maßnahmen zur Sanierung der Wirtschaft und der Finanzen ergriffen. So ist die Peseta abgewertet und deren Kurs auf nunmehr 60 Pesetas für 1 US-Dollar festgelegt worden. Ferner wurde beschlossen, das System der multiplen Wechselkurse aufzugeben und sich den monetären Vorschriften des Internationalen Währungsfonds anzupassen. Als weitere wirtschaftliche Maßnahmen wurden die Einfuhrzölle für eine Reihe von Waren stark erhöht sowie eine erste Globalkontingentsliste für Warenbezüge aus den OECE-Ländern veröffentlicht. Der Ansatz des Gewichtszolles in «Pesetas oro» erfährt dabei wie bis anhin den gesetzlichen Zuschlag von 615,45 % (vgl. SHAB Nr. 186 vom 13. August 1959). Sodann hat Spanien am 30. Juli 1959 eine erste Liberalisierungsliste für Waren veröffentlicht, die ihren Ursprung in den OECE-Ländern sowie zwanzig weiteren Staaten, u. a. den USA, haben. Auf die Auswirkungen dieser umfassenden Maßnahmen wird in einem späteren Heft zurückzukommen sein.

Venezuela: Im Rahmen der Regierungsplanung für die Entwicklung der Industrie und der Landwirtschaft verfolgt Venezuela in jüngster Zeit eine ausgesprochen protektionistische Wirtschaftspolitik. Dies nicht zuletzt deshalb, um ausländische Einflüsse weitgehend auszuschalten. Wurde die einheimische Wirtschaft bisher durch entsprechende Zollmaßnahmen geschützt, so wird nunmehr auch die Kontingentierung der Einfuhr – insbesondere verschiedener Lebensmittel – ernsthaft in Betracht gezogen (vgl. *Chimia 13* [1959] 243).

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Internationale abgekürzte Sachbezeichnungen für Arzneistoffe

Nach einer Mitteilung des Eidgenössischen Gesundheitsamtes im *Handelsamtsblatt*, 77. Jahrgang, Nr. 137, sind die nachstehend aufgeführten Kurzbezeichnungen als empfohlen in der «Chronique OMS», Vol. 13 (1959) Nr. 2, Seite 109, veröffentlicht worden:

Liste 2

| Internationale abgekürzte Sachbezeichnung: | Chemischer Name oder Bezeichnung: |
|--|--|
| acetylmethadolum | diméthylamino-6 diphényl-4,4 acétoxy-3 heptane |
| alphacetylmethadolum | α-diméthylamino-6 diphényl-4,4 acétoxy-3 heptane |

| <i>Internationale abgekürzte Sachbezeichnung:</i> | <i>Chemischer Name oder Bezeichnung:</i> | | |
|---|--|---|--|
| alphamethadolum alphaméthadol | α -diméthylamino-6 diphényl-4,4 heptanol-3 | levallorphanum lévallorphane | (-)-hydroxy-3 <i>N</i> -allylmorphinane |
| anileridinum aniléridine | ester éthylique de l'acide [(<i>p</i> -aminophényl)-2 éthyl]-1 phényl-4 pipéridine carboxylique-4 | levorphanolum lévorphanol | (-)-hydroxy-3 <i>N</i> -méthylmorphinane |
| betacetylmethadolum bétacétylméthadol | β -diméthylamino-6 diphényl-4,4 acétoxy-3 heptane | metethoheptazinum météthoheptazine | diméthyl-1,3 carbéthoxy-4 phényl-4 hexaméthylèneimine |
| betamethadolum bétaméthadol | β -diméthylamino-6 diphényl-4,4 heptanol-3 | metheptazinum métheptazine | diméthyl-1,2 carbométhoxy-4 phényl-4 hexaméthylèneimine |
| betaprodinum bétaprodine | β -diméthyl-1,3 phényl-4 propionyxy-4 pipéridine | methyl-desorphanum méthyl-désorphine | méthyl-6 Δ^8 -désoxymorphine |
| desomorphinum désomorphine | dihydrodesoxymorphine | methyl-dihydromorphinum méthyl-dihydromorphine | méthyl-6 dihydromorphine |
| diethylthiambutenum diéthylthiambutène | diéthylamino-3 di-(thiényl-2)-1,1 butène-1 | myrophinum myrophine | ester myristique de la benzylmorphine |
| dimethylthiambutenum diméthylthiambutène | diméthylamino-3 di-(thiényl-2)-1,1 butène-1 | normethadonum norméthadone | diphényl-4,4 diméthylamino-6 hexanone-3 |
| dipipanum dipipane | diphényl-4,4 pipéridino-6 heptanone-3 | oxpheneridinum oxphénéridine | (phényl-2 hydroxy-2 éthyl)-1 carbéthoxy-4 phényl-4 pipéridine |
| ethoheptazinum ethoheptazine | méthyl-1 carbéthoxy-4 phényl-4-hexaméthylèneimine | oxymorphonum oxymorphone | dihydrooxymorphinone |
| ethylmethylthiambutenum éthylméthylthiambutène | éthylméthylamino-3 di-(thiényl-2)-1,1 butène-1 | phenomorphanum phenomorphane | hydroxy-3 <i>N</i> -phénéthylmorphinane |
| hydroxypethidinum hydroxypéthidine | ester éthylique de l'acide méthyl-1 (hydroxy-3 phényl)-4 pipéridine carboxylique-4 | proheptazinum proheptazine | diméthyl-1,3 phényl-4 propionyxy-4 hexaméthylèneimine |
| | | properidinum propéridine | ester isopropylique de l'acide méthyl-1 phényl-4 pipéridine carboxylique-4 |
| | | propoxyphenum propoxyphène | diméthylamino-4 diphényl-1,2 méthyl-3 propionyxy-2 butane |

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schädlingsbekämpfung

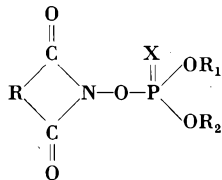
1. Phosphorhaltige Mittel

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

335061 (P 54). β, β -Dichlorvinyl-dimethylphosphat. Durch Behandlung von β, β, β -Trichlor- α -oxy-äthylphosphonsäure-dimethylester mit alkalischen Mitteln.

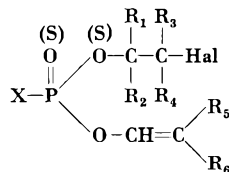
334531 (55). O,O-Dialkyl-S-(benziminomethyl)-thio- oder -dithiophosphate. Durch Umsetzung von N-Halogenmethylbenzazimiden mit Salzen der O,O-Dialkylthio- oder -dithiophosphorsäure in einem Lösungsmittel.

336397 (P 54). Phosphorsäure- bzw. Thiophosphorsäureester der Formel



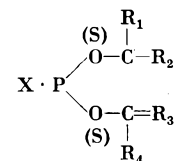
in der R einen Kohlenwasserstoffrest, R₁ und R₂ Alkylreste und X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten. Durch Umsetzung zyklischer Dicarbonsäureoximide mit Dialkylphosphorsäure- bzw. Dialkylthiophosphorsäurechloriden.

335062 (55). Derivate der Phosphorsäure der Formel



in der X für RO-, Ar·O-, RS-, Ar·S oder R'(R'')N- steht, wobei R, R' und R'' aliphatische Reste bedeuten, Ar einen aromatischen

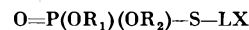
Rest und R₁ bis R₄ Wasserstoff oder Alkyl- oder Arylreste und R₅ und R₆ Wasserstoff, Alkyl oder Halogen darstellen. Durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



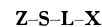
in der X und R und R₁ bis R₄ die obige Bedeutung haben, mit α -halogenierten Aldehyden.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

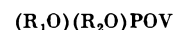
335073 (P 54 und 55). Basische Ester der Thiophosphorsäure der Formel



in welcher R₁ und R₂ Alkylreste bezeichnen, L einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest und X den Rest eines sekundären Amins darstellen. Umsetzung einer Verbindung der Formel



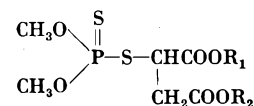
mit einer Verbindung der Formel



in welchen Formeln einer der Buchstaben V und Z ein Anion und der andere ein Kation bedeuten und L, X, R₁ und R₂ die obige Bedeutung haben.

American Cyanamid Company, New York:

335646 (P 54). Phosphorsäureester der Formel

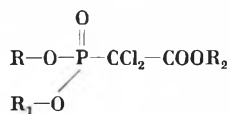


worin R_1 und R_2 aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste sind. Durch Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit Methylalkohol und einem Ester der Formel

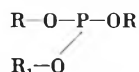


Ciba AG, Basel:

335067 (55). Verbindungen der Formel



worin R und R_1 gleiche oder verschiedene aliphatische Reste und R_2 einen aromatischen Rest bedeuten. Umsetzung einer Verbindung der Formel



mit einem Trichloressigsäurearylester.

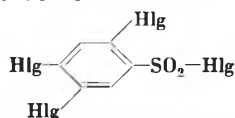
2. Andere Mittel

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

337361 (P 54). Stabilisierte Masse, enthaltend 6,7-Epoxy-1,2,3,4-10,10-hexachlor-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4,5,8-endo,endo-dimethano-naphthalin und als Stabilisator einen in wäßriger Lösung einen stabilen Eisenkomplex bildenden Stoff.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

336818 (P 53). Polyhalogendiphenylsulfone. Durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



worin Hlg ein Halogenatom bedeutet, mit Benzol oder 1,3,4-Trihalogenbenzol.

Nederlandse Centrale Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek, Den Haag:

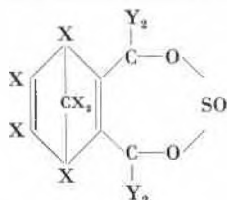
335655 (P 54). Aromatische Isothiocyanate. Man läßt ein aromatisches Dithiocarbaminat mit einem Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalisalz einer α -Halogencarbonsäure reagieren und führt das Salz der erhaltenen Säure der Formel



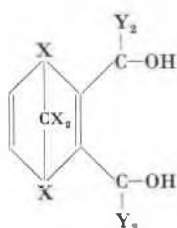
worin R eine Arylgruppe und R' eine Methylengruppe darstellen, durch Behandlung mit einem Metallsalz in das Isothiocyanat über.

Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

335058 (P 54). Ungesättigte polyzyklische Sulfito der Formel



wobei X Wasserstoff, Halogen oder Alkyl und Y Wasserstoff oder Alkyl bedeuten. Durch Umsetzung von Diolen der Formel



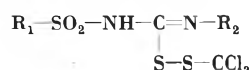
mit Thionylchlorid.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

334528 (55). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend Salze des Formamidindsulfids.

J. R. Geigy AG, Basel:

335513 (55). Thioharnstoffverbindungen der Formel

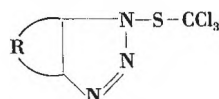


worin R_1 einen Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylrest und R_2 Wasserstoff oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylrest bedeuten. Umsetzung von 1 Mol einer Verbindung der Formel



mit 1 Mol Perchlormethylmercaptan.

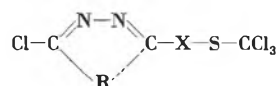
336077 (55). Benzotriazolderivate der Formel



worin R einen anellierten Benzolring, welcher durch ein oder mehrere Halogenatome und / oder Nitrogruppen substituiert ist, bedeutet. Durch Einwirkung von Trichlormethansulfenylchlorid auf ein entsprechendes Benzotriazol.

335060 (55). Fungizide Mittel. Durch Kondensation von Alkyläther- bzw. Alkylthioäthercarbonsäuren, welche einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest von 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und mindestens eine Thioäthergruppe enthalten, mit Alkanolaminen, welche eine primäre oder sekundäre Aminogruppe enthalten, wobei die entsprechenden Amide gebildet werden.

337207 (55). Pyridazinderivate der Formel

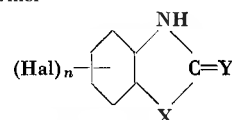


Durch Einwirkung von Trichlormethansulfenylchlorid auf ein Oxy- oder Mercapto-pyridazin der Formel



worin R den Vinylenrest oder einen gegebenenfalls durch Halogen und / oder Nitrogruppen substituierten *o*-Phenylen- oder *o*-Naphthylenrest und X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten.

337359 (55). Mittel zur Bekämpfung von Pilzen, enthaltend Benzotriazolderivate der Formel



worin eines der Symbole X und Y ein zweiwertiges Sauerstoffatom, das andere ein zweiwertiges Sauerstoff- oder Schwefelatom, Hal Halogen und n eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

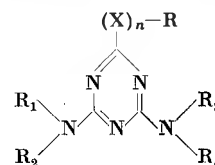
Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten:

337548 (P 54). Insektizid wirkende Verbindungen. Man chloriert 4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-endomethylen-4,7,8,9-tetrahydropthtalan so lange, bis das Endprodukt im Durchschnitt, bezogen auf eine große Anzahl von Molekülen, 6,5 bis 10 Chloratome je Molekül enthält.

3. Unkrautvertilgung

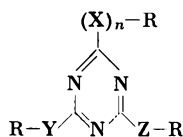
J. R. Geigy AG, Basel:

337019 (55). Unkrautvertilgungsmittel, enthaltend Verbindungen der Formel



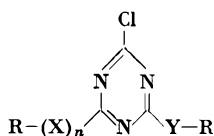
worin X Sauerstoff oder Schwefel, n 0 oder 1, R, R₁, R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten.

337020 (55). Unkrautbekämpfungsmittel, enthaltend Verbindungen der Formel



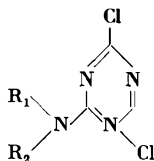
worin R Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest, X, Y, Z Sauerstoff oder Schwefel, n 0 oder 1 bedeuten.

336222 (55). Unkrautbekämpfungsmittel, enthaltend eine Verbindung der Formel



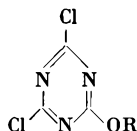
worin X und Y Sauerstoff oder Schwefel, n 0 oder 1 und R Wasserstoff oder einen nichtaromatisch gebundenen Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

336223 (55). Unkrautbekämpfungsmittel, enthaltend eine Verbindung der Formel



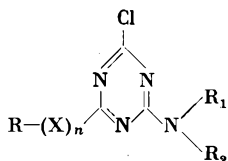
worin R₁ und R₂ Wasserstoff oder einen nichtaromatisch gebundenen Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

336225 (55). Unkrautbekämpfungsmittel, enthaltend eine Verbindung der Formel



worin R einen nichtaromatisch gebundenen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

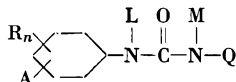
336224 (55). Unkrautbekämpfungsmittel, enthaltend eine Verbindung der Formel



worin X Sauerstoff oder Schwefel, n 0 oder 1, R, R₁ und R₂ Wasserstoff oder einen nichtaromatisch gebundenen Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington:

337681 (55). Unkrautvertilgungsmittel, enthaltend ein Carbamylamid der Formel



worin A und R Wasserstoff oder Halogen oder R' oder OR' bedeuten, wobei R' einen Alkylrest mit weniger als 5 Kohlenwasserstoffatomen darstellt, n 1 oder 2 ist, L, M und Q Wasserstoff, Formyl oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit weniger als 5 Kohlenwasserstoffatomen bedeuten.

Textilveredelung

1. Optische Bleichmittel

L. B. Hollyday & Company Limited, Huddersfield:

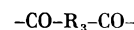
335551 (P 54). Optisch aufhellend wirkendes Produkt, enthaltend ein Waschmittel und 4,6-Dimethyl-7-methylamino-cumarin.

Ciba AG, Basel:

336829 (55). Bis-aryloxazol-derivate. Man behandelt Verbindungen der Formel



worin R₁ und R₂ je einen Arylenrest und



den Rest einer aliphatischen Oxydicarbonsäure bedeuten und die HO-Gruppen je in Nachbarstellung zur NH-Gruppe stehen, mit wasserabspaltenden Mitteln, wobei zwei Oxazolringe entstehen und im Rest R₃ ein Molekül Wasser abgespalten wird.

335513 (55). Fluoreszierende, praktisch ungefärbte Oxidiazol-Verbindungen. In Arylcarbonsäuren, die in *p*-Stellung zur Carbonsäuregruppe eine diazotierbare Aminogruppe aufweisen, diazotiert man einerseits die Aminogruppen, kuppelt die Diazoverbindungen mit in Nachbarstellung zur Aminogruppe kuppelnden, von Oxygruppen freien Aminoarylverbindungen, oxydiert die so entstandenen *o*-Aminoazogruppierungen zu Triazolringen und führt andererseits an den Carbonsäuregruppen eine Kondensation mit Hydrazinen und mit wasserabspaltenden Mitteln Oxidiazolringschlüsse durch.

2. Farbstoffpräparate

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

335505 (P 54). Neutral entwickelbares Präparat zur Herstellung von Eisfarben im Zeugdruck, enthaltend Alkalisalze von Diazoaminoverbindungen aus diazotierten *meta*- oder *para*-Nitranilinen, welche durch eine oder zwei Alkylgruppen oder Alkoxygruppen bzw. durch eine Alkyl- und eine Alkoxygruppe weiter substituiert sind, und aus 2-Alkylamino-5- oder -4-sulfo-benzoesäuren, sowie Alkalisalze von Eisfarbenkupplungskomponenten und fixe Alkalien.

335635 (55). Herstellung von feindispersen Teigen wasserunlöslicher Farbstoffe. Man verarbeitet die wasserunlöslichen Farbstoffe mit dispergierend wirkenden Polyglykoläthern in Mengen von mindestens 10%, bezogen auf wasserunlöslichen Farbstoff, in Knetvorrichtungen und sorgt dafür, daß die Mischung zu Beginn des Knetens eine Viskosität von mindestens 2000 cp aufweist.

336048 (P 54). Neutral entwickelbares Präparat zur Herstellung von Eisfarben im Zeugdruck, enthaltend eine Diazoaminoverbindung aus einem Monohalogenanilin, einem Monohalogenalkylanilin, einem Monohalogen-alkoxyanilin, einem Dihalogenanilin oder einem Dianisidin und einer 2-Alkylamino-5- oder -4-sulfobenzoesäure, eine Eisfarbenkomponente sowie ein fixes Alkali.

Sandoz AG, Basel:

335636 (55). Pigmentdispersion zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, enthaltend ein Polymerisat, welches keinen höhermolekularen Fettsäurerest im Molekül enthält, und außerdem ein emulgiertes Triglycerid einer Fettsäure, die mindestens zwei zueinander konjugiert angeordnete Doppelbindungen im Molekül enthält.

Ciba AG, Basel:

334597 (55). Präparat zum Färben und Bedrucken hydrophober Fasern, enthaltend ein Dispergiermittel und als Farbstoff ein β -Acylaminooxyanthrachinon, dessen Acylrest sich von einer niedrigmolekularen Monocarbonsäure ableitet.

3. Reinigungsmittel

Ciba AG, Basel:

335791 (55). Waschmittel, enthaltend ein als Bakterizid und Fungizid wirkendes Salicylsäureanilid, das im Säurerest frei von Halogenatomen und im Anilinrest frei von Oxygruppen ist und das im Anilinrest als einziges Halogenatom ein Chloratom aufweist.

Unilever N. V., Rotterdam:

336539 (P 53). Seifenpulver, enthaltend außer Seife Natrium- oder Kaliumcarbonat, Dinatrium- oder Dikaliumorthophosphat und ein nichtseifenartiges anionisches oder nichtionisches oberflächenaktives Mittel, wobei sich das Carbonat, Orthophosphat und oberflächenaktive Mittel in einem solchen Zustand befinden, daß sie sich beim Zusetzen des Pulvers zu Wasser zum größten Teil auflösen, bevor sich eine nennenswerte Seifenmenge gelöst hat.

J. R. Geigy AG, Basel:

336540 (P 54). Seifenhaltiges Reinigungsmittel, enthaltend Trialkanolaminsalze und Trialkalisalze der Äthylendiamintetraessigsäure im Verhältnis von mindestens 1 : 4.

4. Andere Mittel

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

337487 (P 54). Hilfsmittel für die Verbesserung der Färbungen von Textilien mit Metallkomplexfarbstoffen, enthaltend mindestens 20 Oxyalkylgruppen enthaltende Polyalkylenoxydderivate einer im Molekül mindestens 6 Kohlenstoffatome enthaltenden oxalkylierbaren Verbindung und anionaktive Verbindungen.

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

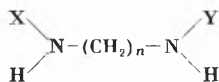
337546 (P 54). Feste, haltbare Diazoniumverbindung für die Färberei oder Druckerei. Man scheidet aus einer wäßrigen Lösung des Diazoniumchlorides von 2-Amino-4,4'-dichlor-diphenyläther nach Zusatz von Oxalsäure durch Aussalzen mit einem Alkalichlorid das Diazoniumchlorid in Form einer festen Oxalsäure-Additionsverbindung ab.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

336369 (P 54). Kapillaraktive Sulfonylcyanamide. Durch Umsetzung von Sulfochloriden von höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen, von gegebenenfalls durch Alkylreste substituierten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen oder von aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche durch Alkylreste substituiert sind, mit Cyanamid oder einem Metallsalz des Cyanamids.

Refined Products Corporation, Lyndhurst (USA):

336403 (55). Egalisierungsmittel für Färbungen. Man setzt ein Diamin der Formel



worin

$n = 2$ oder 3 ,

$\text{X} = \text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, -\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$,
 $\text{Y} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, -\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ oder $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$

bedeuten, mit einem Alkalimetallcyanid und Formaldehyd unter alkalischen Bedingungen um.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt am Main:

336796 (P 54). Mittel zur Veredelung von Textilfaserstoffen aller Art, bestehend aus einer Dispersion feinverteilter Kieselsäure und eines feinverteilten Metalloxydes in einem flüssigen Dispergiermittel.

General Aniline & Film Corporation, New York:

334595 (P 52). Präparat für die Nachbehandlung von Färbungen oder Drucken. Man kondensiert Dicyandiamid, Formaldehyd und ein wasserlösliches, leicht ionisierbares Ammoniumsalz in einem sauren Medium und vermischt das Kondensationsprodukt mit einer Aminocarbonsäure und einer Kupferverbindung.

Phrix-Werke AG, Hamburg:

334594 (P 53). Haltbares, wäßriges, flüssiges bis teigförmiges Gemisch, welches durch Verdünnen mit Wasser eine die Knitterfestigkeit von Fasern erhöhende Imprägnierlösung ergibt. Man setzt Harnstoff mit Formaldehyd und den gebildeten Methylolharnstoff mit Glyoxal um und fügt dem ein Tetrahydroimidazolderivat enthaltenden Reaktionsgemisch einen sauer wirkenden Stoff als Katalysator zu.

Owens-Corning Fibreglas Corporation, Toledo (USA):

337173 (P 53). Mittel zur Behandlung von Textilfasern und Fasergebilden, enthaltend ein Vinylalkohol enthaltendes Vinylcopolymer und ein Vinylmethyläther-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisat. Mit diesem Mittel behandelte Fasergebilde können durch einfaches Spülen mit Wasser von Schmutz gereinigt werden.

A. Häfner

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Entwicklungen in der Spektrophotometrie

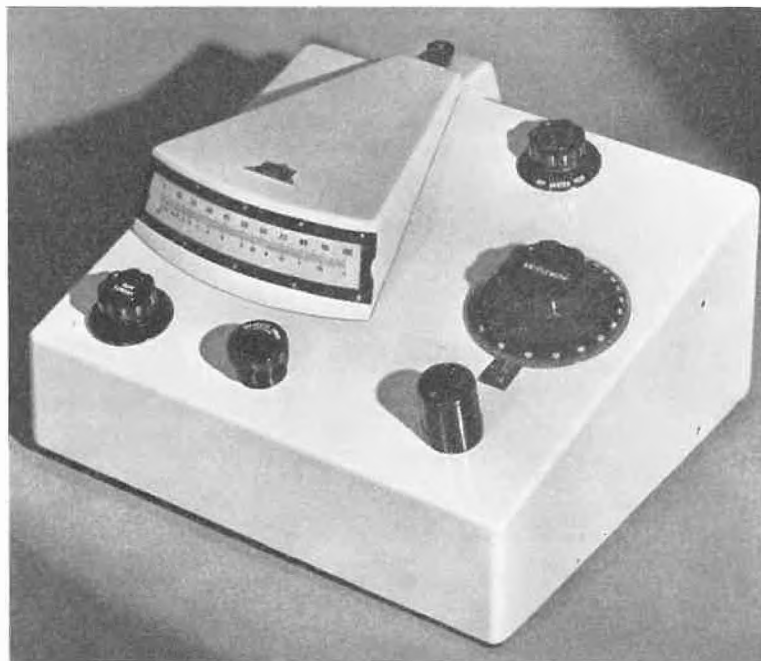
Die englische Firma Unicam, Cambridge (vertreten durch die Firma Sigrist & Weiß AG, Zürich), deren Erzeugnisse in den letzten Jahren weitherum bekannt wurden, hat nach langen Versuchsperioden einige erwähnenswerte Neuerungen bzw. Neuentwicklungen in Serieproduktion gebracht.

In das bekannte und bewährte Unicam-Ultraviolet-Spektrophotometer SP 500, welches früher den Standardwellenlängen-Meßbereich 200 bis 1000 $m\mu$ hatte, ist nun ein Prisma aus Suprasil-Quarzglas eingebaut, welches den Wellenlängenbereich nach kurzwelligem Licht bis 186 $m\mu$ erweitert. Dadurch wird aber auch die optische Leistungsfähigkeit dieses Gerätes im Bereich 200 bis 250 $m\mu$ wesentlich gesteigert. Gleichzeitig wurde auch der Spaltmechanismus umkonstruiert und seine Einstellgenauigkeit und Reproduzierbarkeit merklich gesteigert. Als weitere bemerkenswerte Eigenschaft darf die Beibehaltung des Preises vermerkt werden.

Die weitere Neuerung betrifft das registrierende Spektrophotometer SP 700 mit dem Wellenlängenmeßbereich 186 bis 2500 bzw. 3600 $m\mu$. Besonders erwähnenswert ist das eingebaute, elektronische Abgleichsystem, welches die sonst unvermeidbaren Schwankungen der 100-%-Linie genau ausgleicht und diesem Gerät eine sehr große, bisher unbekannte Reproduzierbarkeit verleiht. Ebenfalls als Neuerung, ist im registrierenden Spektrophotometer SP 700 ein Überwachungssystem eingebaut, wo die Spannung einer Reihe von wichtigen Kontrollpunkten im Verstärkungssystem direkt angezeigt wird. Diese Einrichtung sichert dem registrierenden Spektrophotometer SP 700 einen verbreiteten Einsatz bei relativer Störungsfreiheit.

Die Fortschritte der Flammenphotometrie können nun im Unicam-Flammen-Spektrophotometer SP 900 ausgenutzt werden. Die erwähnenswerten Neuerungen sind ein neuartiger, konzentrisch sprühender Zerstäuber, ein neuer, austauschbarer Brenner und besonders leichte Zugänglichkeit des Meßteiles. Die

Hauptforderung nach großer Empfindlichkeit und Stabilität des Gerätes wurde ebenso erfüllt wie das optische Auflösungsvermögen; die Wellenlängenwahl wird von einem Monochromator mit Quarzprisma vorgenommen. Vollständigkeithalber seien noch erwähnt die bewährten Geräte SP 1400, ein kleines handliches Spektrophotometer mit einer sehr guten Optik, und das Infrarot-Spektrophotometer SP 100, welches laufend verbessert wurde, so daß es heute ein erprobtes und sicheres Gerät darstellt.



Unicam-Spektrophotometer SP 1400

Fortschritte der Automation im Laboratorium

Radiometer Titrator TTT1
mit Titrationsstativ TTA1



In den chemischen und analytischen Laboratorien ist das Arbeitsvolumen immer größer; es gibt immer mehr Routineanalysen durchzuführen. Zwei Geräte der Firma Radiometer, Kopenhagen (vertreten durch die Firma Sigris & Weiß AG, Zürich), die seit einiger Zeit sehr gut eingeführt sind, können vielen Laboratorien eine willkommene Hilfe und Entlastung bieten.

Der Titrator TTT1 ist zunächst ein Universal-Labor-pH-Meter für alle pH-, Redox-, Dead-Stop- und auch kontinuierlichen Messungen (Schreiberanschluß). Dank dem eingebauten Wechselstromverstärker hat das Gerät eine außerordentliche Nullpunktstabilität und eine hohe Reproduzierbarkeit der Meßwerte, so daß die erreichbare Genauigkeit von 0,05 bis 0,02 pH wirklich ausgenutzt werden kann. Dazu kann der Titrator TTT1 als automatisches Titrationsgerät für alle pH- und Redox-Messungen eingesetzt werden. Der Endpunkt wird durch übersichtliche Schalter eingestellt, und der Titrator titriert mit einer gewöhnlichen Bürette, deren Auslauf von einem dem Titrator angeschlossenen Magnetventil reguliert wird. Durch den sinnreichen Einbau des einstellbaren Proportionalitätsbereiches arbeitet der Titrator sozusagen vorausdenkend, denn mit zunehmendem Herannahen des Titrationsendpunktes wird die zugegebene Menge der Titrationsflüssigkeit geringer. Der Titrator TTT1 kann mit Erfolg auch für Regelungszwecke, als sogenannter pH-Stat, benutzt werden.

Hat man viele Titrationskurven aufzunehmen bzw. auszuwerten, so wird mit Vorteil der Titrigraph SBR 2/SBU 1 als Zusatzgerät zum Titrator TTT1 benutzt. Der Titrigraph dient als schreibendes Zusatzgerät zum Titrator und umfaßt das Schreibgerät und ein Bürettengerät, welches mit einer Vollglas-Spezialbürette ausgerüstet ist. Die entstehenden Diagramme zeigen die direkte Abhängigkeit des pH- oder mV-Verlaufes von der zugegebenen Menge des Titrationsmittels und müssen nicht umgerechnet werden. Gleich wie die Endtitration beim Titrator ist die Zugabe des Titrationsmittels im steilen Gebiet der Titrationskurve gering, während sie im flachen Gebiet rascher erfolgt.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibacetdiazoschwarz GWS mikrodispers* der CIBA färbt auf Acetat- und Triacetatkunstseide ein tiefes, blauschichtiges Schwarz. Der Farbstoff zeichnet sich durch sehr gutes Durchfärbvermögen sowie gute Baumwoll- und Viscosekunstseidenreserven aus. Cibacetdiazoschwarz GWS mikrodispers eignet sich zum Färben von Acetat- und Triacetatkunstseide in allen Verarbeitungsstadien, insbesondere, auf Grund der mikrodispersen Form, für schwierig durchfärbende Materialien wie Spinnkuchen, Garnspulen sowie für die Jiggerfärberei.

® *Cibanonblau F3G Mikroteig*, ein Originalprodukt der CIBA, gibt grünstichige, satte Blaudrucke von sehr guter Licht- und vorzüglicher Waschbarkeit und ist allwetterecht. Der Farbstoff ist sehr ausgiebig: 80 Teile Cibanonblau F3G Mikroteig entsprechen in der Nuance und in der Stärke 100 Teilen der Marke Cibanonblau F3G Teig doppelt. Cibanonblau F3G Mikroteig wird für Artikel mit höchsten Echtheitsansprüchen, wie Allwetter-, Tarndruck- und Dekorationsstoffe, sowie Waschartikel empfohlen.

® *Coprantinmarineblau RLL* gibt rotstichige Marineblaufärbungen und -drucke von sehr guter Lichtechtheit und guten Naßechtheiten; die Färbungen sind bügel- und wassertropfecht. Der Farbstoff ist für das Auszieh- und Foulardverfahren sowie für die Apparatefärberei einschließlich Hochtemperaturfärberei geeignet. Er deckt tote Baumwolle und reserviert kleine Effekte aus Acetatkunstseide. Die Färbungen sind mit Coprantin-Ätze weiß ätzbar und für Kunstharzappreturen geeignet. Im Druck läßt er sich durch kurzes Dämpfen leicht fixieren. Coprantinmarineblau RLL wird zum Färben von Trikotstoffen, Bonnetierartikeln, Regenmantelstoffen, Dekorationsstoffen, Nähgarnen und in Kombinationen mit Tuhechtblauarken zur Erzielung von echten Marineblautönen auf Halbwohle, außerdem für den Direktdruck auf natürlichen und regenerierten Cellulosefaserstoffen empfohlen.

® *Coprantinrot GRLL* liefert Rottöne, die zwischen denjenigen von Coprantinrot 2G und Coprantinrot RLL liegen. Die Färbungen weisen sehr gute Lichtechtheit und gute Naßechtheiten auf. Der Farbstoff egalisiert gut und ist für die Apparate- und Foulardfärberei geeignet. Er deckt tote Baumwolle und gleicht streifigfärbende Viscosekunstseide aus. Die Färbungen sind für Kunstharzappreturen geeignet. Coprantinrot GRLL läßt sich allein oder in Kombination zum Färben von nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen in

allen Fabrikationsstadien anwenden. Speziell für Waschartikel, Trikotagen, Bonneterie, Dekorationsstoffe und Nähgarne geeignet.

® *Coprantinrot 2BLL*, die reinste und blauschichtigste Rotmarke des Coprantinsortiments, gibt Färbungen von sehr guter Lichtechtheit und guten Naßechtheiten. Der Farbstoff egalisiert gut, er ist für die Apparatefärberei, einschließlich Hochtemperaturfärberei und für die Foulardfärberei geeignet. Er deckt tote Baumwolle, färbt Baumwolle und Viscosekunstseide in Mischungen Ton-in-Ton und reserviert Effekte aus Acetatkunstseide in hellen Tönen weiß. Die Färbungen sind mit Coprantin-Ätze weiß ätzbar und für Kunstharzappreturen geeignet. Coprantinrot 2BLL läßt sich allein oder in Kombinationen zum Färben von nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen in allen Fabrikationsstadien anwenden. Speziell für Waschartikel, Trikotagen, Bonneterie, Dekorationsstoffe, Nähgarne usw. geeignet.

® *Cibaorange R Mikroteig doppelt*, ein Originalprodukt der CIBA, gibt sehr brillante, etwas rotstichige Orangedrucke von doppelter Farbstärke wie die Mikroteigmarke. Zeichnet sich auch nach dem Pottasche-Hydrosulfit-R-konz.-CIBA-Verfahren durch gute Beständigkeit der Drucke vor dem Dämpfen aus. Die Drucke sind sehr gut wasch- und chlorecht. Der Farbstoff eignet sich für alle Druckverfahren auf nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen, einschließlich Buntätzen und Buntreserven unter Anilinschwarz, und wird speziell für Waschartikel empfohlen.

® *Mikrofix-Binder 59*, ein völlig neuer Kunstharzbinder der CIBA, ermöglicht die Durchführung des Mikrofix-Pigmentfärbverfahrens nach dem Einbindersystem, womit wesentliche Vorteile verbunden sind:

- besserer, geschmeidigerer Griff der gefärbten Ware,
- raschere und einfachere Badzubereitung und
- noch bessere Laufeigenschaften.

Die erzielbaren hohen Echtheiten entsprechen denen nach dem alten Verfahren hergestellten Färbungen. Ebenso lassen sich praktisch alle Textilmaterialien färben, wobei naturgemäß dem Färben von synthetischen Faserstoffen und Mischgeweben die größte Bedeutung zukommt.

® Registrierte Marke

Zur Radiationschemie synthetischer Polymerer im festen Zustande*

Von G. F. D'ALELIO und R. HÄBERLI**

Erster Teil

Die grundlegende Forschung auf dem Gebiete der Radiationschemie der Polymeren wurde mit CHARLESBYS^{1,2} und K. LITTLES³ Veröffentlichungen über die Einwirkungen der Pile-Strahlung auf Polyäthylen eingeleitet. In rascher Folge erschienen nun von verschiedenen Autoren zahlreiche Publikationen und Mitteilungen, die sich mit der Einwirkung ionisierender Strahlen auf Polymere befaßten, und immer noch ist die Zahl der Arbeiten im Steigen begriffen. Zurzeit stehen die folgenden Gebiete im Vordergrund: die Bestrahlung der Polymeren als solche, die eigentliche Polymerisation (Strahlungspolymerisation) und die Pfropf-Mischpolymerisation. Es versteht sich, daß die drei Gebiete nicht streng abgegrenzt sind, vor allem nicht vom radiationschemischen Standpunkt; z. B. kann die Pfropf-Mischpolymerisation als eine Kombination der beiden ersten Gebiete betrachtet werden. In dieser Arbeit werden hauptsächlich die zur Vernetzung führenden direkten Effekte der ionisierenden Strahlen diskutiert, also Reaktionen, die bei der Bestrahlung der Polymeren als solche und bei der Pfropf-Mischpolymerisation interessieren, deshalb wird die Strahlungspolymerisation nur kurz gestreift. An dieser Stelle möchten wir daher auf Veröffentlichungen hinweisen, die entweder einen Gesamtüberblick geben oder Einzelgebiete ausführlich besprechen^{4,5,6,7,8,9,10}.

Die Bezeichnung «ionisierende Strahlen» ist kollektiv. Man versteht darunter Röntgen-, Gamma-, Alpha-, Elektronen-, Protonen- und mit gewissen Einschränkungen auch Neutronenstrahlen.

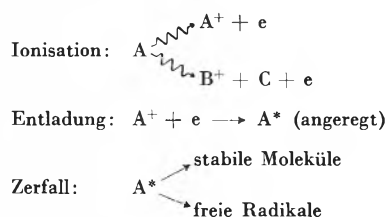
Unter den direkten Effekten werden die Wirkungen der ionisierenden Strahlen auf die reine Substanz verstanden, die den primären Ionisationen und Anregungszuständen in der

Substanz selbst zugeschrieben werden müssen. Wird jedoch eine Substanz in Lösung bestrahlt, so erhebt sich die Frage, ob die beobachteten Effekte an der Substanz direkten Treffern am Molekül der gelösten Substanz oder Lösungsmittelradikalen, die mit der gelösten Substanz reagieren, zuzuschreiben sind. Ersteres wird als *direkter Effekt* und letzteres als *indirekter Effekt* bezeichnet.

Der Primäreffekt ionisierender Strahlen

Durch den seiner Natur nach rein physikalischen Primäreffekt der ionisierenden Strahlen werden die Moleküle angeregt oder ionisiert. Bei der Energieaufnahme besteht keine Selektivität, daher sind alle Teile eines Moleküls der Primärwirkung in gleicher Weise ausgesetzt; es kann sowohl mehrfache Ionisation wie auch mehrfache Anregung an ein und demselben Molekül stattfinden. Die angeregten Elektronen können an bestimmten Bindungen lokalisiert bleiben oder durch Energieumwandlung (*internal conversion*) ihre Anregungsenergie weiterleiten.

Im folgenden sehr vereinfachten Schema sind die Vorgänge, die dem primären Akte der Energieaufnahme folgen, zusammengefaßt:



Durch Stoßentaktivierung und Energieübertragung von stabilen Molekülen zu weniger stabilen Molekülen werden in kondensierten Systemen die Reaktionen von Ionen und angeregten Molekülen stark reduziert. Die radiationschemischen Reaktionen werden deshalb in solchen Systemen vor allem auf Radikale zurückgeführt¹¹. Radikalreaktionen sind zudem in kondensierten Systemen durch Dreierstöße besonders begünstigt, und vor allem verhindert der FRANCK-RABINOWITCH-Käfigeffekt¹² die einmal gebildeten Radikale am Auseinanderdiffundieren. Infolge dieser Reduktion der Reaktionsmöglichkeiten wird in kondensierten Systemen die Gesamtreaktion verhältnismäßig übersichtlich, und die Zahl der Reaktionsprodukte beschränkt sich auf ein Minimum.

¹¹ R. SIMHA und L. A. WALL, *J. Physic. Chem.* 61 (1957) 425.

¹² J. FRANCK und E. RABINOWITCH, *Trans. Faraday Soc.* 70 (1934) 120.

* Contribution from the Department of Chemistry of the University of Notre Dame, Notre Dame (Indiana, USA).

** William W. Barton Postdoctoral Fellow. Gegenwärtige Adresse: Reaktor AG, Würenlingen

¹ A. CHARLESBY, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 215 (1952) 187.

² A. CHARLESBY, *Nature* 171 (1953) 167.

³ K. LITTLE, *Nature* 170 (1952) 1075.

⁴ W. L. DAVIDSON und J. G. GEIB, *J. Appl. Physics* 19 (1948) 422.

⁵ K. H. SUN, *Modern Plastics* 32 (1954) 141.

⁶ E. COLLINSON und A. J. SWALLOW, *Chem. Rev.* 56 (1956) 471.

⁷ A. CHAPIRO, *Ind. Plastiques Modernes* 1956, 67.

⁸ A. CHAPIRO, *Ind. Plastiques Modernes* 1957, 41 und 34.

⁹ FRANK A. BOVEY, *The Effect of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers*. Interscience Publishers, New York 1958.

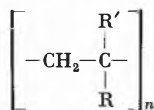
¹⁰ A. HENGLEIN, *Angew. Chem.* 71 (1959) 15.

Die Bestrahlung von Polymeren mit ionisierenden Strahlen

Bezüglich ihres radiationschemischen Verhaltens können Polymere in zwei Gruppen eingeteilt werden: Entweder werden sie durch die ionisierenden Strahlen vernetzt (α -Reaktion) oder es erfolgt Abbau (*degradation*) (β -Reaktion). Die Vernetzungsreaktion führt anfänglich zu einer Steigerung des Molekulargewichtes, und bei einer genügend hohen Dosis wird ein unlösliches Netzwerk gebildet^{2, 13, 14}. Diese Einteilung in vernetzende und degradierende Klassen gilt jedoch nur unter gewissen Voraussetzungen; das Problem ist komplex und immer noch in einem vorwiegend experimentellen Stadium.

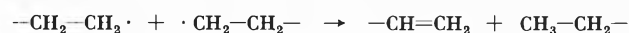
Polymere mit niedriger Polymerisationswärme scheinen bei der Bestrahlung eher zum Zerfall zu neigen als solche mit höherer Polymerisationswärme. Für eine Klassifikation nach diesem Prinzip siehe FRANK A. BOVEY⁹.

In erster Linie scheint die chemische Struktur weitgehend zu bestimmen, ob Vernetzung oder Abbau eintritt¹⁵. Für Vinyl-Polymere mit der Struktur



wurde nachgewiesen, daß Abbau dann eintritt, wenn der Substituent R' durch CH₃, Cl oder F ersetzt wird. Die Einführung dieser Substituenten führt zu sterischen Spannungen, die die C-C-Bindungen der Hauptkette schwächen und dadurch deren Zerfall begünstigen. Ein typisches Beispiel dafür ist Polyisobutylen¹⁶, das unter allen Umständen abgebaut wird, obschon die Abbaureaktion temperaturabhängig ist und umgekehrt proportional der absoluten Temperatur zunimmt. In gleicher Weise reagiert Polymethylmethacrylat¹⁷, während beim Polyvinylchlorid Widersprüche bestehen^{13, 18, 19, 20}. Befindet sich an Stelle von R' ein H, so erfolgt Vernetzung, wie dies bei den Acrylatpolymeren der Fall ist²¹. Für das Verhalten der verschiedenen Polymeren kann vorläufig noch keine allgemeingültige Erklärung gegeben werden. Wegen der Verschiedenheit der C-C- und C-H-Bindungsenergien (3,4 eV und 4,1 eV) ist zu erwarten, daß auf jeden Fall viel mehr C-C-Bindungen als C-H-Bindungen gespalten werden. Die Auffassung, daß als erster Schritt bei allen Polymeren eine Spaltung der Hauptkette in Polymer-

radikale erfolgt, scheint daher berechtigt zu sein. Das Ausmaß der Abbaureaktion ist dann vor allem von dem reaktiven Verhalten dieser Radikale abhängig. Durch Disproportionierung kann Rekombination eintreten:



oder es gelingt den Radikalen dem FRANCK-RABINOWITCH-Käfig zu entfliehen und sich mit anderen Molekülen durch Wasserstoffabspaltung zu kombinieren. Je nach dem Überwiegen des einen oder anderen Mechanismus tritt entweder Abbau oder Vernetzung ein. Es konnte berechnet werden, daß die vernetzende Reaktion dann überwiegt, wenn das β, α -Verhältnis kleiner oder gleich 2 ist. Diese vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen sind jedoch sehr spekulativ – Versuche mit markierten Polymeren würden auch in dieser Hinsicht aufschlußreich sein.

Abgesehen von der chemischen Struktur sind die physikalischen Bedingungen während der Bestrahlung und die Reinheit der zu bestrahlenden Substanz von Wichtigkeit. Schon CHARLESBY¹ beobachtete und beschrieb den Einfluß von Luft-Sauerstoff auf Polyäthylen während der Bestrahlung. Die Anwesenheit von Sauerstoff beschleunigt den Abbau, und viele Polymere vernetzen oder werden abgebaut, je nachdem ob Sauerstoff vorhanden ist oder nicht. Die Anwendung von trägen Gasen sollte mit Umsicht geschehen, insbesondere bei Hochdruckbestrahlungen. Druck allein vermag die Ausbeuten infolge Dichteänderungen des Materials zu beeinflussen.

Der Einfluß von Verunreinigungen, wie Wasser, Katalysatoren, Spuren von Lösungsmitteln, Inhibitoren, nicht verbrauchten Ausgangsmaterialien und Gaseinschlüssen, kann unter Umständen das ganze Reaktionsgeschehen umlenken. Es ist kaum möglich, Voraussagen über den Einfluß dieser Substanzen zu machen, jedoch ist auch auf dem Gebiete der Polymeren, wie überall in der Radiationschemie, auf höchste Reinheit der zu bestrahlenden Materialien zu achten. Verunreinigungen können z.B. als Radikalfänger wirken und die Vernetzung verhindern oder die Energieübertragung beeinflussen^{22, 23}. Ein dritter wichtiger Faktor ist der physikalische Zustand des zu bestrahlenden Materials, über den weiter unten ausführlicher diskutiert wird.

Der Vernetzungsmechanismus

Die einfachste Reaktion, die zur Vernetzung von Polymeren führt, wird der Bildung von Polymerradikalen an einander gegenüberliegenden Stellen in benachbarten Molekülen zugeschrieben. Wären die Radikalstellen unregelmäßig angeordnet, also sich nicht in Paarform gegenüberstehend, so könnte nur eine geringfügige Vernetzung eintreten. Die paarigen Radikalstellen werden gebildet, indem ein Polymerradikal von einer Nachbar-

¹³ E. J. LAWTON, A. M. BUECHE und J. S. BALWIT, *Nature* 172 (1953) 76.

¹⁴ A. A. MILLER, E. J. LAWTON und J. S. BALWIT, *J. Polymer Sci.* 14 (1954) 503.

¹⁵ K. LITTLE, A. E. R. E. GP/R 1402 (1957).

¹⁶ P. ALEXANDER, A. CHARLESBY und R. M. BLACK, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 232 (1955) 31.

¹⁷ P. ALEXANDER, A. CHARLESBY und M. ROSS, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 223 (1954) 392.

¹⁸ O. SISMAN und C. D. BOPP, ORNL-928 (1951), *Nuclear Sci. Abstr.* 8, Nr. 2792.

¹⁹ A. CHARLESBY, *Plastics (London)* 18 (1953) 142.

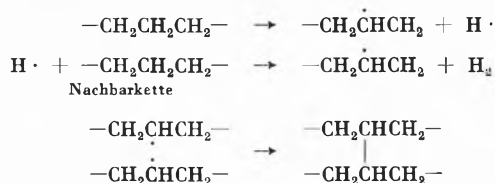
²⁰ C. D. BOPP und O. SISMAN, ORNL-1373 (1953).

²¹ A. R. SHULTZ und F. A. BOVEY, *J. Polymer Sci.* 22 (1956) 485.

²² J. WEISS, *J. Polymer Sci.* 24 (1958) 425.

²³ F. H. BROWN, M. FURST und H. P. KALLMANN, *J. Chim. Physics* 1958, 688.

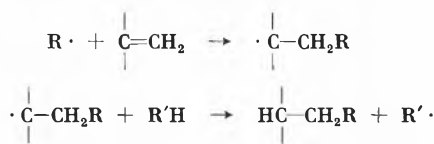
kette ein Wasserstoffatom abspaltet. Durch Radikalrekombination tritt Vernetzung ein.



Die Gasanalyse von bestrahltem Polyäthylen scheint diesen Mechanismus zu bestätigen; bis auf einen kleinen Anteil flüchtiger Kohlenwasserstoffe besteht das während der Bestrahlung entstandene Gas ausschließlich aus Wasserstoff. Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe stammen von der hauptsächlich am dritten und vierten C-Atom eintretenden Spaltung der Hauptkette oder von der Abspaltung der Seitenketten²⁴. Die Abspaltung von Seitenketten kann daher auch zu Vernetzungen führen, im allgemeinen ist diese Reaktion jedoch nur von untergeordneter Bedeutung.

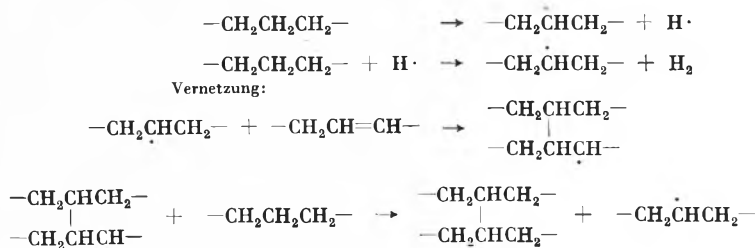
Radikale, die von der Spaltung der Hauptkette herühren, vermögen, ähnlich wie die Polymerradikale, von einer Nachbarkette Wasserstoff abzuspalten und sich mit dieser zu verbinden. Eine an und für sich degradierende Reaktion wird also in diesem Falle gewissermaßen umgelenkt und führt zu höhermolekularen Produkten und Unlöslichkeit. Dieser interessante Reaktionstyp wurde von CHARLESBY entdeckt und *endlinking* genannt²⁵.

Auf den vierten Reaktionsmechanismus wurde man bei Infrarotanalysen aufmerksam. Diese Analysen zeigten, daß in bestrahltem Polyäthylen die Vinylidin-(RR'C=CH₂)- und Vinyl-(RCH=CH₂)-Gruppen verschwinden, während als neue ungesättigte Gruppe *trans*-Vinylin-(RHC=CHR') gebildet wird^{24, 26, 27}. Diese Beobachtung wurde dahin gedeutet, daß die bei der Bestrahlung sofort beginnende Vergrößerung des Molekulargewichtes auf eine vernetzende Reaktion der Vinyl- und Vinylidengruppen zurückzuführen ist^{28, 29}:



Diese Interpretation steht allerdings im Widerspruche zu der Tatsache, daß Polymethylen und andere lineare Kohlenwasserstoffe, die keine Vinyl- und Vinylidengruppen enthalten, gleichfalls vernetzen. Hingegen scheint es gesichert zu sein, daß die *trans*-Vinylgruppen, deren Konzentration nur zu Beginn der Bestrahlung ansteigt, um dann konstant zu bleiben, als Zwi-

schensprodukte für die Hauptvernetzungsreaktion gelten können^{30, 31, 32, 33, 34}. Nach PEARSON³³ erklärt sich die Bildung der *trans*-Vinylgruppen und deren Vernetzung folgendermaßen:



Der hohe Wasserstoffgehalt in den Gasen würde also auch durch diesen Mechanismus erklärlich sein.

Zum Schluß sollte in diesem Zusammenhang noch ein Beitrag von anderer Seite kurz erwähnt werden. Basierend auf der Zonentheorie fester Körper, wurde von WEISS²² für den Mechanismus der Wirkung ionisierender Strahlen auf Polymere ein vereinheitlichtes Bild vorgeschlagen³⁵, das sowohl den Abbau wie auch die Vernetzung zu erklären versucht.

Der Einfluß des physikalischen Zustandes

In kondensierten Systemen ist die Ausbeute von Reaktionen, die durch ionisierende Strahlen ausgelöst werden, in charakteristischer Weise vom physikalischen Zustande des bestrahlten Materials abhängig, d. h. die Ausbeuten sind verschieden, je nachdem, ob das Material im amorphen, glasigen oder kristallinen Zustande bestrahlt wird^{35, 36, 37, 38, 39}. Diesem Umstande wird immer noch wenig Aufmerksamkeit geschenkt.

Änderungen in den G-Werten bei verschiedenen Temperaturen während der Bestrahlung weisen darauf hin, daß eine Konkurrenz zwischen zwei oder mehreren Reaktionen mit verschiedener Aktivierungsenergie besteht. So verlaufen z. B. bei tiefen Temperaturen Radikal/Radikal-Reaktionen sehr langsam im Vergleich zur Wasserstoffabspaltung, während sie bei höheren Temperaturen infolge größerer Beweglichkeit bevorzugt sind.

Die Quantenausbeute hat in der Photochemie eine ganz bestimmte theoretische Bedeutung. In der Radiationschemie dagegen gibt es keine einfache oder diskrete Energieabsorption. Die Ausbeuten werden daher im allgemeinen pro 100 eV absorbiert angegeben. Unter dem G-Wert versteht man die pro 100 eV umgewandelten Moleküle.

$$G = \frac{\text{Anzahl geänderte Moleküle}}{100 \text{ eV absorbiert}}$$

³⁰ A. CHAPIRO, *J. Chim. Physics* 52 (1955) 246.

³¹ H. OKAMOTO und A. ISIHARA, *J. Polymer Sci.* 20 (1956) 115.

³² A. J. SNOW und H. C. MOYER, *J. Chem. Physics* 27 (1957) 1222.

³³ R. W. PEARSON, *J. Polymer Sci.* 25 (1957) 189.

³⁴ A. CHARLESBY, *Proc. Roy. Soc. A* 244 (1958) 54.

³⁵ B. G. COLLYNS, I. F. FOWLER und J. WEISS, *Chem. & Ind.* 1957, 74.

³⁶ R. N. BLACK, *Nature* 178 (1956) 305.

³⁷ A. CHARLESBY und W. H. T. DAVISON, *Chem. & Ind.* 1957, 232.

³⁸ M. DOLE, T. F. WILLIAMS und A. J. ARVIA, *Second United Nations Conference of Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1958.

³⁹ R. H. LUEBBE jr. und J. E. WILLARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 761.

²⁴ A. A. MILLER, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 599.

²⁵ A. CHARLESBY, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 231 (1955) 521.

²⁶ R. E. HONIG und C. W. SHEPPARD, *J. Physic. Chem.* 50 (1946) 119.

²⁷ M. DOLE und C. D. KEELING, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6082.

²⁸ M. DOLE, C. D. KEELING und D. G. ROSE, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4304.

²⁹ R. W. PEARSON, *Chem. & Ind.* 1956, 903.

Die Pfpf-Mischpolymerisation

Eine Substanz, die der Additionspolymerisation fähig ist, wird im Kontakt mit den Polymerradikalen zur Polymerisation angeregt. Dabei werden die Monomereinheiten auf das Polymerradikal aufgepfropft. Je nachdem die Pfpfung mittel- oder endständig am Polymeren erfolgt, bilden sich Pfpf- oder Block-Mischpolymere.

| | |
|--------------------|------------------------|
| Block-Mischpolymer | -AAAA-BBB-AAAAA-BBBBB- |
| Pfpf-Mischpolymer | -AAAAAAAAA- |
| | |
| | B |
| | B |
| | B |
| | |

Durch die Pfpfreaktion wird unter Umständen die Vernetzung sehr stark gefördert.

Verschiedene charakteristische Methoden wurden für die Radiationschemie ausgearbeitet⁸. In jeder Mischung von zwei oder mehreren Polymeren können durch die Einwirkung der ionisierenden Strahlen Pfpfpolymere entstehen, ihre Ausbeute wird durch die in diesem Falle vorwiegende Homopolymerisation sehr stark herabgesetzt. Ein besseres Resultat wird erreicht, wenn das Polymere mit einem geeigneten Monomeren zusammen bestrahlt wird. Es ist üblich, das Polymere in Form eines Films in das flüssige Monomere einzutauchen und dieses Zweikomponentensystem zu bestrahlen¹⁰. Je nachdem, wie das Monomere verteilt ist, unterscheidet man zwischen Oberflächenpfpfung oder durchgehender Pfpfung. Bei der Oberflächenpfpfung diffundiert während der Bestrahlung Monomeres in den Polymerfilm. Die Ausbeute an Mischpolymerem wird in diesem Falle von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängig, während sie bei durchgehender Pfpfung von der Bestrahlungsstärke bestimmt wird. Allerdings wurde auch schon beobachtet, daß die Pfpfung an dickeren Filmen schneller als an dünneren verläuft. Für diesen Widerspruch wurde noch keine Erklärung gefunden^{61, 62}.

Kürzlich wurde über zwei Methoden berichtet, bei denen das Pfpfpolymere nicht direkt während der Bestrahlung gebildet wird. Zunächst können die bei der Bestrahlung in Luft gebildeten Peroxydgruppen zur Synthese des Mischpolymeren benutzt werden. Oxydativ vorbestrahlte Polyäthylenfilme wurden in Vinylmonomeren erwärmt, dabei zersetzten sich die peroxydischen Gruppen, und die Pfpfreaktion erfolgte^{8, 63, 64}.

Bei der anderen Methode⁶⁵ kommen die in den kristallinen Bezirken konservierten, reaktionsfähigsten Radikale zur Anwendung. Die vorbestrahlten Filme werden zur Auslösung der Pfpfreaktion in das Monomere ge-

taucht, worauf die Reaktion bereits bei Zimmertemperatur eintritt.

Die Pfpfsysteme bestehen aus chemisch verschiedenen Komponenten, deshalb spielt die Strahlungsempfindlichkeit dieser Substanzen und die damit verbundenen Schutzeffekte eine wichtige Rolle. Mischpolymerbildung ist vor allem dann vorwiegend, wenn die Strahlenempfindlichkeit des Polymeren größer als die des Monomeren ist. Bezüglich der Radikalbildung muß die Bedingung $G_{\text{Polymer}} > G_{\text{Monomer}}$ erfüllt sein, weil sonst hauptsächlich Homopolymerisation eintritt^{62, 66}.

Die absorbierte Strahlungsenergie kann in kondensierten Systemen durch zwischenmolekulare Transportvorgänge, wie Ladungs- und Anregungsaustausch, von einem Molekül auf das andere übertragen werden^{67, 68, 69}, z. B. schützt Benzol viel empfindlichere Lösungsgenossen vor der Zersetzung durch ionisierende Strahlen, ohne daß es selbst verbraucht wird. Der aromatische Ring vermag wegen seiner Stabilität offenbar nicht nur die direkt absorbierte Strahlungsenergie, sondern auch noch Energie von anderen Substanzen, die sich im gleichen System befinden, aufzunehmen. Dieser Effekt wurde von ALEXANDER und CHARLESBY bei arylsubstituierten Kohlenwasserstoffen⁷⁰ und in Polystyrol^{71, 72} beobachtet. Auch in Pfpfsystemen, vor allem in solchen, bei denen der eine Partner aromatische Struktur hat, werden Schutzeffekte wirksam und können beobachtet werden⁷³.

Ähnliche Schutzwirkungen bestehen in Mischpolymeren. In Styrol-Isobutyl-Mischpolymeren vermag die Styrolkomponente die Isobutyleinheiten vor der degradierenden Wirkung ionisierender Strahlen zu schützen⁷⁴. In der durch Strahlen induzierten Mischpolymerisation kann deshalb während der Reaktion eine Änderung der G-Werte der reagierenden Partner eintreten.

Zweiter Teil

Wie im ersten Teil dargestellt wurde, erfolgt in Polymeren die Vernetzung nicht an zufälligen Stellen, sondern ist an bestimmte Gruppen oder ausgezeichnete Stellen im Molekül gebunden. Entweder sind diese Gruppen von vorneherein im Molekül vorhanden, wie die Vinyl- und Vinylidengruppen und -verzweigungen, oder dann werden sie während der Bestrahlung gebildet, wie es für die *trans*-Vinylgruppen und Polymerradikalpaare angenommen wird.

Andererseits ist bekannt, daß angeregte Carbonylgruppen durch *internal conversion* elektronische Energie in Schwingungsenergie umwandeln können. Die Schwin-

⁶¹ CHEN, MESROBIAN, *J. Polymer Sci.* 23 (1957) 903.

⁶² JEANNE SEBBAN-DANON, *J. Polymer Sci.* 29 (1958) 367.

⁶³ A. CHAPIRO, *J. Polymer Sci.* 29 (1958) 321.

⁶⁴ W. J. BURLANT und D. H. GREEN, *J. Polymer Sci.* 28 (1958) 252.

⁶⁵ D. S. BALLANTINE, A. GLINES und D. J. METZ, *Second United Nations Conference of Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1958.

⁶⁶ D. S. BALLANTINE, *Plastics* 35 (1957) 17.

⁶⁷ P. ALEXANDER und D. J. TOMS, *Radiation Res.* 9 (1958) 509.

⁶⁸ R. K. SWANK und W. L. BURK, *Physic Rev.* 91 (1953) 927.

⁶⁹ F. H. KRENZ, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 172.

⁷⁰ P. ALEXANDER und A. CHARLESBY, *Nature* 173 (1954) 578.

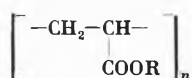
⁷¹ A. CHARLESBY, *Nature* 171 (1953) 167.

⁷² A. CHARLESBY, *J. Polymer Sci.* 11 (1953) 513, 521.

⁷³ G. F. D'ALELIO und R. HÄBERLI, noch nicht publiziert.

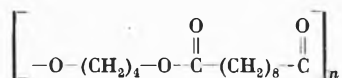
⁷⁴ P. ALEXANDER und A. CHARLESBY, *Proc. Roy Soc. (London)* A 230 (1955) 136.

gungsenergie erscheint in der zur Carbonylgruppe direkt benachbarten Methylengruppe. Polyacrylate mit der



Estergruppe in der Seitenkette gehören zu den vernetzenden Polymeren. Es wird vermutet, daß die Vernetzung an demjenigen C-Atom eintritt, das sich in der Hauptkette in α -Stellung zur Carbonylgruppe befindet; die Energie zur Wasserstoffabspaltung kann durch *internal conversion* an diese Stelle konzentriert werden. Diese Überlegungen können nicht ohne weiteres auf Polymere übertragen werden, die eine Estergruppe direkt in der paraffinischen Hauptkette enthalten, wie dies bei den aliphatischen Polyestern der Fall ist. Vor allem stellte sich hier die Frage, ob ein paraffinischer, dem Polyäthylen ähnlicher Mechanismus die Vernetzung bewirkt oder ob der Vernetzungsmechanismus von der Carbonylgruppe gelenkt wird. CHARLESBYS⁷⁵ Studien über das radiationschemische Verhalten von Polyestern waren in diesem Zusammenhang nicht aufschlußreich, weil fast ausschließlich ungesättigte Typen untersucht wurden.

Die Bestrahlung eines linearen, gesättigten Polyesters (Polytetramethylensebazat, Segmer):



im Hochvakuum zeigte, daß ein solches Material sehr leicht vernetzt wird. Unter dem Einfluß der ionisierenden Strahlen tritt ein rapider Anstieg des Molekulargewichtes ein, und bei der verhältnismäßig niedrigen Dosis von 7 Mrep tritt Unlöslichkeit ein. Die Vernet-

⁷⁵ A. CHARLESBY, V. WYCHERLY und T. T. GREENWOOD, *Proc. Roy. Soc.* 244 (1958) 54.

zungsreaktion verläuft ausgesprochen radikalisch. Ungesättigte Gruppen konnten in den bestrahlten Proben nie festgestellt werden. Die Infrarotanalyse zeigt, daß die Vernetzungsreaktion fast ausschließlich am α -C-Atom der Estergruppe erfolgt. Erst in einem viel späteren Stadium werden auch die übrigen Methylengruppen durch die paarige Ausbildung von Polymerradikalen in den Vernetzungsvorgang einbezogen. Die Carbonylgruppe bestimmt daher den Vernetzungsmechanismus auf ihre spezifische Art.

Bei der Bestrahlung des Polyesters an Luft erfolgt Degradation. In einer früheren Stufe des oxydativen Zerfalls werden als Zwischenprodukte, α,β -ungesättigte Diketone gebildet⁷⁶.

Die Pfropf-Mischpolymerisation ist auch bei diesem Polymertyp möglich. Bei durchgehender Pfropfung mit Divinylbenzol (1%) erniedrigte sich die Dosis zur Erreichung der Unlöslichkeit um 80%, demnach liegt das Radikalverhältnis $G_{\text{Polymer}}/G_{\text{Monomer}}$ günstig. Kurz vor Eintritt der Unlöslichkeit zeigt die gelöste Pfropfmischung die charakteristischen Eigenschaften eines Mikrogels⁷⁷. Das Auftreten eines Mikrogels konnte bei Vernetzungsversuchen mit dem reinen Polyester nie beobachtet werden. Das Vorhandensein von gefangenen Radikalen nach der Bestrahlung konnte durch Alterungsversuche nachgewiesen werden.

Die Gesamtreaktion des Polyesters unter dem Einfluß der ionisierenden Strahlen ist, mit Ausnahme des Vernetzungsmechanismus, sehr ähnlich der des Polyäthylens. Die hohe Ausbeute an Vernetzungen ist auf den Einfluß der Estercarbonylgruppe zurückzuführen, welche die aufgenommene Energie auf eine bestimmte Bindung konzentriert.

⁷⁶ G. F. D'ALELIO und R. HÄBERLI, noch nicht publiziert.

⁷⁷ V. E. SHOSHUA und R. G. BEAMAN, *J. Polymer Sci.* 33 (1958) 101.

L'analyse des traces et ses applications

Par D. MONNIER

Laboratoire de chimie minérale et analytique de l'Université de Genève

I. Introduction

La chimie analytique prend de jour en jour plus d'importance, tant en science pure que dans l'industrie. La chimie, la biologie, la métallurgie ainsi que les diverses branches du vaste domaine de l'énergie atomique, ont continuellement recours à ses services et posent aux analystes des problèmes de plus en plus difficiles. Il s'agit, entre autre, d'effectuer les analyses sur des quantités de plus en plus faibles et de doser dans celles-ci les substances qui s'y trouvent à l'état de traces.

Avant d'aborder le sujet de cet article, il est nécessaire, étant donné la confusion qui règne dans ce domaine, d'apporter quelques précisions en ce qui concerne la classification des méthodes analytiques. L'une

d'elle est basée sur les quantités d'échantillons mises en expérience. On distingue :

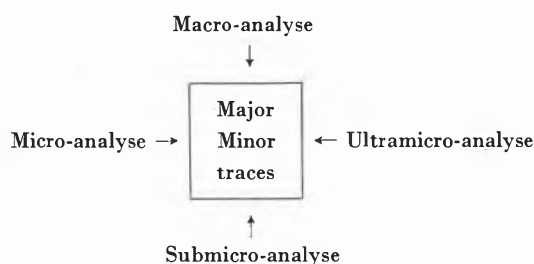
| Méthodes | Poids de l'échantillon |
|-------------------------|--|
| Macro-analyse | 100 mg |
| Semimicro-analyse | 10 à 20 mg |
| Micro-analyse | 1 mg |
| Ultramicro-analyse | 0,001 mg (1 μ g) |
| Submicro-analyse . | 0,000 001 à 0,000 01 mg (0,001 à 0,01 μ g) |

Une seconde classification repose sur la quantité du composé ou de l'élément à doser par rapport à l'échantillon. Nous ne connaissons pas d'expressions bien dé-

terminées en français pour qualifier ces divers rapports, nous ferons donc appel à la nomenclature anglaise

| | | | |
|---------------------|---|-------|------------|
| Macro-concentration | { | Major | 1 à 100 % |
| | | Minor | 0,01 à 1 % |
| Micro-concentration | < | | 0,01 % |

Le schéma ci-dessous représente une combinaison des deux classifications.



On exprime parfois les quantités à l'état de traces en part pour million (p.p.m.), p.ex. 1 p.p.m. correspond à 1 μg du corps à doser par gramme d'échantillon (ou 1 mg par kg). On a aussi l'expression de part pour billion (p.p.b.) mille fois plus faible. Afin d'éviter toute confusion, nous utiliserons, dans cet article la nomenclature proposée par la commission des méthodes microchimiques de l'union internationale de chimie pure et appliquée pour les multiples et sous multiples du gramme et du litre.

| Préfixe | Symbole | Valeur par rapport à l'unité | | Symbole: poids | Symbole: Volume |
|---------|---------|------------------------------|----------------|-----------------------|------------------------|
| Téra | T | 1 000 000 000 000 | soit 10^{12} | Tg | Tl |
| Giga | G | 1 000 000 000 | 10^9 | Gg | Gl |
| Méga | M | 1 000 000 | 10^6 | Mg | Ml |
| Kilo | K | 1 000 | 10^3 | Kg | Kl |
| Hecto | H | 100 | 10^2 | Hg | Hl |
| Déca | D | 10 | 10^1 | Dg | Dl |
| Unité | | 1 | 1 | g | l |
| Unité | | 1 | 1 | g | l |
| Déci | d | 0,1 | 10^{-1} | dg | dl |
| Centi | c | 0,01 | 10^{-2} | cg | cl |
| Milli | m | 0,001 | 10^{-3} | mg | ml |
| Micro | μ | 0,000 001 | 10^{-6} | $\mu\text{g}(\gamma)$ | $\mu\text{l}(\lambda)$ |
| Nano | n | 0,000 000 001 | 10^{-9} | ng | nl |
| Pico | p | 0,000 000 000 001 | 10^{-12} | pg | pl |

Le microgramme est parfois désigné dans la littérature par la lettre γ et le microlitre par la lettre λ .

Peu d'ouvrages sur le dosage de traces, citons: YOE et KOCH¹, SANDELL², LINGANE³, DELAHAY⁴, CHARLOT⁵ et BREZINA-ZUMAN⁶ qui traitent le problème dans son ensemble, dans l'une de ses parties ou occasionnellement.

¹ J.H. YOE et H.J. KOCH, *Trace Analysis*, Wiley, New York 1957.

² SANDELL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, New York 1959.

³ J.J. LINGANE, *Electroanalytical Chemistry*, Interscience Publishers, New York 1958.

⁴ P. DELAHAY, *Instrumental Analysis*, The Macmillan Company, New York 1957.

⁵ G. CHARLOT et G. GAUGUIN, *Les méthodes d'analyse des réactions en solution*, Masson, Paris 1951.

⁶ M. BREZINA et P. ZUMAN, *Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie*, Leipzig 1956.

II. Les problèmes que pose le dosage de traces

1. Lois et formules

Lorsque le chimiste analyste a pour tâche de doser de très petites quantités d'un élément dispersé dans une grande masse d'échantillon, il se trouve dans des conditions très différentes de celles auxquelles il est habitué et doit réexaminer soigneusement les bases théoriques sur lesquelles repose l'analyse classique. Elles ont été en effet établies de façon approximative, certains facteurs ont été négligés qui deviennent très importants dans le cas de traces. Quelques exemples feront mieux comprendre ce fait. La notion de solubilité change de signification; alors qu'en macroanalyse, le chlorure argent est considéré comme insoluble, ce composé est entièrement dissous à la concentration de 1 mg/l, il sera ainsi difficile, même en présence d'un excès d'ions communs d'obtenir une précipitation quantitative. A plus fortes raisons lorsqu'il s'agit d'ultramicro-quantités.

Le phénomène acide-base prend aussi un aspect nouveau, car les acides faibles sont entièrement dissociés à grande dilution ainsi qu'en font foi les courbes de FLOOD⁷, reprises par CHARLOT⁸. Ainsi l'acide acétique de constante $K_a = 10^{-5}$ environ, est pratiquement entièrement dissocié à la concentration 10^{-6} M et l'acide formique l'est déjà, avec sa constante $K_a = 3 \cdot 10^{-3}$, à la concentration 10^{-4} M. De ce fait, tous les équilibres qui dépendent du pH, tels que la stabilité d'un grand nombre de complexe, le potentiel d'oxydo-réduction, la solubilité de certains sels (Ag_2CrO_4 , CaF_2 , CaCO_3), doivent être réexaminés aux très grandes dilutions.

Les potentiels Ox/red, exprimés par la formule de NERNST, doivent aussi être l'objet d'une étude spéciale. Il a été montré, en effet, que les valeurs données dans la littérature ne sont plus utilisables sans examen préalable. L'expérience montre qu'il existe des concentrations limites de l'oxydant ou du réducteur, au dessous desquelles le potentiel reste constant ou du moins ne dépend plus de ces concentrations. Dans le système Fe(III)/Fe(II), le potentiel est donné par l'expression $E = E_0 + 0,058 \log [\text{Fe(III)}]/[\text{Fe(II)}]$, il dépend donc de la concentration des deux ions. Pourtant si le $[\text{Fe(II)}]$ p.ex. est inférieur à 10^{-5} M, on constate qu'il n'intervient plus dans la valeur de E qui est donné par l'expression $E = A + 0,058 \log [\text{Fe(III)}]$ dans laquelle A est une constante.

Nous ne pouvons pas, dans le cadre de cet article, donner davantage de détails, soulignons seulement que chaque loi, chaque expression ne peuvent être utilisées qu'après avoir été minutieusement examinées.

2. Pertes et contamination

L'une des plus grandes difficultés que rencontre l'analyste lors du dosage de traces provient de la contami-

⁷ H. FLOOD, *Z. Elektrochem.* 46 (1940) 669.

⁸ G. CHARLOT et D. BEZIER, *Analyse quantitative minérale*, Masson, Paris 1955.

nation ou des pertes qui se produisent au cours des diverses opérations analytiques.

Examinons en premier lieu le problème de la *contamination*. Elle peut provenir des *réactifs* employés. Bien que puriss. pro analysi, ils renferment tous un grand nombre d'éléments et des composés organiques ou inorganiques qui peuvent s'y trouver en quantités très supérieures à la substance à doser.

Prenons comme exemple un réactif très utilisé provenant de la maison Merck, le phosphate disodique. La fiche de garantie du sel pro analysi indique que, dans un gramme de ce produit, il y a moins de 20 μg de carbonate (comme CO_2), moins de 200 μg de SO_4 , moins de 10 μg de plomb, moins de 5 μg de fer... On conçoit que dans ces conditions il ne soit pas possible de se servir de ce réactif pour doser des fractions de μg de plomb ou de fer bien qu'il puisse être considéré comme très pur pour l'analyse ordinaire. Pour le moment aucune maison ne fournit, sauf cas particuliers, des réactifs utilisables sans traitement préalable. L'ultrapurification de ces produits est donc du ressort de l'analyste. Les livres spécialisés¹ en donnent la technique, pour un certain nombre de cas tout au moins. Pour le dosage du plomb, les réactifs, le cyanure p. ex. sont traités par une solution de dithizone dans le chloroforme, cette méthode d'extraction permet d'éliminer 0,001 μg de plomb en trois opérations. Une grande partie des métaux peut être extraite des réactifs de cette façon.

L'eau est évidemment un contaminant de taille, aussi doit elle être très soigneusement contrôlée. Dans une eau distillée ordinaire on peut encore trouver 0,2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de cuivre. Le processus le plus sûr et le plus simple pour avoir une eau parfaite c'est-à-dire renfermant moins de 1 p.p.b. (10^{-9} g/ml) d'ions métalliques consiste à faire passer celle-ci sur un échangeur de cations, puis d'effectuer une double distillation dans un appareil de silice¹.

La contamination peut aussi provenir des récipients qui libèrent, au cours des opérations, les substances qu'ils ont préalablement adsorbées et qui sont souvent très fortement retenues et résistent à un lavage répété. C'est le délicat problème du nettoyage qu'on soulève ici. Des règles strictes ont été établies à ce sujet.

L'air est aussi susceptible de souiller l'échantillon en cours de dosage aussi propose-t-on divers dispositifs permettant de travailler dans un espace purifié dont nous donnons un schéma à la fig. 1.

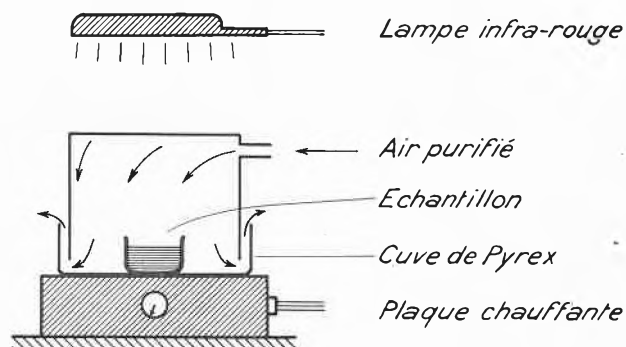


Fig. 1

Lors d'une détermination du plomb au moyen du spectromètre de masse, dans les nodules de manganèse, la conta-

mination par l'air a été systématiquement étudiée. Les auteurs⁹ donnent les valeurs suivantes :

| | |
|--|---------------------------------|
| Récipient téflon, ouvert 8 jours | apport de Pb 4,07 μg |
| Récipient téflon au contact d'air purifié, 8 jours | apport de Pb 0,44 μg |
| Idem avec barbotage d'azote | apport de Pb 1,13 μg |

Il n'est pas besoin de commentaire.

Si la contamination est un danger constant pour le chimiste, les *pertes* ne sont pas moins à craindre. Elles sont dues à deux causes principales : la *volatilisation* et l'*adsorption*. Lors des calcinations ou de la destruction des matières organiques, on peut perdre tout ou partie des composés volatils tels que le plomb, l'arsenic, l'étain,

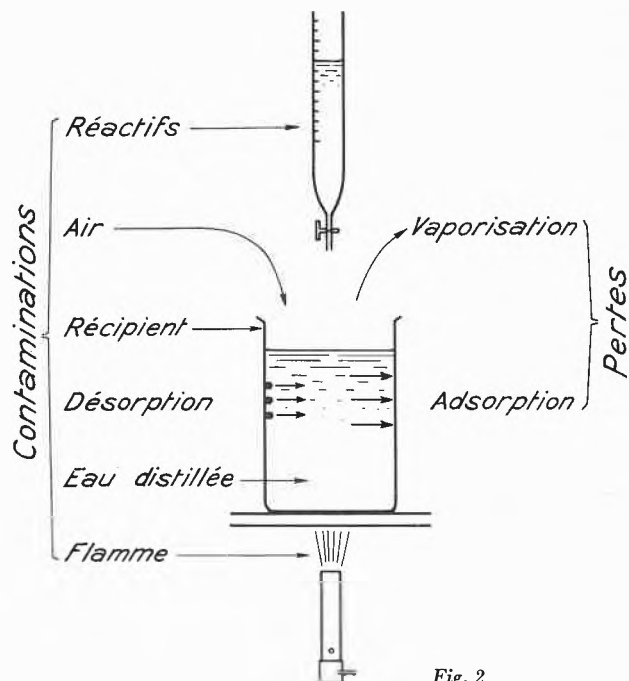


Fig. 2

le cuivre, etc. Il faut donc, dans chaque cas, déterminer la température maximum à ne pas dépasser ou opérer en vase clos. Les conditions ne sont évidemment pas les mêmes pour d'importantes quantités ou pour des traces de substance.

Les *pertes par adsorption* sont encore plus fréquentes et plus difficiles à éviter, car ce phénomène est encore mal connu.

Les expériences que nous avons faites nous ont montré qu'en évaporant p. ex. 1 ml d'une solution aqueuse renfermant quelques fractions de μg de cobalt sous forme de chlorure dans un récipient de verre, de porcelaine ou de téflon, une grande partie, souvent plus de la moitié, est retenue sur les parois même lorsqu'on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique dilué. Ce n'est qu'après un brossage énergique que l'on parvient à débarrasser le récipient de toutes traces de cobalt. Ces expériences ont été faites avec le cobalt-60 dont le rayonnement était détecté au moyen d'un compteur à scintillation. Nous avons du reste observé le même phénomène lors de la mise au point de l'analyse de la vitamine B_{12} par le dosage du cobalt après destruction de celle-ci. On constate par contre que si l'on évite d'évaporer à sec, le cobalt est entièrement récupéré au moins jusqu'à 0,01 μg .

⁹ T. J. CHOW et C. R. MCKINNEY, *Anal. Chem.* 9 (1958) 1499.

Il est possible de diminuer considérablement l'adsorption de l'élément ou de la substance qu'on dose, en introduisant un excès d'ions étrangers qui saturent les parois. Il y aurait toute une étude à entreprendre concernant l'adsorption sélective des divers éléments et composés sur des surfaces de diverses nature. Pour éviter ce phénomène, on propose aussi de recouvrir les parois des récipients de produits très peu adsorbants tels que le désicote de la maison Beckmann ou le chlorosilane.

3. Le stockage

Les phénomènes d'adsorption sont encore plus marqués lors du stockage des solutions ou de l'eau distillée. Il s'agit d'utiliser un matériel aussi peu soluble que possible. Divers essais ont montré que le polyéthylène présente toutes les qualités à ce point de vue. Nous empruntons le tableau suivant à RALPH E. THIERS¹.

Contamination d'une solution de NaOH 0,1 M par le polyéthylène, le verre (Soft Glass) et le pyrex, après 16 mois de stockage

| Elément | Solution avant le stockage | Poly-éthylène (Plax) | Verre (Soft Glass) | Pyrex |
|---------|----------------------------|----------------------|--------------------|-------|
| Al | < 60 | < 60 | 4000 | 1500 |
| B | < 20 | < 20 | 400 | 1500 |
| Ba | < 40 | < 40 | 500 | < 40 |
| Ca | 60 | < 60 | 1200 | < 60 |
| Cr | 3 | < 3 | < 3 | < 3 |
| Cu | 2 | < 2 | < 20 | < 2 |
| Fe | 30 | < 30 | < 30 | < 30 |
| K | < 400 | < 400 | < 400 | < 400 |
| Mg | 2 | < 2 | 10 | < 2 |
| Sr | 30 | < 30 | 150 | < 30 |
| Zn | < 600 | < 600 | 2000 | < 600 |

Comme on le voit il y a selon les cas: adsorption, désorption et mise en solution.

III. Analyse de traces

Cette analyse comprend trois opérations fondamentales :

La mise en solution (s'il y a lieu).

La séparation, partie la plus délicate ou les pertes et contaminations sont les plus importantes.

Le dosage proprement dit qui se fait le plus souvent par une méthode physico-chimique.

Ces diverses opérations comportent un certain nombre de règles fondamentales basées sur les considérations théoriques que nous avons données et sur l'expérience. Les récipients doivent être d'une rigoureuse propreté, ils seront donc nettoyés selon une technique bien déterminée pour chaque cas particulier. On réduira au strict minimum les manipulations, chacune d'elles étant source de pertes et de contaminations. Si les conditions le permettent l'analyse s'effectuera dans un seul récipient. On choisira de préférence des réactifs volatils qui puissent être facilement éliminés afin de ne pas avoir lors de la concentration des solutions un trop grand excès de subs-

tances étrangères. On évitera le contact trop prolongé avec de l'air non purifié dans le cas de plomb p.ex. Pour le cobalt une telle précaution est superflue pour autant que les quantités ne soient pas inférieures à 0,01 μg , à moins que le plomb gêne le dosage du cobalt.

1. Mise en solution

Lorsqu'on a le choix, on utilise les réactifs les plus purs ou les plus faciles à purifier, on préférera p. ex. l'acide chlorhydrique à l'acide nitrique ce dernier étant très difficile à obtenir exempt de traces métalliques.

La littérature indique que l'acide perchlorique puriss. du commerce est utilisable pour le dosage de traces. Nous avons constaté au contraire qu'il renfermait une foule d'impuretés très gênantes dans le dosage polarographique du Cobalt. Il est malheureusement difficile de débarasser les acides de leurs impuretés volatiles. On ne peut pas effectuer l'extraction à la dithizone p. ex. car les complexes que forme celle-ci sont détruits dans les acides forts et souvent le complexant lui-même.

Au cours de la mise en solution, des précautions spéciales doivent être prises, comme nous l'avons dit, en ce qui concerne la volatilisation et l'adsorption.

2. Méthodes de séparation

La meilleure des politiques est de faire le moins possible de séparations. On utilisera donc des dosages et des réactifs aussi spécifiques que possible. Pourtant on ne peut, le plus souvent, les éviter complètement. Le choix du procédé doit être minutieux, car il n'est pas toujours possible d'extrapoler sans précaution les méthodes de la macro-analyse.

Les principales méthodes de séparations sont :

- La précipitation* suivie d'une centrifugation (éviter de filtrer sur papier à cause des phénomènes d'adsorption et d'Ox/Red).
- L'extraction par solvant* rapide et presque toujours quantitative.
- Echangeurs d'ions et chromatographie* d'emploi très général.
- La volatilisation* dont le champ d'application est limité.
- L'électrolyse à potentiel contrôlé* qui comme toutes les d'électro-analyse ne s'applique pas aux sub-microgrammes, pour le moment du moins.

a) *La précipitation* présente une foule d'inconvénients dans le dosage de traces et ne s'applique jamais aux sub ou ultramicrogrammes. En effet à de telles dilutions mêmes les sels peu solubles le deviennent, les séparations ne sont dès lors plus quantitatives. On peut les améliorer par l'emploi d'entraîneurs. Le processus est basé sur la loi FAJANS qui dit que le micro-constituant est d'autant plus aisément entraîné par le précipité (entraîneur ou carrier) que l'anion de celui-ci forme avec le micro-constituant métallique un composé moins soluble. C'est ainsi qu'on peut entraîner des traces de radium et de plomb par le sulfate de baryum.

b) *L'extraction par solvant* par contre est de beaucoup supérieure en premier lieu parce que le coefficient de partage reste constant, même pour des concentrations inférieures à $0,01 \mu\text{g}$, cette loi s'applique donc particulièrement bien pour la séparation de traces. En seconde lieu l'extraction à l'avantage sur la précipitation d'être beaucoup plus quantitative, car il est possible d'effectuer autant d'opérations qu'il est nécessaire. Ainsi il est possible d'extraire au moyen d'une solution de dithizone dans le tétrachlorure, quelques nanogrammes de cobalt (10^{-9}g), en trois extractions, pour autant évidemment que toutes précautions aient été prises pour éviter l'adsorption sur les parois des récipients. Un autre avantage de ce procédé pour les solutions fortement radioactives vient du fait qu'il peut être complètement automatisé.

Les très nombreuses possibilités qui se présentent : variation du pH, de la température, du complexant, addition de sels étrangers pour diminuer la solubilité dans l'eau de la substance qu'on veut extraire, permettent d'appliquer ce moyen de séparation à un très grand nombre de cas.

c) *Echangeurs d'ions et chromatographie*. L'utilisation de très petites colonnes de 0,2 à 0,5 cm de diamètre et de 5 cm de longueur permette, si la résine est judicieusement choisie, d'effectuer rapidement des séparations quantitatives et sur de petits volumes. Pourtant on rencontre des difficultés. Les résines à très fortes affinités présentent pour les traces des phénomènes d'irréversibilité. Il faut alors utiliser des grandes quantités de liquide éluant pour éliminer de la colonne la substance qui y a été fixée, sans pour cela obtenir une récupération rigoureusement quantitative, car il est souvent impossible d'extraire les dernières traces. Il n'en reste pas moins que nous avons dans les échangeurs d'ions un remarquable moyen de séparation pour des quantités égales ou supérieures à $0,1 \mu\text{g}$.

Un inconvénient de cette méthode réside dans le fait que la résine libre, particulièrement en milieu acide, des substances susceptibles de gêner le dosage, soit parce qu'elles provoquent un très léger trouble (spectrophotométrie), soit parce qu'elle présente des propriétés réductrices (polarographie, ampèrométrie).

La chromatographie sur papier présente à peu près les mêmes avantages et les mêmes inconvénients que les échangeurs d'ions. Elle permet d'utiliser des quantités encore beaucoup plus faibles d'échantillons.

D'importants articles sur ces deux dernières méthodes ont paru dans ce journal¹⁰, nous y renvoyons nos lecteurs.

La chromatographie gazeuse a dernièrement été appliquée aux dosages de traces ultramicro. C'est ainsi qu'on peut déterminer $1 \mu\text{g}$ d'une substance sur un volume d'échantillon de $0,0125 \text{ ml}$. Cette nouvelle technique est du

¹⁰ W. BUSER, P. GRAF et W. GRÜTTER, *Chimia* 9 (1955) 73. H. HOEK et E. SAILER, *Chimia* 9 (1955) 125. R. SIGNER, *Chimia* 5 (1951) 245. G. BRUNISHOLZ, *Chimia* 9 (1955) 97. A. GRÜNE, *Chimia* 11 (1957) 173, 213

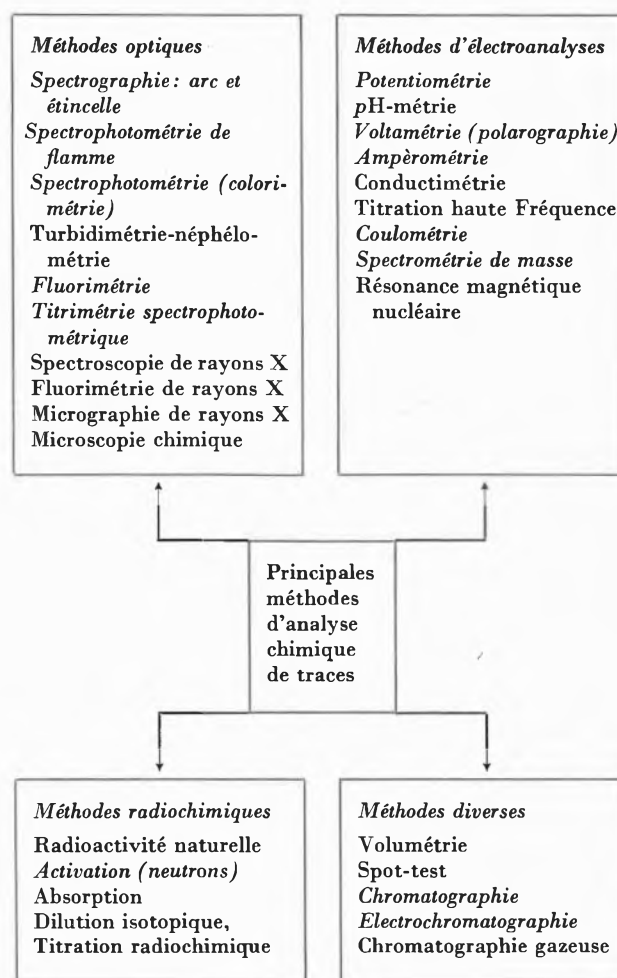
reste en voie de perfectionnement et il n'est pas douteux qu'on en augmentera encore la sensibilité.

d) *La volatilisation* est un processus limité mais souvent très spécifique et quantitatif même pour de très faibles traces. On peut p. ex. séparer le ruthénium des produits de fission de la pile par ébullition dans l'acide perchlorique. On obtient un tétroxyde de ruthénium volatil. On peut aussi transformer le C_{14} d'une substance organique en CO_2 , distiller et absorber celui-ci dans une solution *ad hoc*. Beaucoup d'autres éléments peuvent être ainsi séparés à l'état de traces par volatilisation ainsi l'iode, l'arsenic, le chrome etc.

e) Les séparations électrochimiques de traces n'ont été étudiées que fragmentairement. Le problème théorique n'est pas aisé à résoudre, car la loi de NERNST s'applique mal aux traces et bien des phénomènes observés sont difficiles à expliquer. Le bismuth p. ex. obéit à la loi de NERNST jusqu'aux quantités inférieures à $0,01 \mu\text{g}$. Pour le fer par contre il semble bien qu'elle ne convient plus dès que la concentration est inférieure à 10^{-5}M .

3. Dosages

Il n'est pas possible de décrire dans le cadre de cet article toutes les méthodes en usage pour le dosage de traces. Nous ne signalerons donc que les principales et



les plus sensibles, sans les décrire mais en mettant en évidence les conditions spéciales d'application, les limites de sensibilité et l'ordre de grandeur des erreurs.

Le tableau donne la sensibilité des méthodes les plus importantes. Elles sont exprimées en $\mu\text{g/ml}$ et représentent les limites de perception des éléments ou substances considérés. Précisons, pour éviter des confusions, qu'il ne s'agit pas du minimum de substances dosables (celui-ci dépend non seulement de la sensibilité mais aussi de la précision exigée), mais de la quantité qu'il est possible de déceler. Il est bien évident aussi que les valeurs données sont très approximatives et que nous faisons toutes réserves à leur sujet, car elles varient beaucoup d'un auteur à l'autre, elles dépendent d'une modification de l'appareillage, de la découverte d'un réactif nouveau plus sensible, de la façon de procéder et de bien des facteurs encore.

Nous donnons trois valeurs, la seconde correspondant à une sensibilité moyenne, les deux autres aux sensibilités extrêmes de la méthode.

Outre la sensibilité exprimée en $\mu\text{g/ml}$, il faut aussi connaître les quantités absolues minimums qu'il est possible de déceler. Celles-ci dépendent de l'appareillage, de volume d'échantillon nécessaire au dosage (on dis-

Sensibilité relative de quelques méthodes de dosage de traces en $\mu\text{g/ml}$ (p. p. m.)

| | | | |
|---|---|-------------------------|----------|
| Spectrophotométrie (étincelle) . . . | { | Zinc | 2 |
| | | Manganèse | 0,02 |
| | | Lithium | 0,002 |
| Spectrophotométrie de flamme . . . | { | Beryllium | 250 |
| | | Chrome | 1 |
| | | Sodium | 0,002 |
| Spectrophotométrie (colorimétrie) | { | Molybdène | 0,1 |
| | | Cobalt | 0,01 |
| | | Bore-Mn | 0,001 |
| Fluorimétrie spectrophotométrique | { | Tallium | 0,02 |
| | | Beryllium | 0,002 |
| | | Uranium | 0,000 01 |
| | | (Riboflavine) | 0,000 2) |
| Titration potentiométrique | { | Plomb | 0,2 |
| | | Cuivre | 0,006 |
| | | Bore | 10 |
| Polarographie | { | Uranium | 3 |
| | | Cobalt | 0,04 |
| | | Uranium | 0,000 3 |
| | | (ondes catalytiques) | |
| Titrations ampérométriques | { | Indium | 100 |
| | | Vanadium | 3 |
| | | Manganèse | 0,000 6 |
| Activation aux neutrons flux 10^{12} neutrons/cm ² /sec | { | Cadmium | 2 |
| | | Potassium | 0,08 |
| | | Manganèse | 0,000 6 |
| Titrations radiochimiques | { | Cobalt | 0,2 |
| | | Zinc | 0,4 |
| Spot-test | { | Bismuth | 1 |
| | | Argent | 0,05 |
| | | Osmium | 0,008 |

pose de microcuvettes spectrophotométriques de 0,03 ml et polarographiques de 0,05 ml) et d'autres facteurs. S'il est toujours facile de travailler sur des volumes de l'ordre de 1 ml, le 0,1 ml pose des problèmes qui trouvent le plus souvent une solution. Pour des volumes plus petits, il faut en général modifier l'appareillage et les mesures deviennent de plus en plus délicates et perdent de leur précision.

Pour avoir une idée des quantités relatives de matières dosables, il suffit de multiplier la sensibilité relative par 5. La valeur ainsi obtenue donne la quantité de substance (par ml) qu'il est possible de déterminer avec une erreur approximative de 10%, si on ne tient compte que de la sensibilité de l'appareillage. Pour avoir la quantité absolue dosable il faut encore multiplier la valeur obtenue par le volume minimum (exprimé en ml) nécessaire à la détermination. Répétons une fois encore que toutes ces valeurs sont très approximatives. Prenons comme exemple le dosage du cobalt au moyen de polarographe oscillographique. Nous avons obtenu :

| | |
|---|-----------------------|
| Avec une microcuvette de 0,1 ml de volume | |
| Limite de sensibilité | 0,04 $\mu\text{g/ml}$ |
| Limite de dosage (relatif) | 0,12 $\mu\text{g/ml}$ |
| Limite de sensibilité absolue | 0,004 μg |
| Limite de dosage absolu | 0,01 μg |
| (avec une erreur d'environ 20%) | |

Pour adapter une méthode, aux dosages de traces, il faut connaître les possibilités de l'appareil utilisé, sa précision et sa sensibilité. On étudiera les conditions permettant d'améliorer ces facteurs.

Nous allons passer en revue quelques méthodes plus particulièrement intéressantes.

a) *La spectrographie* est un procédé d'émission, probablement l'un des plus sensibles à la dispositions des analystes. On peut encore augmenter la sensibilité par un choix approprié des électrodes et par un système d'excitation plus énergique que l'arc ou l'étincelle ordinaires, favorisant la volatilisation et l'excitation des atomes.

K. KRAUS et G. MOORE¹¹ ont déterminé le cobalt dans le sang. Après une séparation sur résine Dowex, ils effectuent le dosage spectrographique et obtiennent ainsi une sensibilité inférieure à 0,001 μg . PREUSS utilise des échantillons de 0,001 à 0,03 mg pour ses dosages et détermine jusqu'à $2 \cdot 10^{-11}$ g de béryllium avec une source cathodique. Parfois la spectrographie nécessite une séparation préalable, mais il n'est pas utile le plus souvent qu'elle soit quantitative. Cette méthode si sensible n'est pas précise et les erreurs sont souvent comprises entre 10 à 20%. La mise au point longue et délicate ne peut être menée à bien que par un spécialiste. Les dosages se font par contre avec une grande rapidité, aussi cette méthode convient-elle particulièrement bien aux dosages en grande série. Par contre elle manque de souplesse. En effet, la courbe d'étalonnage ne convient que pour le milieu pour lequel elle a été établie. Tout changement dans la concentration des substances étrangères provoque une modification dans le spectre d'émission du corps à déceler.

¹¹ J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 1460.

b) *La photométrie et la spectrophotométrie de flamme* est aussi une méthode d'émission. Elle est plus limitée que la précédente, car dans la flamme, seuls les éléments de faibles potentiels d'excitation sont susceptibles de donner un spectre. Pour cette même raison elle est plus sélective. Comme la spectrographie, elle manque de souplesse, il faut donc établir une courbe d'étalonnage dans chaque cas particulier, mais celle-ci est plus facile à déterminer, car les spectres sont beaucoup plus simples et les interférences moins nombreuses.

Une foule de perfectionnements a été apportés pour accroître l'intensité de l'émission et pour du même coup augmenter le nombre des éléments dosables, p. ex. en augmentant la température de la flamme. Celle qui résulte de la réaction acétylène-oxygène atteint, dans de bonnes conditions, 3100°, elle est très souvent utilisée, mais on fait mieux encore avec la combinaison cyanogène-oxygène puisque les éléments de la combustion atteignent plus de 4000°.

Par l'emploi de filtres, on augmente la sélectivité de la méthode et avec le spectrophotomètre à plusieurs canaux, on peut doser simultanément un grand nombre d'éléments à l'état de traces. C'est ainsi que HECEDUS, MILLNER et PUNGOZ déterminent, sur le même échantillon, le calcium, le barium et le strontium.

Evidemment, la spectrophotométrie de flamme s'applique plus spécialement aux métaux alcalins et alcalino-terreux, mais le cobalt (2 µg/ml), le cuivre (0,02 µg/ml), le zinc (1000 µg/ml) le beryllium (50 µg/ml) et d'autres encore peuvent être déterminés par ce procédé avec une erreur moyenne de 1 à 6%.

c) *Colorimétrie et spectrophotométrie* sont des méthodes d'absorption qui ont été l'objet d'un développement tout à fait extraordinaire, grâce au fait qu'elles s'appliquent à la quasi totalité des éléments, soit directement soit indirectement et à un nombre considérable de composés organiques et biologiques. Elle peut être très sensible et on dispose de cuves permettant de travailler avec des quantités de substances de 0,03 ml d'ou l'extrême intérêt de cette méthode dans le dosage de traces. De plus elle est rapide et suffisamment précise (2 à 5%).

Il existe des réactifs extrêmement sensibles tels que la di-thizone dont le coefficient moléculaire d'extinction dépasse 30 000 pour plusieurs métaux, la diméthylxyoxime dont la sensibilité pour le nickel est de 0,05 µg/ml, l'aurintricarboxylate qui donne un composé rouge avec l'aluminium grâce auquel il est encore possible de déceler 0,002 µg/ml de cet élément. Avec le nitroso-R-sel, nous avons établi une méthode de dosage du cobalt d'une sensibilité de 0,001 µg.

Comme la spectrophotométrie ne donne pas de possibilité d'un contrôle direct et comme d'autre part la moindre impureté peut provoquer de très importantes erreurs, il est nécessaire d'établir deux courbes d'étalonnage à deux longueurs d'onde différentes, l'une d'elles servant de vérification. De plus l'emploi d'un étalon interne est à recommander et bien entendu on doit effectuer aussi l'analyse sur un blanc. On ne serait être trop prudent lorsqu'il s'agit de dosages aussi délicats que ceux-ci.

d) *La fluorimétrie* est plus sensible, de façon générale, que la spectrophotométrie, mais d'emploi plus limité. Méthode récente, en pleine évolution, un grand nombre de réactifs ont déjà été proposés qui permettent de doser les éléments et les substances organiques, dosages qui

présentent une bonne sélectivité et une grande sensibilité.

La morine forme avec le beryllium un complexe fluorescent qui permet de détecter 0,001 µg/ml de ce métal. Avec ce même réactif on dose l'aluminium et le zirconium. DUGGAN et coll.¹² dans un travail intitulé: Etude spectrophotofluorimétrique des composés d'intérêt biologique, donnent une liste de 55 substances dont la sensibilité va de 0,1 µg/ml pour l'adénine à 0,0002 µg/ml pour la riboflavine. Celle de la vitamine B₁₂ est de 0,002 µg/ml.

e) *La potentiométrie* n'a pas été beaucoup utilisée pour le dosage de traces inférieures à 1 µg, pourtant SADEK et REILLEY¹³ ont mis au point une micro-titration dont le point final est décelé au moyen d'une nouvelle électrode indicatrice extrêmement ingénieuse basée sur les équilibres des ions mercure et des ions du métal à doser avec l'EDTA. Cette électrode indicatrice de pM (M = métal) permet de doser p. ex. 0,005 µg/ml de cuivre dans un volume de 0,1 ml. C'est une belle performance.

f) *La polarographie* a un avantage sur la plupart des méthodes décrites, elle donne une représentation graphique exacte de la réaction de dosage. On obtient en effet une courbe potentiel/courant caractéristique, par sa forme et sa position, de la substance qu'on détermine. La plus petite impureté gênante se manifestera par une modification du polarogramme à moins, hypothèse peu probable que les potentiels E_{1/2} soient identiques. La sensibilité est limitée par le courant de charge de la goutte de mercure qui provoque une inclinaison des paliers et rend de se fait la mesure des hauteurs des sauts fort difficile. De plus on a souvent un courant résiduel dont la valeur dépasse celui du courant de diffusion pour des concentrations inférieures aux fractions de µg par ml.

On parvient en général à doser avec des erreurs inférieures à 10%, 1 µg/ml de métal (Cu, Cd, Zn, Co). Les recherches systématiques que nous avons faites avec le polarographe oscillographique, environ 10 fois plus sensible, nous a permis de déceler 0,01 µg/ml de cobalt, élément qui ne se prête pas spécialement bien à ce genre de dosage et celui-ci est encore possible sur un volume d'échantillon de 0,1 ml.

La mise au point des dosages est relativement aisée, l'analyse rapide et sûre, souvent sélective puisqu'on peut jouer sur le pH, la nature des complexes, et les produits de solubilité pour déplacer les E_{1/2} des sauts gênants.

g) *L'ampèrométrie* est une méthode de dosage par titration. Elle est plus limitée que la polarographie puisqu'elle exige dans chaque cas un réactif approprié, mais elle est plus précise. L'appareillage nécessaire est simple. L'emploi d'une électrode de platine en lieu et place de l'électrode à goutte permet d'augmenter la sensibilité, car on évite ainsi le courant de charge. Par contre on diminue la surtension de l'hydrogène ce qui a pour effet de limiter les possibilités de la méthode.

La littérature indique qu'on peut doser 0,2 µg/ml de Cadmium avec une erreur inférieure à 1%. Bien des perfectionnements ont été apportés à ce processus. FURMAN, REILLEY et

¹² Anal. Abstracts 2 (1955) 2660, No 10.

¹³ Arch. Biochem. Biophysics 68 (1957) 1.

COOKE¹⁴ proposent un indicateur coulométrique pour déterminer avec précision la fin de la réaction, d'autres auteurs utilisent des électrodes vibrantes.

h) Les méthodes d'analyses radiochimiques présentent sur toutes les autres méthodes un avantage; c'est l'extrême sensibilité particulièrement pour certains éléments. Si on dispose p. ex. d'une pile susceptible de donner un flux de neutrons de 10^{12} neutrons/cm²/sec, on pourra déceler 10^{-12} g (1 picogramme) d'europium et de dysprosium, 10^{-11} g d'iridium et de lutécium, 10^{-10} g d'antimoine, de As, Br, Cu, Ca, La, Pd, Sc...

Les manipulations sont faciles et les dosages rapides, si on ne tient compte de la durée d'activation qui peut être très longue et dépend de la période de l'isotope radioactif. Les résultats sont peu précis, souvent inférieurs à 10%. Au lieu de l'activation on peut avoir recours à d'autres processus de

¹⁴ *Microchem. J.* 1 (1957) 183.

dosages p. ex. à la radio-titration. On précipite d'élément à doser auquel on a ajouté un peu de l'isotope radioactif, par un réactif approprié, puis on mesure au cours de la titration l'activité de la solution surnageante. C'est ainsi que DUNCAN et THOMAS¹⁵ déterminent la concentration de certains métaux de transitions avec une sensibilité de 10^{-7} à 10^{-5} g.

ALIMARIN et coll.¹⁶ analysent par un procédé identique le béryllium, le zirconium et le thallium.

Il ne nous est pas possible de passer en revue les méthodes radiochimiques d'analyse, elles ont été présentées dans diverses revues^{17,18}.

Tel est, rapidement esquissé, le problème du dosage de traces aussi important de nos jours dans le domaine de la métallurgie, de l'industrie atomique que dans ceux de la biologie et de la médecine.

¹⁵ *Anal. Chem.* 23 (1951) 1665.

¹⁶ *J. Inorg. Chem.* 4 (1957) 376.

¹⁷ *Inter. J. Appl. Rad. Isotopes* 2 (1957) 117.

¹⁸ M. J. CABELL et A. A. SMALES, *Research* 9 (1956) 214. E. LÜSCHER, *Chem. Rdsch.* 18 (1957). D. MONNIER, *Ind. Atomique* 9/10 (1957) 59.

Einige Betrachtungen zur Chemie und Biochemie des Berylliums*

Von JACK SCHUBERT, Lemont (USA)

I. Einleitung

In den letzten zwanzig Jahren wurde, seiner Beziehungen zu Kernprozessen wegen, das eigentlich wenig bekannte und wenig verwendete Element Beryllium Gegenstand ausgedehnter und intensiver Untersuchungen. Wie im folgenden gezeigt wird, gründet sich das Interesse am Beryllium auf eine Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften. Einen Beweis für das weite Interesse am Beryllium in der modernen Wissenschaft lieferte schon die große Zahl der Publikationen über dieses Element, die so verschiedenartige Gebiete behandeln wie zum Beispiel: kosmologische Theorien, Isotopendaten, meteorologische Mechanismen, Raketenbau, Neutronenreflektoren und Moderatoren für Kernreaktoren, Enzymhemmungen und Toxikologie.

Es ist der Zweck dieser Publikation, einige Gesichtspunkte der neueren Entwicklungen der Chemie und Biochemie des Berylliums zu beleuchten. Es existieren einige neuere Bibliographien über spezielle Eigenschaften des Berylliums, die hier nicht erwähnt werden. Sie umfassen Arbeiten über Metallurgie, Bergbau und industrielle Anwendungen¹⁻⁵, Lexikonaufsätze⁶⁻⁸ und ein

* Nach einem Vortrag, gehalten am 7. Dezember 1956 am Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern (Schweiz). Ein Teil dieser Arbeit entstand, als der Autor, «Senior Fellow of the National Science Foundation (USA)», als Gast im Theodor-Kocher-Institut weilte. Die Arbeit wurde mit der Unterstützung der «U.S. Atomic Energy Commission» im Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois (USA), beendet. Der Autor dankt Herrn WILLIAM WESTFALL für die Zusammenstellung der Literatur und Herrn Dr. R. HENZI für die deutsche Übersetzung.

¹ D. W. WHITE jr. und J. E. BURKE (Editors), *The Metal Beryllium*, The American Society for Metals, Cleveland (Ohio) 1955.

² *Materials Survey - Beryllium*, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines (September 1953). For sale by the Supt. of

Buch über die Toxikologie des Berylliums⁹. SIDGWICK¹⁰ schrieb eine sehr gute Zusammenfassung über die Chemie des Berylliums. Viele Artikel über Beryllium erscheinen in den Berichten der Verhandlungen der zweiten internationalen Konferenz über die friedliche Verwendung der Atomenergie, Genf, 1958. Auf einige davon wird im folgenden Bezug genommen.

II. Historisches

Die Entdeckung des Berylliums verdankt man der großen Ähnlichkeit der beiden Mineralien Beryll und Smaragd¹¹. Der römische Naturforscher PLINIUS der Ältere ist wahrscheinlich der erste, der diese Ähnlich-

Documents, U.S. Government Printing Office, Washington 25, D. C. - Price \$ 1.50.

³ G. A. MEYERSON, Technology of Manufacturing Items of Pure Beryllium and Beryllium Oxide for Use in Nuclear Reactors, *Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 8, Genf 1955, S. 587.

⁴ A. R. KAUFMANN und R. F. KJELLGREN, Status of Beryllium Technology in the U. S. A., *Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Vol. 8, Genf 1955, S. 590.

⁵ M. C. UDY, H. L. SHAW und F. W. BOULGER, *Nucleonics* 11 (1953) 52.

⁶ G. JÄGER, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, herausgegeben von W. FOERST, Band 4, München-Berlin 1953, S. 319.

⁷ B. R. F. KJELLGREN, *Encyclopedia Chemical Technology*, herausgegeben von R. E. KIRK und D. F. OTHMER, Interscience Publishers, New York 1948, S. 490.

⁸ P. SILBER, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Band 4, Masson, Paris 1958, S. 7.

⁹ A. J. VORWARD (Herausgeber), *Pneumoconiosis*, Hoeber, New York 1950.

¹⁰ N. V. SIDGWICK, *Chemical Elements and Their Compounds*, Vol. I, Clarendon Press, Oxford 1950.

¹¹ M. E. WEEKS, *Discovery of the Elements*, 6. Auflage, Journal of Chemical Education, Easton (Pa.) 1956.

keit entdeckte. Wie dem auch sei, bat Ende des 18. Jahrhunderts der bekannte französische Mineraloge Abbé R.-J. HAÛY den französischen Chemiker N.-L. VAUQUELIN um eine chemische Analyse der beiden Mineralien, welche ähnliche Kristallstruktur, Härte und spezifisches Gewicht haben. Bereits früher hatte VAUQUELIN, auf Grund einer chemischen Analyse behauptet, im Smaragd sei Aluminium das Hauptmetall, welches dem Beryllium auf Grund seiner chemischen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Immerhin entdeckte er bei Wiederholung der Analyse das neue Element, dessen Oxyd er «Glycina» nannte, weil seine Salze süß schmecken. Da andere Elemente auch süßlich schmeckende Salze bilden, gab der Chemiker KLAPROTH dem Element wieder den Namen Beryllium. Beide Mineralien, Beryll und Smaragd, sind als Beryllium-Aluminium-Silikate bekannt und weisen im Idealfall die Zusammensetzung $(\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_3]_6)$ auf, mit einem Berylliumoxydgehalt bis zu 14%.

Unabhängig voneinander stellten im August 1828 F. WÖHLER und A. A. B. BUSSY durch Einwirkung von Kalium auf Berylliumoxyd die ersten Proben metallischen Berylliums her. Anno 1898 präparierte der französische Chemiker LEBEAU über einen elektrolytischen Prozeß Beryllium mit einem Reinheitsgrad von 99,5 bis 99,8%. In den nächsten zwanzig Jahren entwickelten ALFRED STOCK und HANS GOLDSCHMIDT in Deutschland und HUGH S. COOPER in den Vereinigten Staaten einen kommerziellen Produktionsprozeß. Die sehr wichtige Eigenschaft des Berylliums, Kupfer zu härten, wurde 1926 von M. G. GORDON, einem amerikanischen Metallurgen, entdeckt.

Auf dem Gebiete der Atomenergie wurde das Beryllium von Anfang an Mittelpunkt eines regen Interesses, denn bei der Bestrahlung mit α -Teilchen aus Radium zerfällt der Kern in eine große Anzahl von Neutronen. In den dreißiger Jahren führte eben diese Reaktion zu der Entdeckung des Neutrons. Eine Radium-Beryllium-Quelle lieferte die Neutronen für die Untersuchungen von FERMI, welche ihn 1942 zur Konstruktion des ersten Kernreaktors führten.

Die Möglichkeit, Beryllium als Moderator in Kernreaktoren zu verwenden, wurde 1940 erstmals von C. V. WILSON an der Universität von Chicago ins Auge gefaßt. Die hohe Temperatur- und Korrosionsstabilität sind sehr wertvoll für die Konstruktion von Kernreaktoren. Immerhin stellt die Sprödigkeit des Metalles und seiner Oxyde noch ungelöste Probleme.

Von 1933 bis 1942 wurde man auf gesundheitsschädliche Eigenschaften des Berylliums aufmerksam. In dieser Zeit wurde aus Deutschland, Italien und der Sowjetunion eine neue, rätselhafte Berufskrankheit gemeldet. Es wurde beobachtet, daß Arbeiter, die mit der Extraktion von Beryllium aus Beryll beschäftigt waren, ernsthaft erkrankten. 10 bis 20% der erkrankten Leute starben. Viele der Arbeiter inhalierten Beryllium in Form eines stark ätzenden Salzes, z. B. des Fluorides. Die akute

Form der Berylliumvergiftung weist Symptome auf, die denen einer Gasvergiftung mit Chlor ähnlich sind: Erkältung, Fieber, schmerzhafter Husten und Flüssigkeitsansammlungen in der Lunge.

Im Jahre 1946 wurde eine verzögerte Form der Berylliumvergiftung aus den Berichten von HARDY und TABERSHAW in den Vereinigten Staaten bekannt¹². In diesem Falle waren die Arbeiter einer unlöslichen Verbindung des Berylliums ausgesetzt worden, und die Krankheit kam sechs Monate bis drei Jahre später zum Ausbruch. Heute sind Fälle bekannt, bei denen die Berylliumvergiftung – Berylliosis genannt – erst fünfzehn und mehr Jahre nach dem Kontakt auftrat. Ein Charakteristikum der Berylliosis ist das Auftreten von Granulomen in der Lunge.

III. Geochemische und radiochemische Betrachtungen

Als leichtes Element kommt das Beryllium erstaunlich selten vor. Es macht etwa 0,005% der Erdkruste aus¹³. Nach den heutigen Kenntnissen ist das Vorkommen von Beryllium und seiner Nachbarn Lithium und Bor etwa 10^5 mal kleiner als das des nächstschwereren Elementes (vgl. Tabelle 1). Nach SUESS und UREY¹⁴ ist das geringe Vorkommen dieser Elemente eine Folge ihrer Unstabilität bei hohen Sterntemperaturen und ihrer möglichen thermonuklearen Reaktion mit Protonen.

In kalten zwischenstellaren Räumen sind sowohl die Berylliumkerne wie die von Lithium und Bor, relativ zu anderen Elementen, in höheren Konzentrationen vorhanden¹³. Die Spärlichkeit von Beryllium auf der Erde zeigt, daß die Materie der Erde und der Meteorite vor der Bildung des Planeten ein Stadium stellarer Temperaturen durchging.

Tab. 1. Atomare Häufigkeit des Be im Vergleich zu der seiner Nachbarn¹⁴ (Silicium = $1 \cdot 10^6$)

| | |
|---------------------------|----------------------|
| ¹ H | $4,00 \cdot 10^{10}$ |
| ² He | $3,08 \cdot 10^9$ |
| ³ Li | 100 |
| ⁴ Be | 20 |
| ⁵ B | 24 |
| ⁶ C | $3,5 \cdot 10^6$ |
| ⁷ N | $6,6 \cdot 10^6$ |
| ⁸ O | $2,15 \cdot 10^7$ |

Analytische Daten über Berylliumkonzentrationen in geochemischen Systemen müssen sehr kritisch betrachtet werden, da viele der erhältlichen Angaben unzuverlässig sind. Öfters wurden Gesteinsproben gleichen Berylliumgehaltes von verschiedenen Laboratorien untersucht und verschiedene Gehalte gefunden. Es geht soweit, daß das gleiche Laboratorium nicht imstande ist, für die gleiche Probe übereinstimmende Resultate zu

¹² H. L. HARDY und I. R. TABERSHAW, *J. Ind. Hyg. Toxicol.* 8 (1946) 197.

¹³ V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochemistry*, Oxford University Press, New York 1956.

¹⁴ H. E. SUESS und H. C. UREY, *Rev. Mod. Physics* 28 (1956) 53.

erhalten. Immerhin verbessert sich die Lage auf diesem Sektor zusehends.

Beryllium ist das einzige Element des periodischen Systems, das eine gerade Atomnummer mit einem einzigen, stabilen Isotop aufweist. Es können aber einige radioaktive Isotope dargestellt werden. Zwei radioaktive Isotope des Berylliums, ^7Be und ^{10}Be werden in der oberen Atmosphäre als Folge der intensiven kosmischen Strahlung und der resultierenden Zersplitterung von Stickstoff und Sauerstoff gebildet. Ein neues Berylliumisotop ^{11}Be scheint bei der Bombardierung von Bor mit Neutronen $^{11}\text{B}(n,p)^{11}\text{Be}$ entstanden zu sein. Das neue Isotop hat eine Halbwertszeit von 14,1 Sekunden und scheint über energiereiche β -Emission ($> 5 \text{ MeV}$) zu zerfallen.

Als erste wiesen 1955 ARNOLD und AL-SALIH¹⁵ die Existenz und die Menge des 53tägigen ^7Be -Isotopes in Regenwasser und Schnee nach. Zwei tief endoergische Wege der ^7Be -Produktion sind¹⁶:



Es sind andere Reaktionen denkbar, welche $^{14}\text{N}(n,x)^7\text{Be}$, $^{12}\text{C}(n,x)^7\text{Be}$ einschließen, und andere, welche Sauerstoff enthalten.

Es wird vermutet¹⁵, daß in der Atmosphäre gebildetes Beryllium in nichtflüchtige Oxyde oder Hydroxyde umgesetzt wird. Die nichtflüchtigen Teilchen diffundieren in die Atmosphäre hinein, bis sie mit einer Staupartikel kollidieren. Schließlich werden diese Staupartikel vom Regen mitgerissen. ^7Be und/oder das ^{10}Be -Isotop mit einer Halbwertszeit von $2,5 \cdot 10^6$ Jahren wurden in Regen, in Staupteilchen, in Bodenluft, in Schnee und in Meeressedimenten gefunden^{15,18-21}. Die Anzahl der ^7Be -Atome, welche im Regen- oder Schneewasser gefunden wurde, liegt im Bereiche¹⁹ von 1 bis $16 \cdot 10^6$ Atome je Liter. Man schätzt¹⁷ die Produktion des ^7Be in der Stratosphäre auf 5,0 Atome/cm²/min, in der Troposphäre auf 1,3 Atome/cm²/min (unter Annahme des Beginns der Stratosphäre bei 10670 m über Meer). Das Entstehungsmaß für das ^{10}Be fällt in die gleiche Größenordnung^{20,21}.

ARNOLD²² unterstreicht die große Kluft, welche bei Altersbestimmungen zwischen dem ^{14}C und den langlebigen Nukliden besteht – $5 \cdot 10^4$ a bis mindestens 10^7 a. Diese Zeitlücke umfaßt die ganze Evolution des Menschengeschlechtes und die Eiszeit des Pleistozäns. Da ^{10}Be eine Halbwertszeit von $2,5 \cdot 10^6$ a hat, werden die Möglichkeiten untersucht, es als datierendes Isotop zu verwenden. ^{10}Be ist ein verbotener β -Strahler mit einer

Energie von 560 KeV und sendet keine γ -Strahlen aus. Für Datierungsversuche ist das Verhältnis von ^{10}Be zum stabilen ^9Be erforderlich. Deshalb ist die Entwicklung zuverlässiger analytischer Methoden für das stabile Be sehr wichtig.

Neuere Untersuchungen²² haben gezeigt, daß die Aufenthaltszeit von Be im Ozean kurz ist; das Be wird in einer grob geschätzten Zeit von 100 bis 300 Jahren von den ozeanischen Sedimenten gebunden. Unglücklicherweise ist das eine zu kurze Zeit im Vergleich zu der Durchmischungszeit der Ozeane, so daß das Verhältnis $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ vor der Entfernung des Be nicht konstant werden konnte. Diese Beobachtung erschwert die Datierungsberechnungen und macht sie unsicher.

Tab. 2. Einige auf Be basierende Neutronenquellen

| Elemente | Hauptsächliche Kernreaktion |
|--------------------------------------|---|
| <i>α-induziert</i> | |
| Ra + Be (Mischung) | $^9\text{Be}(\alpha,n)^{12}\text{C}$ |
| Rn + Be (Mischung) | |
| Po + Be (Mischung) | |
| PuBe ₁₃ (Verbindung) | |
| <i>γ-induziert</i> | |
| Ra (getrennt) | } + Be $^9\text{Be}(\gamma,n)^8\text{Be}$ ↓ $< 10^{-14}$ sec 2 α |
| ^{24}Na | |
| ^{88}Y | |
| ^{124}Sb | |
| ^{140}La | |
| MsTh | |
| <i>Durch Beschleuniger induziert</i> | |
| ^7Li | $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ |
| ^9Be | $^9\text{Be}(d,n)^{10}\text{B}$ |
| ^9Be | $^9\text{Be}(d,n)^{10}\text{Be}$ |

Tabelle 2 zeigt, daß bei vielen Kernreaktionen, an denen Be beteiligt ist, Neutronen erzeugt werden. Die Radium-Beryllium-Quelle wird hierzu oft verwendet und liefert 460 Neutronen je 10^6 Zerfälle. Mit hochenergetischen Deutronen hat die Reaktion $^9\text{Be}(d,n)^{10}\text{Be}$ einen positiven Q -Wert von 3,79 MeV und liefert eine ansehnliche Menge Neutronen verschiedener Energien. Die Neutronenausbeute steigt auf 10^8 Neutronen/ $\mu\text{a}/\text{sec}$ bei 14 MeV Deutronen an²³.

Da das α -emittierende Isotop die Energien seiner α -Partikel selbst zum Teil verbraucht, ist es schwierig, aus Be befriedigende Neutronenquellen herzustellen¹ (S. 358).

Im Gemisch mit Radon verwendet man etwa 0,1 g Be-Pulver, mit Radium etwa 3 bis 10 g Be je g Radium. Bei der mechanischen Mischung der Pulver verlieren diese teilweise ihre Wirkung und erzeugen veränderliche Neutronenausbeuten wegen der Entmischung der Pulver usw. Neuerdings wurde dank der Auffindung einer Verbindung des langlebigen α -Strahlers ^{239}Pu mit Be die beinahe ideale Lösung dieses Problems gefunden. Die Verbindung PuBe₁₃ erzeugt eine konstante Neutronenausbeute, wie dies aus der langen Halbwertszeit des

²³ G. FRIEDLANDER und J.W. KENNEDY, *Nuclear and Radiochemistry*, John Wiley, New York 1955.

¹⁵ J. R. ARNOLD und H. A. AL-SALIH, *Science* 121 (1955) 451.
¹⁶ M. J. NURIMA und R. W. FINK, *Physic. Rev. (Letters)* 1 (1958) 23.
¹⁷ P. A. BENIOFF, *Physic. Rev.* 104 (1956) 1122.
¹⁸ A. J. CRUIKSHANK, G. COWPER und W. E. BRUMMITT, *Can. J. Chem.* 34 (1956) 214.
¹⁹ R. NILSSON, K. SIEGBAHN, A. BERGGREN und B. INGELMAN, *Ark. Fysik* 11 (1957) 445.
²⁰ J. R. ARNOLD, *Science* 124 (1956) 584.
²¹ B. PETERS, *Z. Physik* 148 (1957) 93.
²² J. R. MERRILL, M. HONDA und J. R. ARNOLD, Beryllium Geochemistry and Beryllium-10 Age Determination, *Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Paper Number 412, Genf 1958.

^{239}Pu (24 · 360 a) abzuleiten ist. Man erhält eine Neutronenausbeute von etwa $7 \cdot 10^4$ Neutronen/sec/g der Verbindung.

Tab. 3. Eigenschaften des Be und anderer leichter Elemente als Moderatoren bei Erzeugung von 1-MeV-Neutronen²⁶

| Element | H | D | He | Be | C | O |
|--------------------------------------|------|---------|----|-------|--------|--------|
| Massenzahl | 1 | 2 | 4 | 9 | 12 | 16 |
| Zusammenstöße zur Wärmeezeugung | 18 | 25 | 42 | 90 | 114 | 150 |
| Einfangsquerschnitt (barn) | 0,33 | 0,00046 | ~0 | 0,009 | 0,0045 | 0,0002 |

Wie Tabelle 3 zeigt, ist Be ein sehr guter Neutronenmoderator. Ähnlich dem Be ist Be-Oxyd sowohl interessant als Reflexionsmaterial für Kernreaktoren als auch als Legierungselement und als Betriebsstoffbehälter. Der BRE-Reaktor in der Sowjetunion²⁵ enthält einen Moderator und einen Reflektor aus metallischem Be. Das ansteigende Bedürfnis nach Be für Kernoperationen ist aus der Tatsache ersichtlich, daß die «Atomic Energy Commission (USA)» $4,54 \cdot 10^5$ kg für Kernzwecke bestellt hat, die in einem Fünfjahresplan hergestellt werden sollen.

Be hat manche Eigenschaften, welche für den Flugzeug- sowie für den Raketenbau erwünscht sind. Das Metall hat eine höhere Härte und Hitzestabilität als die andern Leichtmetalle, Eigenschaften, welche für den Bau von Flugkörpern, Raketenkörpern und konischen Raketenspitzen erwünscht sind²⁷. Das Oxyd hat eine höhere thermische Leitfähigkeit als jede bekannte keramische Masse. Es hat die besten Eigenschaften eines Raketentreibstoffes, kann aber seiner Seltenheit und Giftigkeit wegen nicht verwendet werden. Bei mehrstufigen Raketen könnte durch Verwendung von Be zum Bau der letzten Stufe eine Gewichtsverminderung erzielt werden, welche in der ersten Stufe Treibstoff- und Gewichtsgewinn bedeuten würde.

Eine interessante chemische Reaktion entsteht bei der Wechselwirkung mit ^{14}C , der aus Stickstoff während der Neutronenbestrahlung von Be_3N_2 -Pulver gebildet wird²⁸ (Be-Gehalt = 63 %). Beim Lösen des bestrahlten Be_3N_2 in Natronlauge entwickelt sich aus etwa 63 % des vorhandenen ^{14}C Methan $^{14}\text{CH}_4$. Man setzt dabei voraus, daß das Methan aus dem Be-Carbid Be_2^{14}C entsteht, da bei der Hydrolyse von Carbiden, die C-Atome als Ionen enthalten, hauptsächlich reines Methan entsteht²⁹.

²⁴ R. E. TATE und A. S. COFFINBERRY, Plutonium-Beryllium Neutron Sources, Their Fabrication and Neutron Yield, *Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Paper Number A/CONF. 15/p/700, Genf 1958.

²⁵ A. K. KRASIN und B. G. DUBOVSKY, *Atomnaya Energiya* 1 (1956) 147; English Translation in *J. Nuclear Energy* 4 (1957) 520.

²⁶ S. GLASSTONE, *Sourcebook on Atomic Energy*, D. Van Nostrand, Princeton (N. J.) 1958.

²⁷ Report of the Panel on Beryllium of the Materials Advisory Board, Report No. MAB-129-M, National Research Council (USA), Washington 25 (D. C.), June 25, 1958.

²⁸ A. C. WAHL (Herausgeber), *Radioactivity Applied to Chemistry*, John Wiley, New York 1951.

²⁹ E. G. ROCHOW, D. T. HURD und R. N. LEWIS, *The Chemistry of Organometallic Compounds*, John Wiley, New York 1957.

IV. Chemisches und analytisches Verhalten

Einige chemische und physikalische Eigenschaften des Berylliums und seiner Salze sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Einer der auffallendsten Unterschiede zwischen Be und den anderen Elementen der zweiten Hauptgruppe des periodischen Systems liegt in dem sehr kleinen Ionenradius r , welcher kleiner ist als die Hälfte des Radius des nächstfolgenden Elementes Magnesium. Deshalb besitzt Be^{++} ein außergewöhnliches Deformationsvermögen, wie der Wert von e/r^2 (e = Ladung) = 17 im Vergleich mit 3,3 für Mg^{++} , 1,8 für Ca^{++} und 9,2 für Aluminium zeigt. Seinem chemischen Verhalten nach ist das Be dem Al sehr ähnlich.

Tab. 4. Einige Eigenschaften von Beryllium-Atomen und -Ionen

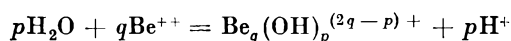
| | |
|--|------------|
| Atomnummer | 4 |
| Vorkommen des stabilen Isotopes ^9Be in % 100 | |
| Atomgewicht (chemisches) | 9,013 |
| Ionenradius $^{++}$ (Å) | 0,34 |
| Ionisationsenergie, eV ($\text{Be}^0 \rightarrow \text{Be}^{++}$) | 27,4 |
| Kationenfeld $\frac{e}{r^2} = \frac{\text{Ladung}}{(\text{Radius})^2}$ | 17 |
| <i>Berylliummetall</i> | |
| Atomvolumen, 25° (cm ³ /Mol) | 4,96 |
| Spezifisches Gewicht (gm/cm ³) | 1,85 |
| Schmelzpunkt (ein Phasenwechsel tritt bei 1270°C ein) | 1,285°C |
| Siedepunkt | 2,970°C |
| <i>Berylliumoxyd</i> | |
| Spezifisches Gewicht (Einzelkristall) | 3,025 |
| Schmelzpunkt | 2,570°C |
| Thermischer Neutronen-Absorptionsquerschnitt | 0,010 barn |

Be hat eine ausgeprägte Neigung, Verbindungen kovalenter Bindung in Viererkoordination einzugehen. SIDGWICK¹⁰ unterstrich, daß die Be-Salze so gleichmäßig mit 4 Molekeln Wasser kristallisieren, daß irgendwelche Verbindung, die nicht so kristallisiert, als Komplexion aufgefaßt werden muß, das durch Verdrängung von koordiniertem Wasser entstand, oder als reine kovalente Verbindung, wie z. B. Acetylacetonat.

In Lösung reagieren Be-Salze sauer. BERZELIUS beobachtete 1815, daß eine Lösung von Be-Sulfat das Mehrfache an Be-Oxyd oder Hydroxyd auflöste. Dieses Verhalten weist auf die Existenz von Hydroxy- oder Oxokomplexen des Berylliums hin³⁰. Die Hydrolyse des Be^{2+} erfolgt leicht. Übersteigt die mittlere Anzahl der OH-Bindungen je Be^{2+} (= Z) die Einheit, so beginnt der Niederschlag auszufallen. Mit Hilfe elektrometrischer Titrations haben KAKIHANA und SILLÉN³⁰ die Hydrolyse des Be^{2+} sorgfältig untersucht. Es wurde gezeigt, daß mindestens ein mehrkerniger Hydroxokomplex gebildet wird. Diese mehrkernigen Arten mögen in

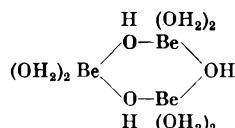
³⁰ H. KAKIHANA und L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 985.

der allgemeinen Form $\text{Be}_q(\text{OH})_p^{(2q-p)+}$ formuliert werden, wobei p und q positive ganze Zahlen sind:

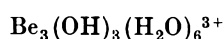


Das Hauptprodukt der Hydrolyse ist $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{+++}$, aber bei tiefen Konzentrationswerten von Be und einem Z sind $\text{Be}_2(\text{OH})_3^+$ und $\text{Be}(\text{OH})_2$ vorhanden. Es wurde kein Beweis für die Existenz der Komplexe $(\text{BeOH})_2^{+2}$ und $(\text{BeOH})_4^{+4}$ gefunden.

Der mehrkernige Komplex $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ bildet wahrscheinlich einen sechsgliedrigen Ring, in welchem drei Tetraeder sich über drei OH-Ecken verketten:



Wären die Tetraeder mit Wasser gefüllt, so würde die Formel, wie das Diagramm es zeigt, lauten:



Man betrachtet die Struktur des $\text{BeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ als Aufbau von $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ und SO_4^{2-} -Tetraedern. Die tetraedrische Natur des Be und sein kleiner Ionenradius von $0,34 \text{ \AA}$ sind im Zusammenhang mit der Anwesenheit von Be in vielen Mineralien interessant. Zum Beispiel bildet Silicium SiO_4 -Tetraeder. Dies mit der Tatsache verbunden, daß der Radius von $\text{Si}^{+4} = 0,37 \text{ \AA}$ sehr nahe dem des Be^{++} steht, erlaubt es, das Be^{++} in Mineralien durch das Si^{+4} zu ersetzen³¹. Gesteine enthalten gewöhnlich zu wenig Be , um die Bildung unabhängiger Be -Mineralien zu erlauben, so daß es in die Struktur anderer Mineralien eingebaut wird.

Das Be -Ion kann zweiwertiges Zink in Viererkoordination ersetzen, wie z. B. in $\text{Be}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$, und auch Aluminium in Viererkoordination, was wahrscheinlich am meisten Bedeutung hat. Da Be zweiwertig, Al dreiwertig und Si vierwertig sind, bedeutet der Eintritt von Be in Aluminosilikate, als Ersatz für Al oder Si , wie GOLDSCHMIDT¹³ hervorhebt, eine Schwächung der Bindungen. Es besteht deshalb wohl keine besondere Tendenz zu seiner Aufnahme. Das Be begleitet das Al und wird deshalb in Tonerden, Bauxiten, Tiefseesédimenten usw. angereichert angetroffen.

Be kann sowohl polymere Verbindungen als auch eine Klasse kovalenter Verbindungen bilden, welche eine erstaunliche thermische Stabilität aufweisen, kann man doch gewisse davon bei Temperaturen über 300°C bei atmosphärischem Druck unzersetzt destillieren.

Beispiele solcher Verbindungen¹⁰ umfassen die basischen Be -Carboxylate, $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCO}_2)_6$ und neutrale Chelatverbindungen des Be , wie z. B. das wohlbekannte Be -Acetylacetonat, welches 1894 entdeckt wurde. Das Chelat ist flüchtig, schmilzt bei 108°C und siedet unzersetzt bei 270°C ; es ist in Wasser unlöslich, wird aber beim Sieden hydrolysiert; dazu ist es in organischen Lösungsmitteln ziemlich löslich.

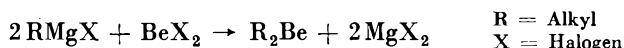
Polymere wurden aus verschiedenen Kombinationen der basischen Be -Acetate, Propionate und Benzoate hergestellt³². Es wurden unlösliche und offenbar vernetzte

³¹ K. RANKAMA und TH. G. SAHAMA, *Geochemistry*, The University of Chicago Press, Chicago 1950.

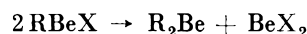
³² C. S. MARVEL und M. M. MARTIN, *J. Amer. Soc.* 80 (1958) 619.

Polymere hergestellt, einige davon über eine mit Benzoylperoxyd eingeleitete Radikalpolymerisation der acrylatenthaltenden basischen Be -Carboxylate³².

Be -Alkyle werden leicht mittels Grignard-Reaktion oder über die Reaktion von organo-Lithiumverbindungen mit Be -Chlorid hergestellt:



Eine andere Präparationsmöglichkeit beruht auf der Disproportionierung von Alkylberylliumhalogeniden beim Erhitzen:



Röntgenographische Untersuchungen haben z. B. gezeigt, daß im festen Dimethylberyllium eine polymere Kette besteht, in welcher jedes Be -Atom tetraedrisch an 4 C-Atome und jedes C-Atom an 2 Be -Atome gebunden ist²⁹. Die Struktur weist gleich wie bei den Aluminiumarylen einen Elektronenüberschuß auf:



Jede gestrichelte Linie entspricht einer halben Bindung, da nur die Hälfte der nötigen Elektronenpaare vorhanden ist, um jede Bindung, die gezeichnet ist, zu gewährleisten.

Der Dimethylberylliumdampf besteht, wie es Molekulargewichtsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen gezeigt haben, aus einem Gemisch von Mono-, Di- und Trimerem. Komplexe des Dimethylberylliums neigen eher zu Polymerisation, wie z. B. die Ätherate und Amine: $(\text{Re}_2\text{Be} \cdot \text{Re}_2\text{O})_2$ und $(\text{A}_2\text{Be} \cdot \text{Re}_3\text{N})_2$.

Komplexe Be -Ionen werden in Wasser leicht hydrolysiert. Während Be viele Komplexe bildet, zersetzen sich in wässriger Lösung alle diejenigen, welche N und S enthalten. Die stabilsten komplexen Ionen in wässrigen Lösungen bei hohem pH sind die, welche mit phenolischen OH-Gruppen Chelate bilden, wie Salicylate und deren Derivate.

Eine wichtige Beobachtung, welche zahlreiche analytische Anwendungen nach sich zog, ist die geringe Reaktionsfähigkeit von Be mit den chelatbildenden Polyaminosäuren, wie z. B. Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA).

Z. B. binden 500 g des Tetranatriumsalzes von EDTA bei pH 5 bis 5,5 ein ganzes Mol Mg oder Ca , aber nur 0,002 Mole Be^{++} (S. 650). Im weiteren ist auch die Tatsache wichtig, daß der störende Einfluß des Aluminiums bei der Analyse von Be weitgehend beseitigt werden kann, da ersteres bei Bedingungen, unter welchen Be nicht reagiert, ziemlich stark gebunden wird³³. Bei pH 3,5 bildet Al z. B. einen anionischen Komplex mit EDTA, Be aber nicht, so daß Be von einem Kationenaustauscher zurückgehalten wird und Al durchfließt³⁴.

Trägerfreies ^7Be verhält sich von etwa pH 5 an wie ein Radiokolloid. Bei der Herstellung von ^7Be aus Lithium $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$ mittels eines 10-MeV-Protonenstrahles aus

³³ H. V. MEEK und C. V. BANKS, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1512.

³⁴ M. N. NADKARNI, M. S. VARDE und V. T. ATHAUALE, *Anal. Chim. Acta* 16 (1957) 421.

einem Zyklotron wurde diese Eigenschaft benützt, um ^7Be vom Li abzutrennen³⁶.

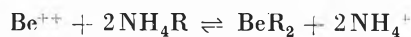
Das bestrahlte Lithium wurde aufgelöst und die Lösung alkalisch gemacht. Filtriert man durch eine Glasfritte, so wird das Be am Glas absorbiert und das Li fließt durch. Trotzdem scheint das Be im Regenwasser als Ion vorzuliegen.

Interessante Tatsachen kamen bei der Untersuchung des Verhaltens von Be^{2+} an Ionenaustauschern zum Vorschein. Die Absorption der Erdalkalikationen an anionischen Harzen wurde als Funktion der Salzsäurekonzentration untersucht³⁷. Mit Ausnahme des Be wird die Absorption der Erdalkalikationen an stark basischen Anionenaustauschern in konzentrierter Salzsäure, gewöhnlich bei starken etwa 6-M-Salzsäurelösungen, erhöht. Man dachte daran, daß das Be möglicherweise kationische Chlorokomplexe mehrkerniger Art bilden könnte³⁷. OHTAKI und YAMASAKI³⁸ fanden bei der Verwendung von Kationenaustauschern, daß in salzsauren Lösungen über 1 N die Absorption des Be erhöht wird, während bei Anionenaustauschern keine stattfand. Sie konnten damit die Vorstellung, daß in konzentrierter Salzsäure das Be kationische Komplexe bildet, bestätigen.

Untersuchungen^{39a} an Ionenaustauschern mit Ammoniumperchloratlösungen, die trägerfreies ^7Be enthielten, zeigten, daß bei pH 4,6 und darunter das Verteilungsverhältnis K_d :

$$K_d = \frac{\% \text{ Be im Austauscher}}{\% \text{ Be in Lösung}} \cdot \frac{\text{Vol. der Lösung}}{\text{Masse des Austauschers}}$$

immer umgekehrt proportional zum Quadrat der Ammoniumkonzentration lag, wie aus der Austauschreaktion erwartet werden konnte (R = anionischer Anteil des Austauscherharzes):



Bei höheren pH-Werten war K_d regellos und in keiner Weise proportional der NH_4 -Konzentration, ein Zeichen, daß eine Polymerisation stattgefunden hatte, wie sie aus den obenerwähnten Untersuchungen an Radio-kolloiden erwartet wurde³⁵.

Bei pH 4 zeigten trägerfreie Lösungen von ^7Be in Citratlösungen anomale K_d -Werte. In diesem pH-Gebiet können nach den obenerwähnten Resultaten weder Polymerisations- noch Hydrolyseerscheinungen verantwortlich sein. Daraus folgt, daß die Bildung mehrkerniger Citratkomplexe mit Be erfolgt war^{39b}.

Die Bildung von Komplexen zwischen Sulfosalicylsäure und Be^{++} wurde benützt, um eine schnelle Ionenaustauschermethode zur quantitativen Trennung von

Be mit oder ohne Träger zu entwickeln⁴⁰. Tabelle 5 zeigt zusammen mit dem postulierten komplexen Ion die Angaben für die Wechselwirkung zwischen Be und Sulfosalicylsäure beim Ionenaustausch.

Tab. 5. Absorption von trägerfreiem ^7Be an Ionenaustauschern bei Gegenwart von Sulfosalicylsäure⁴⁰

| pH | Aufnahme in Ionenaustauscher | | Vermutliches Auftreten des vorhandenen Berylliums |
|---------|------------------------------|---------------------|---|
| | Kationen-austauscher | Anionen-austauscher | |
| < 3 | + | 0 | Be^{++} |
| 3,2-4,5 | 0 | 0 | $\left[\begin{array}{c} \text{COO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}_2\text{S} \text{---} \text{Cyclohexyl} \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Be}^+ \end{array} \right]^0$ |
| > 4,5 | 0 | + | $\left[\begin{array}{c} \text{COO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}_2\text{S} \text{---} \text{Cyclohexyl} \text{---} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Be} \end{array} \right]^{-4}$ |

Je nachdem, ob die Sulfosalicylsäure mit den andern Kationen nicht reagiert, wie z.B. bei den Erdalkalitionen, oder reagiert, wie z.B. Cu^{++} und UO_2^{++} , variiert das pH, bei welchem eine optimale Komplexbildung auftritt. Deshalb ergeben sich viele Möglichkeiten für die Trennung des Be von anderen Elementen mittels Sulfosalicylsäure unter Verwendung von Kationenaustauscher- oder Anionenaustauscherharzen⁴⁰. Abb. 1 illustriert ein Beispiel für die Trennung von trägerfreiem ^7Be von Makromengen Kupfer. Die Abtrennung großer Mengen Calcium erfolgt ähnlich, dazu sehr wirksam. Die Anwendung dieser Technik in geochemischen und radiochemischen Untersuchungen liegt auf der Hand.

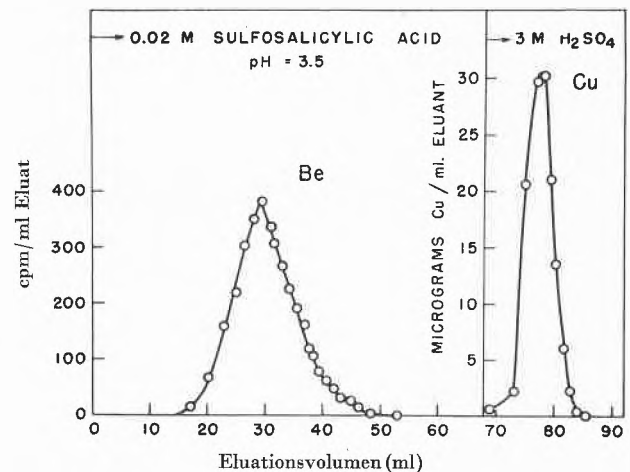


Abb. 1. Trennung von 155 Mikrogrammen Cu von spurenhafte Mengen ^7Be über Ionenaustausch (aus⁴⁰)

Eine andere gute Ionenaustauschermethode zur Abtrennung von Be besteht darin, das Be aus einer Lösung, in welcher alle anderen Elemente durch Zufügen von EDTA bei pH 3,5 als Anionen vorliegen, an einem

⁴⁰ J. SCHUBERT, A. LINDENBAUM und W. WESTFALL, *J. Physic. Chem.* 62 (1958) 390.

³⁵ G. K. SCHWEITZER und J. W. NEHLS, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4354.

³⁶ H. R. HAYMOND, W. M. GARRISON und J. G. HAMILTON, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 1685.

³⁷ R. M. DIAMOND, *J. Amer. Chem. Soc.* 31 (1958) 2978.

³⁸ H. OHTAKI und K. YAMASAKI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 31 (1958) 6.

^{39a} I. FELDMAN und J. R. HAVILL, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2337. ^b I. FELDMAN, T. Y. TORIBARA, J. R. HAVILL und W. F. NEUMAN, *ibid.* 77 (1955) 878.

Kationenaustauscher zu absorbieren. Die Störung, die vom Ti herrührt, wird dadurch eliminiert, daß man letzteres mit Wasserstoffperoxyd in den Peroxydkomplex überführt³⁴.

V. Biochemische und toxikologische Betrachtungen

Eine auffallende biochemische Wirkung des Be liegt in seiner Fähigkeit, das Enzym *Alkalische Phosphatase* in Konzentrationen bis zu 10^{-7} M zu hemmen (vgl. Abb. 2). Diese Enzymhemmung kann dadurch rückgängig gemacht werden, daß man chelatbildende Reagen-

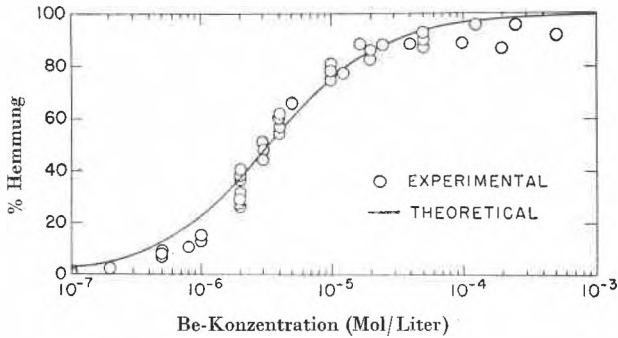


Abb. 2. Hemmung alkalischer Phosphatase aus Rattenplasma als Funktion der Be-Konzentration (aus⁴¹). Die Kurve wurde aus Berechnungen abgeleitet, in denen $K_{BeE} = 3,03 \cdot 10^6$ Liter/Mol⁻¹

zien, wie Salicylsäure und verwandte Stoffe, zugibt (vgl. Abb. 3). Diese Umkehrung der Reaktion kann man als Wettbewerb um das Be-Ion zwischen dem Enzym E und dem chelatbildenden Reagens A ansehen.

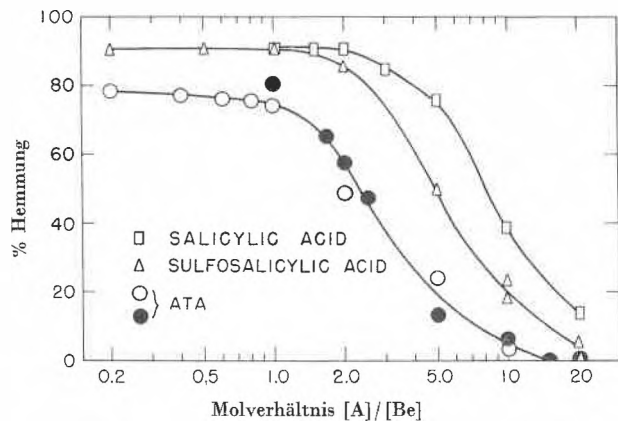
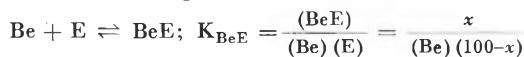


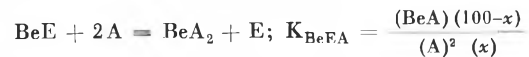
Abb. 3. Wirkung der Änderung der molaren Verhältnisse von ATA, Salicylsäure und Sulfosalicylsäure zu Be bei der Hemmung der alkalischen Phosphatase mit Be (aus⁴¹). Anfänglich betrug die Be-Konzentration $5 \cdot 10^{-5}$ M, mit Ausnahme der vollen Kreise im Falle von ATA, wobei die ATA-Konzentration bei $2,5 \cdot 10^{-4}$ M konstant gehalten wurde

Aus quantitativen Untersuchungen⁴¹ haben sich für die Hemmung der alkalischen Phosphatase durch Be Gleichgewichtskonstanten ergeben:

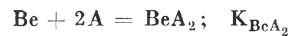


⁴¹ J. SCHUBERT und A. LINDENBAUM, *J. Biol. Chem.* 208 (1954) 359.

wobei x die gemessene Aktivität der alkalischen Phosphatase BeE in Gegenwart einer bekannten Menge Be darstellt. Die Umkehrung der Hemmung wird ausgedrückt als:



Durch Kombination dieser beiden Gleichungen ist es möglich, die scheinbare Bildungskonstante für das chelatbildende Reagens mit A zu erhalten:



Somit ist eine Methode für die Messung der Beständigkeit von Metallchelaten unter Verwendung von Enzymen gegeben. Im Falle, wo A Sulfosalicylsäure war, fand man mit der Enzymmethode (spektrophotometrische Messungen) gute Übereinstimmung für die K_{BeA_2} -Werte.

Bei der systematischen Untersuchung von mehr als 70 Verbindungen auf ihre Fähigkeit, die hemmende Wirkung von Be auf alkalische Phosphatase aufzuheben, zeigte sich, daß dazu mindestens eine der koordinativen Gruppen eine phenolische OH-Gruppe enthalten muß. Das bedeutet, daß bei der Reaktion mit der alkalischen Phosphatase eine phenolische OH-Gruppe im Spiele ist. Es scheint somit, daß die toxische Natur des Be auf eine biochemische Reaktion zurückzuführen ist, an welcher die Aminosäure Tyrosin oder ein Derivat davon einbezogen ist, da diese als einzige Aminosäure mit einer phenolischen OH-Gruppe trägt.

Ein interessantes Beispiel einer unerwarteten Beobachtung der eigentümlich toxischen Natur des Be wurde 1942 festgehalten⁴³. Eine Gruppe von Chirurgen untersuchte verschiedene Legierungen für die Ausbesserung von Knochendefekten. Sie suchten nach einer Legierung, die stark, leicht und nicht toxisch sein mußte, da sie dauernd in den Körper eingebaut würde. Bei den untersuchten Legierungen waren zwei Typen von Ticonium, einer Legierung aus Ni, Co, Cr, Mo und kleineren Mengen anderer Elemente. Eine der Ticoniumproben enthielt 1,6% Be und die andere war bis auf den Be-Gehalt identisch. Die Forscher hatten keine Kenntnis oder Vermutung, daß das Be eine toxische Substanz sein könnte.

In früheren Untersuchungen über die Toxizität der beiden Ticoniumtypen an Gewebekulturen aus Hühnerembryonen fand man keine toxische Wirkung. Auch hatten die Versuche nur ein paar Stunden gedauert. In einem etwas kritischeren Versuch wurden Ticoniumplatten mittels Ticoniumschrauben in die Schädel lebender Hunde eingesetzt und für eine zweijährige Zeitspanne dort belassen. Die aus Be-freier Legierung angefertigten Schrauben und Platten blieben fest, wiesen keine Korrosionsschäden auf und die Gewebe, welche damit in Kontakt gewesen waren, heilten ohne Komplikationen aus. Innerhalb von sechs Monaten zeigten sich auch bei der Be-haltigen Legierung keine Wirkungen.

⁴² A. LINDENBAUM, M. R. WHITE und J. SCHUBERT, *Arch. Biochem. Biophysics* 52 (1954) 110.

⁴³ E. CAMPBELL, A. MEIROWSKY und V. TOMKINS, *Ann. Surg.* 116 (1942) 763.

Immerhin waren die Forscher sehr überrascht, bei jenen Hunden, welche Be-haltige Platten hatten, nach einer länger als sechs Monate dauernden Zeitspanne die Ticoniumschrauben lose, die Platten korrodiert und die umliegenden Gewebe entfärbt vorzufinden. Weiter beobachteten sie, daß die Schraubenlöcher und die Gewebe, welche mit den Platten in Berührung waren, von Granulomen durchsetzt waren und fibrotische Veränderungen aufwiesen.

Die Herbeiziehung von Be zur Aufklärung biochemischer Mechanismen steht noch bevor. Be kann z. B. als Detektor phenolischer OH-Gruppen in funktionellen Enzymgruppen Anwendung finden. Die Untersuchungen über den genauen Mechanismus der toxischen Wirkung einerseits und ihre das Wachstum fördernde Wirkung in Pflanzen andererseits sollten dazu beitragen, die Rolle der Spurenmetalle im allgemeinen aufzuklären.

Berylliumvergiftungen – Berylliosis genannt – kommen in zwei Varianten vor, die akute und die chronische. Die chronische Form unterscheidet sich von der akuten durch die lange Zeit zwischen der Berührung mit Be oder seinen Verbindungen und dem Auftreten der Symptome. Eine Bibliographie der Berylliosis für medizinisch nicht ausgebildete Leser ist heute erhältlich⁴⁴.

Es sind mindestens 35 Fälle bekannt, bei denen die ersten Symptome der Erkrankung mehr als zehn Jahre nach der Inkubation auftraten. Die Symptome der Berylliosis sind sehr verschieden, haben aber kurzen Atem, speziell nach Anstrengungen bemerkbar, andauernde Gewichtsverminderung, Schwachheit, Appetitlosigkeit, Husten und Abnahme der Lungenkapazität gemeinsam. Schließlich zeigt die Röntgenaufnahme der Lunge viele Granulome, in gewissen Fällen ist das Bild einem Schneegestöber vergleichbar. Viele andere Krankheiten haben gleiche Symptome wie die Berylliosis, so daß eine Diagnose nicht immer leicht ist.

Hautwunden entstehen oft, wenn unlösliche Be enthaltende Stoffe in die Haut eingebettet werden. Die Wunden heilen nicht eher, bis eine mechanische Entfernung der Teilchen vorgenommen wird.

Die Behandlung der chronischen Berylliosis erfolgt heute mittels Cortison, ACTH oder Meticorten (prednison). Obschon diese Mittel nicht heilen, so verbessern

⁴⁴ J. SCHUBERT, *Scientific American* 199 (1958) 27.

sie doch den Zustand mancher Patienten. Die Mittel müssen täglich in sogenannten Erhaltungsdosen zugeführt werden. Eine umfassende Diskussion der letzten Erkenntnisse bei der Behandlung der Berylliosis und bei der Aufklärung der Erkrankungsart und anderer Aspekte der Krankheit ist einer Sammlung von Publikationen⁴⁵ zu entnehmen, welche anlässlich eines neulich abgehaltenen Symposiums über Be erschienen ist.

Unter geeigneten Vorsichtsmaßnahmen^{45,46} ist es möglich, das Be sicher zu handhaben. Die heute erlaubten Höchstmengen in Fabrikbetrieben⁴⁶ sollen im Mittel 2 Mikrogramm je Kubikmeter, bei vorübergehenden Konzentrationen von höchstens 25 Mikrogramm je Kubikmeter nicht überschreiten. In der Nachbarschaft von Be-Betrieben ist die Schwelle auf 0,01 Mikrogramm je Kubikmeter monatlich angesetzt. Diese Schwelle wurde angeordnet, weil einige Berylliosisfälle bei Leuten angetroffen wurden, die nie mit Be gearbeitet hatten, aber in einer Entfernung von drei Kilometern vom Be-Betrieb wohnten.

Die Behandlung von Be-Vergiftungen durch Entfernung des im Körper abgelagerten Be ist nicht gangbar. Aus Stoffwechseluntersuchungen⁴⁷ wurde der Schluß gezogen, daß es vorzuziehen ist, die chemische Aktivität des Be in Geweben durch Anwendung eines Farbstoffes, welcher mit Be eine unlösliche Verbindung oder einen Farblack eingeht, einzudämmen. Damit wird die Ausscheidung des Be nicht verändert, es wird vielmehr *in situ* inaktiviert. In der Tat wurde ein chelatbildender Farbstoff gefunden, welcher sich für die Behandlung akuter Berylliosis im Versuch als wirksam erwiesen hat. Über diese Arbeiten wurde zusammenfassend berichtet^{48,49}. Kurz gesagt, wurde beobachtet, daß der verhältnismäßig ungiftige Farbstoff Aurintricarboxylsäure, eine der Salicylsäure ähnliche Verbindung, vor der Toxizität des Berylliums schützt oder diese sogar rückgängig macht.

⁴⁵ *Amer. Med. Assoc., Arch. Ind. Health* 19 (1959) Februar.

⁴⁶ A. J. BRESLIN und W. B. HARRIS, *Health Protection in Beryllium Facilities*, Report Number HASL-36, Health and Safety Laboratory, United States Atomic Energy Commission, New York Operations Office, September 1958 (erhältlich von Office of Technical Services, Department of Commerce, Washington 25 [D. C.], \$ 1.75).

⁴⁷ J. SCHUBERT und M. R. WHITE, *J. Lab. Clin. Med.* 35 (1950) 854.

⁴⁸ J. SCHUBERT, *Chimia* 11 (1957) 113.

⁴⁹ J. SCHUBERT und M. W. ROSENTHAL, *Amer. Med. Assoc., Arch. Ind. Health* 19 (1959) 167.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Korrosionsbeständiges Dreiweg-Schieberventil mit pneumatischer Betätigung*

Im Verlaufe der Automatisierung von analytischen Prozessen stellte sich in unserem Laboratorium das Problem der Dosierung stark saurer, stark basischer wie auch

* Eingang: 26. August 1959.

korrosiver Flüssigkeiten. Beim Einsatz konventioneller Ventiltypen stößt man z. B. bei der Beschickung mit bromhaltigen Lösungen auf Schwierigkeiten entweder hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit oder Dichtigkeit.

Als korrosionsbeständige Materialien für derartige Medien kommen vorwiegend Polytetrafluoräthylen¹ und Glas in Frage. In der vorliegenden Arbeit wird über ein Drei- bzw. Zweiwegventil berichtet, das sich pneumatisch betätigen läßt, wobei die zu dosierenden Flüssigkeiten lediglich mit Glas und Polytetrafluoräthylen in Berührung kommen.

In Abb. 1 ist eine schematische Darstellung des Ventils wiedergegeben. Bei der oberen Extremlage der Teflonkolben 2 und 3 stehen B und C, bei der unteren Extremlage A und B miteinander in Verbindung. Durch Anlegen von Druckluft (etwa 2 atü) an den Zylinder 4 über D bzw. G wird Kolben 3 und somit auch Kolben 2 nach unten bzw. nach oben bewegt. Das Ventil kann auch dadurch betätigt werden, daß über ein zusätzliches handelsübliches Dreiweg-Magnetventil² wahlweise Druckluft bzw. Vakuum an einen der beiden Anschlüsse D und G gelegt wird.

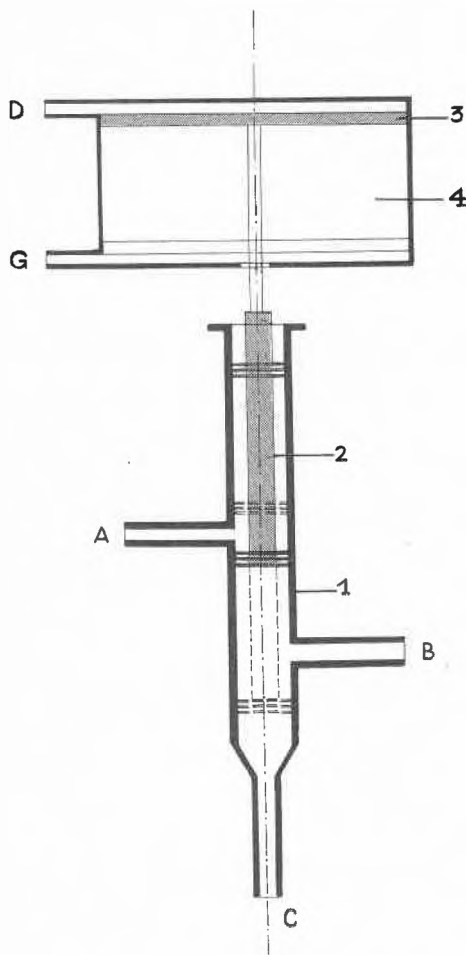


Abb. 1. Schematische Darstellung des pneumatisch betätigten Ventils. 1 Präzisionsglaszylinder, 2 Teflonkolben (mechanisch verbunden mit 3), 3 Teflonkolben (mechanisch verbunden mit 2), 4 Zylinder für Druckluft bzw. Vakuum

Eine Werkzeichnung der Anordnung mit zusätzlichem elektromagnetischem Dreiwegventil ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die in Abb. 1 verwendeten Buchstaben sind sinngemäß auf

¹ Teflon® der Firma E. J. Dupont de Nemours & Co., Wilmington (Erzeuger des Rohmaterials).

² Bei unseren Versuchen fand ein Dreiweg-Magnetventil Typ 131/6/3 der Firma Lucifer S. A., Genf, Verwendung.

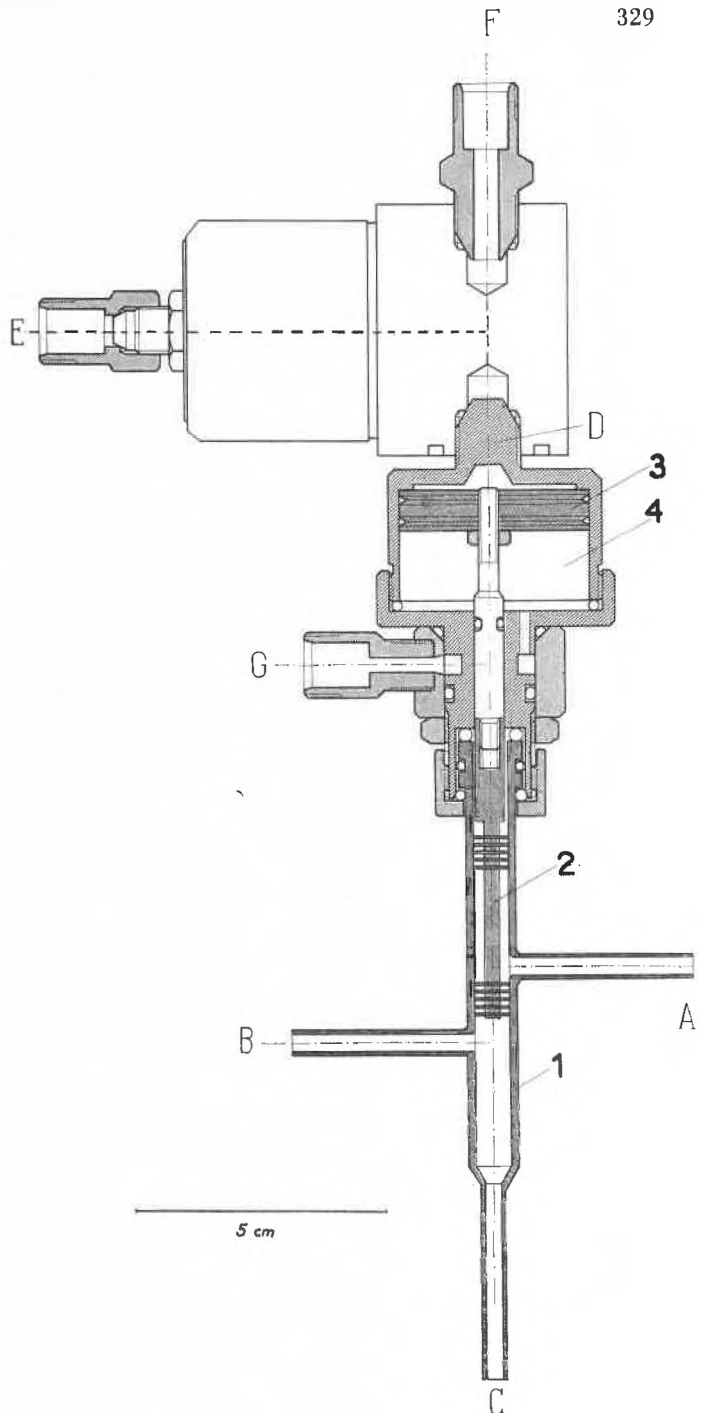


Abb. 2. Pneumatisch betätigtes Ventil. 1 Präzisionsglaszylinder, 2 und 3 Teflonkolben, 4 Zylinder für Druckluft bzw. Vakuum

Abb. 2 zu übertragen. Das den Luftstrom steuernde elektromagnetische Ventil ist in Abb. 2 nur schematisch dargestellt.

Zur Erzielung einer vollständigen Dichtigkeit müssen die Lamellen des Teflonkolbens 2 mit einem Übermaß von etwa 0,07 mm gegenüber dem Präzisionsglaszylinder³ gedreht werden. Für Ventile der in Abb. 2 angegebenen Größe ist zur Bewegung des Kolbens eine Kraft von etwa 10 kg* notwendig. Beim Anlegen von Wasserstrahlvakuum wird ungefähr diese Kraft aufgebracht. Zur Erhöhung der Betriebssicherheit und

³ KPG-Rohr der Firma Jenaer Glaswerke, Schott & Gen., Mainz. Der innere Durchmesser des Rohres beträgt $7,00 \pm 0,01$ mm. Die Verarbeitung der KPG-Rohre zu dem in Abb. 2 wiedergegebenen Glas-teil 1 erfolgte durch die Firma Gebr. Möller, Glasbläserei, Zürich.

Arbeitsgeschwindigkeit des Ventils wird demzufolge beim Arbeiten mit Vakuum eine Spiralfeder derart zwischen Teflonkolben und Zylinder 4 eingelegt, daß in der Wirkrichtung des Vakuums eine zusätzliche Kraft von etwa 5 kg* resultiert.

Die in Abb. 2 wiedergegebene Anordnung entspricht jener, die in unserem Laboratorium seit mehreren Monaten erfolgreich Verwendung findet⁴. In Ruhestellung steht Ansatz D

⁴ Infolge des gegenüber Glas bedeutend höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten von Teflon[®] ($1,17$ bis $1,37 \cdot 10^{-4}$ [vgl. Teflon Katalog 1525 der Firma *Angst & Pfister AG*, Zürich]) ist ein einwandfreies Arbeiten des Ventils nur in einem Temperaturintervall von rund 15°C gewährleistet.

Über die Farbreaktion von Anthron mit Uronsäuren*

Anthron in 70- bis 96prozentigem H_2SO_4 ist ein vielgebrauchtes Reagens zur quantitativen Bestimmung von Kohlehydraten¹. Es wird besonders zur Bestimmung der einfachen Hexosen und Pentosen sowie der entsprechenden Oligo- und Polysaccharide verwendet. Es gilt heute als gesichert, daß sich durch die Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Hexosen bzw. Pentosen Hydroxymethylfurfural bzw. Furfural bildet, die mit Anthron zu grünen Farbstoffen (λ max. $625\text{ m}\mu$) kondensieren. Das verschiedene Verhalten der Hexosen und Pentosen kann zum größten Teil auf die unterschiedliche Stabilität der Farbkomplexe in konz. H_2SO_4 und auf die verschiedene Bildungsgeschwindigkeit der entsprechenden Furfuralverbindungen zurückgeführt werden.

Die Reaktion von Uronsäuren und Oligouroniden mit Anthron ist von HELBERT und BROWN² eingehend untersucht worden. Es bildet sich dabei ein roter Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum von 540 bis $550\text{ m}\mu$. Für die Bildung dieses Farbstoffes muß demnach eine andere Verbindung verantwortlich sein. Es konnte früher gezeigt werden³, daß durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Uronsäuren 5-Formylbrenzschleimsäure (5-Carboxy-furfural) entsteht. Diese Verbindung ist für die Rotfärbung von Carbazol mit Uronsäuren^{3,4} (DISCHE-Test) verantwortlich, die ebenfalls mit konz. H_2SO_4 erhalten wird. Die Vermutung lag daher nahe, daß auch die Rotfärbung der Uronsäuren mit Anthron auf der intermediären Bildung von 5-Formylbrenzschleimsäure beruht.

Es wurden daher die Absorptionsspektren der im Anthron-Schwefelsäure-Test erhaltenen Farbstoffe von 5-Formylbrenzschleimsäure und Uronsäure gemessen. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Absorptionsmaxima übereinstimmend bei $544\text{ m}\mu$ liegen. Aus Abb. 1 ergibt sich zudem, daß die mit gleichen Uronsäuremengen gefundenen Extinktionswerte bei verschiedenen Uronsäuren stark verschieden sind. Die unter den Versuchsbedingungen gebildete Menge 5-Formylbrenzschleimsäure ist bei der Galakturonsäure am größten und bei

über E mit Druckluft in Verbindung. Bei der Aktivierung des elektromagnetischen Dreiwegventils wird Vakuum über Ansatz F an D gelegt. Die unterhalb des Teflonkolbens 3 eingelegte Feder ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Summary: A highly corrosion resistant pneumatically operated three way valve is described.

G. H. LYSSY, P. F. SOMMER und W. SIMON
Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

der Mannuronsäure am geringsten. Die Extinktionswerte bei $544\text{ m}\mu$ von Galakturon-, Glucuron- und Mannuronsäure verhalten sich wie $126 : 100 : 44$. Ähnliche Verhältnisse wurden beim Carbazoltest nach DISCHE gefunden; die entsprechenden Verhältniszahlen betragen hier $120 : 100 : 17^5$. – Die Rotfärbung der Uronsäuren im Anthrontest darf daher auf die Bildung der 5-Formylbrenzschleimsäure zurückgeführt werden.

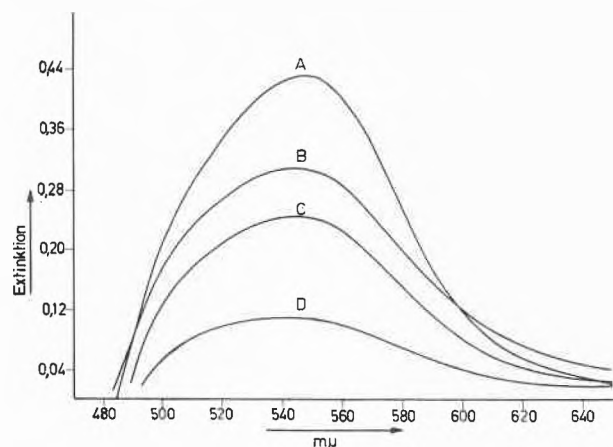


Abb. 1. Absorptionsspektren der Farbstofflösungen aus Uronsäuren und 5-Formylbrenzschleimsäuremethylester mit Anthronreagens. A 5-Formylbrenzschleimsäure $20\text{ }\gamma/\text{ml}$; B Galakturonsäure; C Glucuronsäure; D Mannuronsäure, je $100\text{ }\gamma/\text{ml}$

Es sei erwähnt, daß auch Glycerin und Acrolein sowie Formaldehyd und Propionaldehyd mit dem Anthronreagens eine rote Farbe geben⁶.

Zur Bestimmung der Absorptionskurven in Abb. 1 wurden zu 1 ml Lösung mit je $100\text{ }\gamma$ der Uronsäure bzw. $20\text{ }\gamma$ 5-Formylbrenzschleimsäuremethylester⁷ aus einer Bürette $2,5\text{ ml}$ Anthronreagens ($0,2\%$ Anthron in konz. H_2SO_4) zugegeben. Von den durch die Mischungswärme gebildeten roten Farbstofflösungen wurden nach zweistündigem Stehenlassen die Absorptionsspektren bestimmt (Beckman-Spektralphotometer DU).

Wir danken der Kali AG, Bern, bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁵ P. HOFFMANN, A. LINKER und K. MEYER, *Science* 124 (1956) 1252.

⁶ F. SCHULTZ, *Papierfabrikant* 36 (1938) 55. E. H. SHRIVER, M. B. WEBB und J. W. SWANSON, *Tappi* 33 (1950) 578.

⁷ E. VOTOČEK und S. MALACHTA, *Coll. Trav. Chim. Tchécoslov.* 6 (1934) 241.

H. NEUKOM und P. HUI

Agrikulturchemisches Institut der ETH, Zürich

* Eingang: 17. September 1959.

¹ Vgl. z. B. E. W. YEMM und A. J. WILLIS, *Biochem. J.* 57 (1954) 508.

² J. R. HELBERT und K. D. BROWN, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1098, 29 (1957) 1464.

³ E. STUTZ und H. DEUEL, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 2126.

⁴ J. M. BOWNESS, *Biochem. J.* 70 (1958) 107.

Procédé chromatographique pour la détermination des terres rares, en particulier des terres cériques*

Lors de la séparation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions à l'aide de l'acide éthylènediaminetétraacétique, les différents éléments se séparent en bandes adjacentes dont les longueurs sont proportionnelles aux quantités relatives des différentes terres rares. Lorsqu'on emploie une résine faiblement colorée (p. ex. Dowex 50 WX2), les bandes des éléments Pr, Nd, Ho et Er sont visibles sans autre; la zone du La se reconnaît d'autre part par son opacité. Quand on irradie la résine par de l'ultraviolet filtré (lumière de Wood), elle émet une lumière de fluorescence bleuâtre; les zones des éléments Sm, Eu et Dy, qui absorbent faiblement dans le visible, se laissent alors également distinguer¹. Le Ce absorbe très fortement l'ultraviolet; la bande occupée par cet élément a par conséquent une fluorescence plus faible. On peut donc finalement déterminer les zones

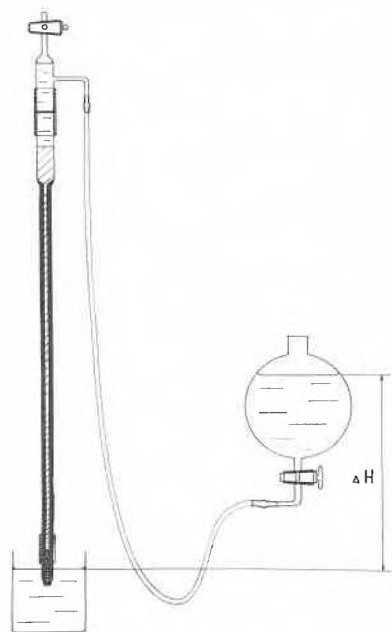


Fig. 1

* Communication présentée le 12 septembre 1959 à la session d'été de la Société Suisse de Chimie à Lausanne.

¹ Observation de M. RANDIN dans notre laboratoire.

occupées par les éléments suivants: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho et Er; les éléments Gd, Tb et Y ainsi que Tm, Yb et Lu ne se laissent par contre pas distinguer.

La technique de travail est la suivante: comme colonne^{1a}, on utilise un tube capillaire en verre Pyrex de 2 mm de diamètre intérieur (voir fig. 1), de 70 cm de longueur, rempli de résine Dowex 50 WX2, (200 à 400 mesh) sous forme H⁺/Cu⁺⁺.² Les terres rares à analyser (40 à 50 mg R₂O₃) sont fixées sur de la résine sous forme NH₄⁺ dans une petite colonne auxiliaire; on la transvase ensuite en tête de la colonne d'analyse. L'éluion s'effectue avec une solution de (NH₄)₃H-édta 0,04-m (édta = éthylènediamine-tétraacétate), additionnée de CH₃COONH₄ de façon à obtenir dans la colonne un pH de 4,6 env.³ La vitesse d'éluion est de 4 ml/24 h. Pour obtenir la séparation complète des terres rares et le même rapport de charge entre NH₄⁺ et R⁺⁺⁺ dans toute la zone des terres rares, il faut un déplacement d'environ 2 longueurs de zone initiale, ce qui exige 2 à 3 jours pour une zone de 20 cm de long. Le développement terminé, on éclaire la colonne avec une lampe UV et marque les différentes zones de terres rares (p. ex. crayon All-Stabilo Swan); on mesure la longueur de chaque bande et la longueur totale de la zone de terres rares; le rapport $\times 100$ donne les at-g % des éléments en question.

La méthode n'exige que peu de travail et sa précision, qui dépend de la longueur des bandes, peut atteindre quelques 0/00. Elle est particulièrement utile pour l'analyse de terres cériques (détermination de La, Ce, Pr, Nd, Sm et de la somme des terres yttriques) et peut être adaptée pour la détermination de traces de La et Nd dans Pr, de Sm dans Nd etc. Les détails seront publiés ailleurs.

Des procédés analogues, avec d'autres éluants, semblent convenir pour la détermination d'autres métaux (p. ex. Zn + Cu, Co + Ni etc). Des essais sont en cours à ce sujet.

^{1a} La colonne est munie d'un tube d'écoulement à verre fritté (on chauffe au chalumeau un tube capillaire rempli de poudre de verre jusqu'à ramollissement).

² On évite ainsi la formation de Cu[Cu-édta], 5 H₂O, voir J. MARSH, *J. Chem. Soc.* 1957, 978. Au lieu de mélanger de la résine acide avec de la résine cuivrique, nous la traitons par une solution de H₂SO₄ (1,3-n) + CuSO₄(0,4-n).

³ G. BRUNISHOLZ, *Chimia* 12 (1958) 80.

G. BRUNISHOLZ et J. P. QUINCHE

Ecole de Chimie, Lausanne

Über die Oxoreaktion mit aliphatischen Alkoholen*

Bei der Reaktion von Alkohol mit Kohlenoxyd/Wasserstoff in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren können drei parallel verlaufende Teilreaktionen unterschieden werden:

1. eine Carbonylierung der Alkohole zu den nächsthöheren Säuren bzw. Säureestern mit anschließenden Folgereaktionen;

* Vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

2. eine der Oxoreaktion entsprechende Bildung des nächsthöheren Aldehydes, und

3. eine Reduktion zu Kohlenwasserstoffen.

Am Beispiel des Methanols wurde der Einfluß der Reaktionsvariablen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktenverteilung untersucht und gezeigt, daß es möglich ist, die Reaktion selektiv in Richtung der Aldehydbildung zu lenken unter praktisch vollkommener Unterdrückung der Carbonylierung.

Studien über Bildung und Zerfall von Dikobaltoctacarbonyl und Kobalhydrogencarbonyl ermöglichten einen Einblick in den Reaktionsmechanismus. Kobalhydrogencarbonyl reagiert mit stöchiometrischen Mengen Methanol entsprechend wie mit Olefinen schon bei 20 °C und Atmosphärendruck unter Bildung von Acetaldehyd. Während der Synthese bildet Kobalhydrogencarbonyl mit dem Alkohol einen Komplex, gleichartig wie bei der Oxosynthese mit Olefinen, so daß auf Grund der eingehaltenen Reaktionsbedingungen, der Art des Katalysators und der Produktenverteilung wirklich von einer Oxoreaktion mit Alkoholen gesprochen werden darf.

Bei Studien der Reaktionskinetik der Kohlenoxyd/Wasserstoff-Anlagerung an niedere homologe *n*-Alkohole wurde ein charakteristischer Einfluß der C-Zahl auf die relative Geschwindigkeitskonstante festgestellt. Es wurde hiemit eine Parallelität zur Produktenverteilung bei der Kohlenoxydhydrierung nach dem Synol-Prozeß gefunden.

P. GUYER, H. R. FRIEDLI und A. GUYER
ETH, Zürich

Über die asymmetrische Reduktion mittels optisch aktiver Alkoxyolithiumaluminiumhydride*

Es ist aus der Literatur bekannt, daß optisch aktive Reduktionsmittel eine asymmetrische Reduktion auslösen können. Als Reduktionsmittel werden entweder Aluminium-Magnesium-Alkoholate optisch aktiver Alkohole oder optisch aktive Grignard-Verbindungen benützt. Im Jahre 1951 beschrieb BOTHNER-BY in einer kurzen Mitteilung eine asymmetrische Reduktion von Methyläthylketon mit einem Reagens, das er *in situ* durch partielle Reduktion von (+) Campher mit Lithiumaluminiumhydrid vorbereitete.

Wir haben verschiedene Komplexhydride von Typus $\text{LiAlH}_n(\text{OR}^*)_{4-n}$ zuerst *in situ* und endlich manche auch im festen Zustande dargestellt und mit ihnen eine asymmetrische Reduktion von Salzen der 1-Methyl-2-alkyl- Δ^2 -pyrrolinen und 1-methyl-2-alkyl- Δ^2 -piperideinen durchgeführt.

Die ungesättigten Amine sind leicht durch eine Grignard-Reaktion von Alkylmagnesiumhalogeniden mit 1-Methylpyrrolidon-(2) oder 1-Methylpiperidon-(2) zugänglich. Obwohl freie Basen mit Lithiumaluminiumhydrid nicht reagieren, haben die Salze die Doppelbindung in Δ^1 -Stellung, welche dann

* Vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

fähig ist, mit $\text{LiAlH}_n(\text{OR}^*)_{4-n}$ wie mit anderen nukleophilen Verbindungen zu reagieren.

Die Isolation der gewonnenen optisch aktiven 1-Methyl-2-alkylpyrrolidinen und 1-Methyl-2-alkylpiperidinen hat den Vorteil, daß man den optisch aktiven Hilfsalkohol sehr leicht aus dem sauren Medium entfernen kann. Die optische Ausbeute dieser Reduktionen war bei der Benützung von (-) Menthol 6 bis 10%, und die erhaltenen Amine waren mit Ausnahme von 1-Methyl-2-phenylpiperidin alle rechtsdrehend.

Zu der Reduktion von Methylalkylketonen, Methylarylketonen und Diarylketonen haben wir als Hilfsalkohole Cinchona-Basen benützt. Die optische Ausbeute war im Falle der Methylarylcarbinole und Diarylcarbinole bis 50%, so daß man die Reduktion auch präparativ ausnützen kann. Es hat sich gezeigt, daß bei der Reduktion in Gegenwart von Chinin, Cinchonidin und Ephedrin die gewonnenen optisch aktiven Alkohole rechtsdrehend (R-Konfiguration), bei Benützung von Chinidin oder Cinchonin linksdrehend (S-Konfiguration) sind.

O. ČERVINKA

Institut für organische Chemie, Technische Hochschule für Chemie, Prag

Messungen der Oberflächenspannung bei verschiedener Oberflächenbildungsgeschwindigkeit*

In einer früheren¹ Publikation wurde ein Viskosimeter für kleine Strömungsgradienten beschrieben, bei dem die Wanderungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeitssäule in einer gegen die Horizontalebene schwach geneigten Kapillare gemessen wird.

Die treibende Kraft der Säule setzt sich aus einem durch die Schwere bedingten und einem zweiten Anteil zusammen, der durch verschiedene Oberflächenspannungen an den beiden Säulenenden verursacht ist. Wie man mit diesem Gerät den zeitlichen Gang der Oberflächenspannung ermitteln kann, wurde in einer weiteren² Publikation beschrieben.

* Vorläufige Mitteilung, vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

¹ R. SIGNER und K. BERNEIS, Ein Kapillarviskosimeter für kleine Strömungsgradienten, *Makromol. Chem.* 8 (1952) 268.

Nun wird gezeigt, daß durch systematische Variation der Säulenlänge und der Neigung der Kapillare die Variation der Oberflächenspannung mit der Bildungsgeschwindigkeit der Oberfläche sehr genau erfaßt werden kann.

Bei Toluol ist die Oberflächenspannung bei rascher Bildung etwa 0,3% größer als bei sehr langsamer Oberflächenentstehung. Etwas größer sind die Effekte bei wasserhaltigem Äthylalkohol und noch viel ausgeprägter bei schwach wasserhaltigem Nitrobenzol. Hier ist die Oberflächenspannung bei langsamer Oberflächenbildung 3% geringer als bei sehr rascher.

² R. SIGNER und K. BERNEIS, Zum zeitlichen Gang der Oberflächenspannung wässriger und nichtwässriger Systeme, *Z. Naturforsch.* 12. b (1957) 261.

K. BERNEIS und R. SIGNER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern

Sur l'hydratation des cations alcalins et alcalinoterreux*

Lorsqu'on introduit dans un solvant composé d'eau et d'acide nitrique un nitrate, on constate qu'il y a non seulement abaissement de la tension de vapeur du solvant, mais aussi un changement de la composition relative de la vapeur. Le tableau suivant montre l'effet que produit sur l'équilibre liquide-vapeur la dissolution de 0,5 équiv.-g de nitrate dans 1 kg d'acide nitrique à 50%.

Tableau 1. Composition de la vapeur émise à 25° par l'acide nitrique à 50% contenant un nitrate

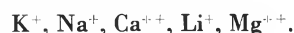
| Phase liquide | Vapeur | |
|--|--------------------|--------------------|
| | % HNO ₃ | % H ₂ O |
| HNO ₃ à 50% pur | 11,3 | 88,7 |
| HNO ₃ à 50% cont. 0,5 équ.-g KNO ₃ par kg | 10,2 | 89,8 |
| HNO ₃ à 50% cont. 0,5 équ.-g NaNO ₃ par kg | 11,9 | 88,1 |
| HNO ₃ à 50% cont. 0,5 équ.-g LiNO ₃ par kg | 15,5 | 84,5 |
| HNO ₃ à 50% cont. 0,5 équ.-g Ca(NO ₃) ₂ par kg | 14,2 | 85,8 |
| HNO ₃ à 50% cont. 0,5 équ.-g Mg(NO ₃) ₂ par kg | 16,2 | 83,8 |

On voit que les divers nitrates agissent de manière différente. Dans le cas du KNO₃, on observe une diminution de la teneur en HNO₃; tous les autres nitrates du tableau 1 produisent une augmentation du % HNO₃ dans la vapeur.

Ces différences doivent être attribuées au fait que les cations alcalins et alcalinoterreux sont en solution plus ou moins fortement hydratés. Lors de la dissolution des nitrates, une certaine quantité d'eau est enlevée au solvant et fixée par les ions sous forme d'eau d'hydratation. Il en résulte une augmentation relative de la teneur en HNO₃ du solvant, ce qui entraîne l'augmentation de la teneur en HNO₃ de la vapeur. Cet effet est particulièrement fort lorsque le cation du nitrate dissous est fortement hydraté.

* Communication présentée le 12 septembre 1959 à la session d'été de la Société Suisse de Chimie à Lausanne.

Il résulte des valeurs du tableau 1 que le degré d'hydratation des cations (calculé par équiv.-gramme) s'accroît dans l'ordre suivant :



F. BENGUEREL a étudié l'équilibre liquide-vapeur dans des systèmes ternaires composés d'un nitrate, d'eau et d'acide nitrique (thèse, Lausanne 1958). Les données numériques de cette étude permettent d'établir le nombre de molécules d'eau combinées sous forme d'eau d'hydratation avec les cations alcalins K⁺, Na⁺ et Li⁺ et alcalinoterreux Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺.

Il y a des raisons d'admettre que le cation K⁺ est non hydraté. Pour le cation sodium, il résulte un degré d'hydratation de 2 molécules d'eau par ion Na⁺. On constate, en effet, qu'il faut ajouter à 1 kg de HNO₃ à 50% contenant 0,5 mole NaNO₃ 18 g d'eau (= 1 mole H₂O) pour obtenir une solution qui émet une même vapeur qu'une solution de 0,5 mole KNO₃ dans 1 kg HNO₃ à 50%.

D'autre part, une dissolution de 0,5 mole LiNO₃ dans un kg de HNO₃ à 50% exige l'addition de 45 g H₂O (2,5 moles) pour qu'elle forme cette même vapeur. On en conclut que le cation lithium contient 5 molécules d'eau d'hydratation.

Les essais correspondants exécutés avec Ca(NO₃)₂ et Mg(NO₃)₂ montrent que les cations calcium et magnésium sont hydratés respectivement par 8 et 12 molécules d'eau.

En résumé, cette étude conduit aux formules suivantes pour les cations alcalins et alcalinoterreux :

| | |
|------------------|---|
| cation potassium | K ⁺ |
| cation sodium | [Na(H ₂ O) ₂] ⁺ |
| cation lithium | [Li(H ₂ O) ₅] ⁺ |
| cation calcium | [Ca(H ₂ O) ₈] ⁺⁺ |
| cation magnésium | [Mg(H ₂ O) ₁₂] ⁺⁺ |

R. FLATT

Laboratoire de Chimie minérale et analytique
de l'Université de Lausanne

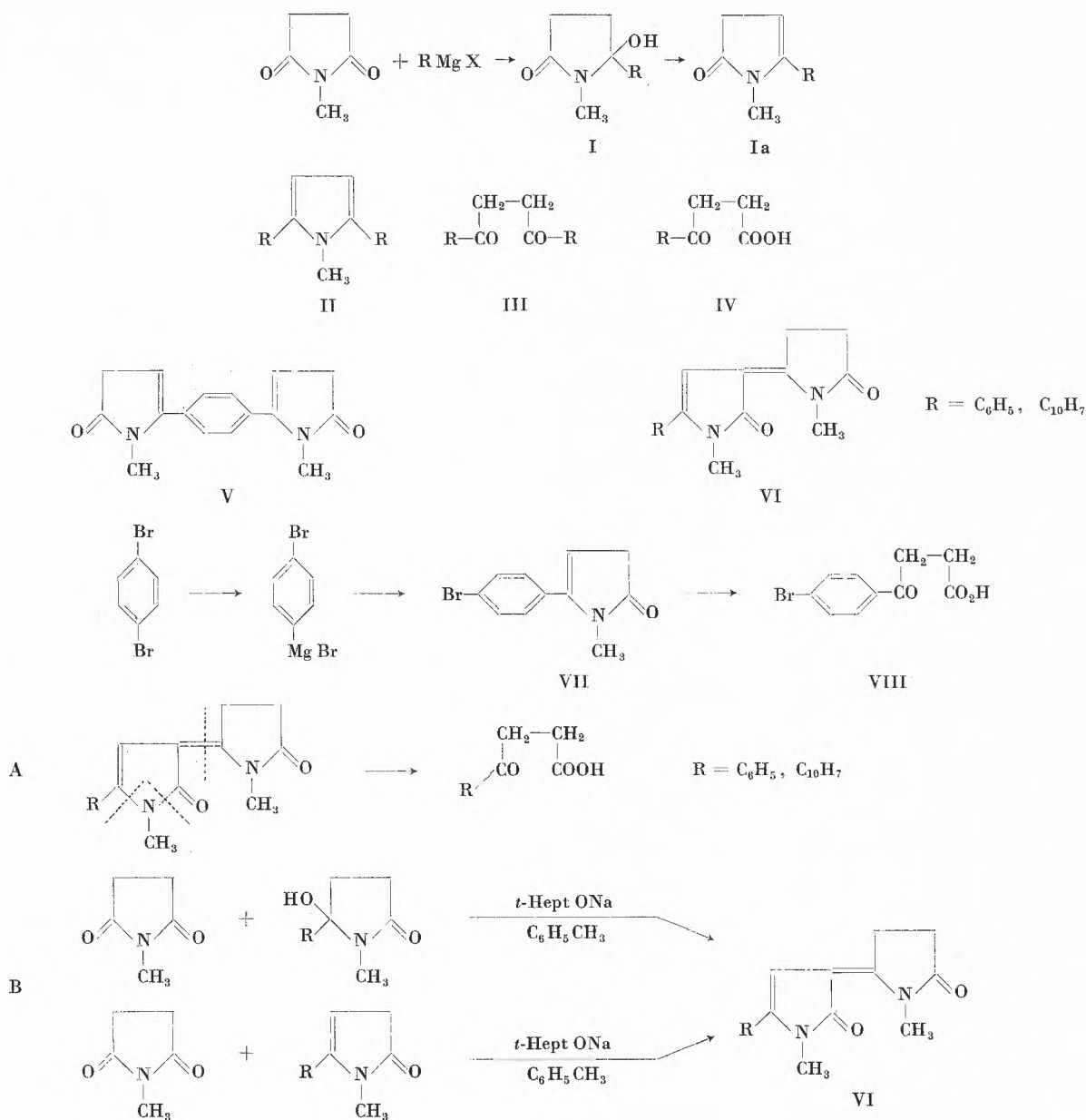
Über Nebenprodukte der Pyrrolonsynthese*

Bei der Reaktion eines aromatischen Grignard-Reagens mit dem N-Methylsuccinimid wurden neben dem Hauptprodukt (Hydroxypyrrolidon) I noch einige Nebenprodukte, deren Konstitution schon LUKEŠ und PRELOG bestimmt hatten, isoliert. Es sind Pyrrole der Formel II, Eiketone der Formel III und Ketosäuren der Formel IV.

* Vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

Außerdem wurde ein weiteres Produkt isoliert, das die Verfasser ursprünglich für ein Produkt der Reaktion von N-Methylsuccinimid mit *p*-bis-Brommagnesiumbenzol gehalten und als V formuliert haben.

Wir haben uns näher mit diesem Produkt befaßt (in Zusammenhang mit einer Untersuchung von Claisen'schen Kondensationen) und statt der ursprünglichen Formel schlagen wir dafür die Konstitution VI vor. Dazu führen uns folgende Erkenntnisse:



a) Die erwähnte Verbindung läßt sich nicht durch die Reaktion des reinen *p*-Dibrombenzols mit Magnesium und *N*-Methylsuccinimid darstellen; diese Reaktion verläuft nach dem üblichen Schema unter Entstehung von Pyrrolon VII und Säure VIII.

b) Durch die Oxydation des Nebenproduktes VI mit Kaliumpermanganat entsteht der Benzaldehyd, was einen Beweis der Monosubstitution des aromatischen Kernes bildet.

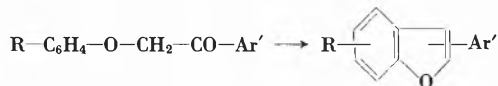
c) Bei der Hydrolyse mit Eisessig und Schwefelsäure entsteht eine Aroylpropionsäure nach dem Schema A.

d) Schließlich wurde die Konstitution des Nebenproduktes VI durch Übereinstimmung aller Eigenschaften mit dem durch Claisensche Kondensation dargestellten Vergleichspräparat bewiesen (siehe Schema B).

RUDOLF LUKEŠ und ALENA ZOBÁČOVÁ
Laboratorium für heterozyklische Verbindungen
der Tschechoslowakischen Akademie, Prag

Sur la pyrodécomposition des aryloxyacétophénones*

La cyclodéshydratation des aryloxyacétophénones en aryl-2 ou 3 benzofurannes peut être effectuée sous l'action de divers agents chimiques, comme l'acide sulfurique en milieu acétique^{1,2}, l'anhydride phosphorique² ou l'acide polyphosphorique³. Dans le seul cas de la thymoxyacétophénone (IV), nous avons pu opérer une telle cyclisation par chauffage prolongé¹.



Cependant, la plupart des aryloxyacétophénones subissent une pyrodécomposition par distillation à la pression normale. Une première étude qualitative de ce phéno-

Dans tous les cas, il y a apparition d'eau et formation de divers autres produits de constitution non identifiée.

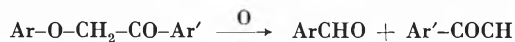
Nous avons examiné la décomposition thermique des phénoxy (I), α et β naphthoxy (II et III), thymoxy (IV) et «para» thymoxy (V) acétophénones ainsi que celle de la diméthyl-4,4' phénoxy acétophénone (VI). Ces composés ont été préparés par condensation de méthyl aryl cétone ω bromées sur des phénols, en présence de CO_3K_2 et en solution acétonique. Ils ont été purifiés par lavage alcalin, distillation sous pression réduite et recristallisations successives dans l'éthanol. Leur structure a été prouvée par l'aptitude qu'ils possèdent à subir une cyclodéshydratation en aryl-3 benzofurannes, d'une part, et par leur condensation avec l'isatate de potassium en acides aryl-2 aryloxy-3 cinchoniniques, d'autre part.

Les pyrodécompositions ont été réalisées en chauffant ces aryloxyacétophénones pendant 15 à 20 min, entre 300 et 400°,

| Ar-O-CH ₂ -CO-Ar' | | ArCHO % | Ar'CHO % | ArOH % | Ar'COOH % |
|--|----------------|----------|----------|--------|-----------|
| Constitution | Récupération % | | | | |
| I: Ar = Ar' = C ₆ H ₅ | 26,5 | 11,5 (*) | | 23 | 8,5 |
| VI: Ar = Ar' = C ₆ H ₄ -CH ₃ (p) | 15 | 20 (*) | | 20 | 10 |
| II: Ar = C ₁₀ H ₈ (α); Ar' = C ₆ H ₅ | 0 | 14,5 | 15,5 | 26 | 10 |
| III: Ar = C ₁₀ H ₈ (β); Ar' = C ₆ H ₅ | 0 | 16 | 7 | 26 | 11,5 |
| IV: Ar = C ₆ H ₃ -C ₃ H ₇ iso(2), CH ₃ (5); Ar' = C ₆ H ₅ | 7,5 | 17,5 | 1,5 | 22,5 | 2,5 |
| V: Ar = C ₆ H ₃ -CH ₃ (3), C ₃ H ₇ iso(4); Ar' = C ₆ H ₅ | 7,5 | 17,5 | 7,5 | 48 | 10,5 |

* Rendement global évalué par rapport à la somme des deux molécules d'aldéhyde susceptibles de se former à partir d'une molécule d'aryloxyacétophénone.

mène nous avait permis d'isoler un acide correspondant à l'acétophénone et de former la phénylhydrazone d'un aldéhyde issu du phénol, dans le cas de sept molécules chimiquement «marquées» par des substitutions différentes sur chaque noyau². En conséquence, nous avons admis que la dégradation thermique des aryloxyacétophénones devait correspondre à un clivage oxydatif, avec remaniement, sans transposition latérale, de la structure éther phénolique en une structure aldéhydique, selon le schéma suivant:



Le présent travail nous a permis d'évaluer les rendements en acide et en aldéhyde, séparés à l'état pur.

Une analyse plus détaillée nous a montré que la pyrodécomposition régénèrait, en outre, une quantité appréciable du phénol initial et engendrait un second aldéhyde dérivé de l'acétophénone. Les produits principaux formés à partir d'une molécule du type Ar-O-CH₂-CO-Ar' sont alors:



* Communication présentée le 12 septembre 1959 à la session d'été de la Société Suisse de Chimie à Lausanne.

¹ R. ROYER et E. BISAGNI, *Bull. Soc. Chim.* 1959, 521.

² R. ROYER et E. BISAGNI, *Bull. Soc. Chim.*, sous presse.

³ W. DAVIES et S. MIDDLETON, *Chem. Ind.* 1957, 599; *Current Trends in Heterocyclic Chemistry*, Butterworths Scientific Publications, Londres 1958, p. 58.

dans un appareil à distiller du type Vigreux. Les distillats ont été mis en solution benzénique et épuisés avec des solutions aqueuses concentrées de CO_3Na_2 puis de NaOH pour en extraire l'acide Ar'-COOH puis le phénol Ar-OH. La solution benzénique résiduelle a été soumise à l'entraînement à la vapeur. Les aldéhydes Ar-CHO et Ar'-CHO ont été séparés par distillation fractionnée de l'entraînat. Des fractions intermédiaires, constituées par des mélanges indémixables de ces deux aldéhydes, n'ont pas été comprises dans l'évaluation des rendements indiqués dans le tableau ci-dessus. L'aryloxyacétophénone non transformée a été séparée par distillation du résidu de l'entraînement.

Les aldéhydes, acides et phénols déjà connus ont été identifiés par leurs constantes physiques et par celles de leurs dérivés de caractérisation. Les pyrodécompositions de IV et V nous ont donné, respectivement, les *isopropyl-2 méthyl-5 benzaldéhyde* (liquide ambré; $E_{764} = 228-230^\circ$; $n_{27,5^\circ} = 1,5285$) et *méthyl-3 isopropyl-4 benzaldéhyde* (liquide ambré; $E_{769} = 245-247^\circ$; $n_{23^\circ} = 1,5385$) inconnus jusqu'à présent.

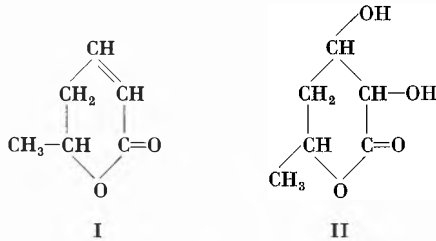
Ces faits viennent en confirmation de nos premières expériences sur la pyrodécomposition des aryloxyacétophénones². Sur le plan pratique, cette pyrodécomposition constitue un nouveau mode de formation des aldéhydes aromatiques. Du point de vue théorique, elle soulève un original problème concernant l'inversion d'une séquence oxygène-carbone fixée sur un cycle.

RENÉ ROYER et EMILE BISAGNI

Laboratoire de Chimie Organique de la Fondation Curie
Institut du Radium, 26, rue d'Ulm, Paris 5^e

Über die Konfiguration des aus Parasorbinsäure hergestellten 4,6-Didesoxyhexonsäurelactons*

Durch Hydroxylierung der Parasorbinsäure (I) mit wäßriger Lösung von Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd wurde in 65prozentiger Ausbeute ein optisch aktives α,β,δ -Trihydroxycapronsäurelacton (II) erhalten.



Es wurde die absolute Konfiguration der Parasorbinsäure durch übliche Ozonisierung geklärt, wobei neben Oxalsäure die rechtsdrehende (+) L- β -Hydroxybuttersäure entsteht. Die absolute Konfiguration der (+) L- β -Hydroxybuttersäure ist aus den Arbeiten von LEVENE und von SERCK-HANSEN ersichtlich. Der rechtsdrehenden β -Hydroxybuttersäure wurde die Konfiguration L zuerteilt.

Die rechtsdrehende Parasorbinsäure gehört daher der L-Reihe an.

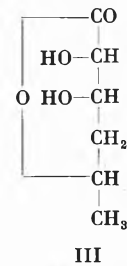
Die Bestimmung der relativen Konfiguration an weiteren Asymmetriezentren ist durch folgende Versuche geklärt.

* Vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

Beim Abbau eines α,β,δ -Trihydroxycapronsäurelactons wurde ein 3,5-Didesoxyptose erhalten, die über das Äthylmercaptal in ein Pentandiol-(2,4) übergeführt wurde. Es wurde die Mesoform des Pentandiols-(2,4) erhalten. Dadurch ist die Beziehung der Hydroxylgruppen an dritten und fünften Kohlenstoffatom einwandfrei bestimmt.

Die Parasorbinsäure hat infolge der zyklischen Form die *cis*-Konfiguration der Doppelbindung. Die Hydroxylierung mittels Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd führt in solchen Fällen zu *erythro*-Verbindungen.

Auf Grund dieser Versuche haben wir dem von uns untersuchten α,β,δ -Trihydroxycaprolacton die Konfiguration des 4,6-Dideoxy-L-gullohexonsäurelactons (III) zuerteilt.



R. LUKEŠ, J. JARÝ und J. NĚMEC

Laboratorium für heterozyklische Verbindungen der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

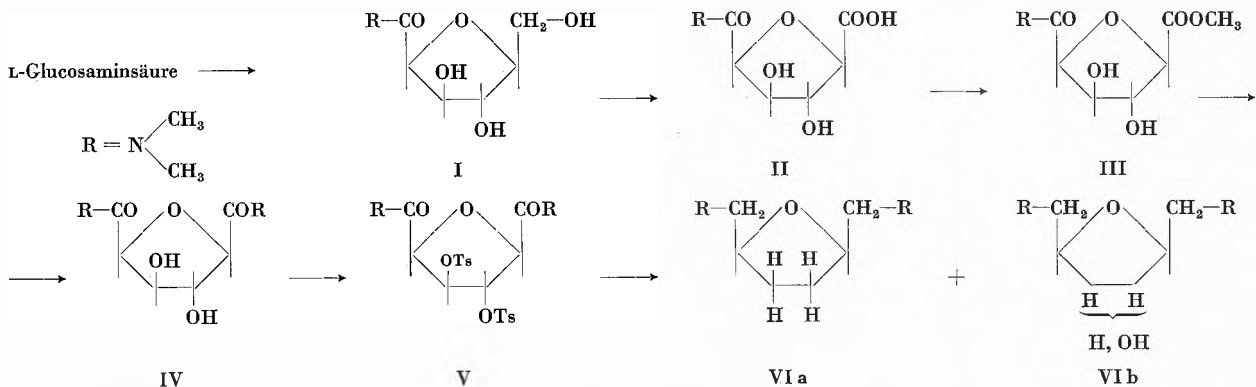
Beiträge zur Stereochemie der Chitarsäure*

Von HARDEGGER und Mitarbeitern¹ wurde das natürliche 2S-Muscarin aus L-Chitarsäure aufgebaut. Diese ist aus L-Glucosaminsäure durch Desaminierung und Tetrahydrofuranringschluß darstellbar, wobei die räumliche Anordnung am Kohlenstoffatom-2 nicht verändert wird².

Das gut kristallisierte D- bzw. L-Chitarsäuredimethylamid I, welches aus der entsprechenden Glucosaminsäure in drei Stufen in über 50prozentiger Ausbeute darstell-

bar ist, wurde mit Salpetersäure bei 65° zum D- bzw. L-epi-iso-Zuckersäuredimethylamid II vom Smp. 194° oxydiert.

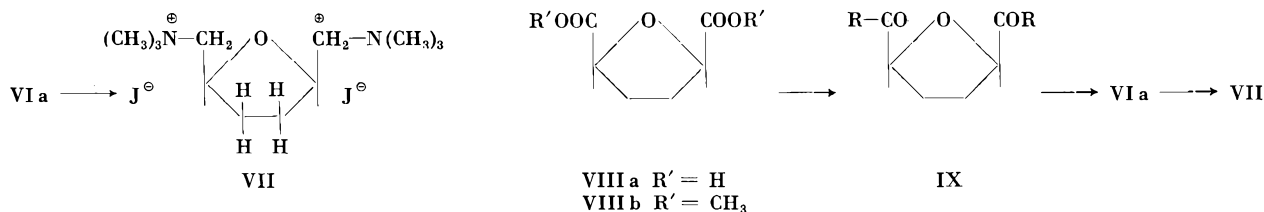
II ergibt über den Methyl ester III (Smp. 164°) das Bisdimethylamid IV vom Smp. 202°, $[\alpha]_D^{20} = \mp 52,2^\circ$. Sein 3,4-Ditosylat V (Smp. 201–202°) wurde mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und das Basengemisch (VIa + VIb) mit Methyljodid in die Bisquaternärsalze übergeführt. Das hydroxylfreie Bismethojodid (VII) vom Smp. 302° (Zersetzung) zeigt keine optische Aktivität.



* Vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

¹ E. HARDEGGER und F. LOHSE, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2383.

² P. A. LEVENE und F. B. La FORGE, *J. Biol. Chem.* 21 (1915) 345, 351; *ibid.* 36 (1918) 89. A. B. FOSTER, *Chem. Ind.* 1955, 627. F. SHAFI-ZADEH, *Advances Carbohydrate Chem.* 13 (1958) 54–6.



Verbindung VII wurde auch aus Tetrahydrofuran-2,5-*cis*-dicarbonsäure (VIIIa) dargestellt. Das aus dem Dimethylester (VIIIb) erhaltene Bisdimethylamid IX (Kp. 143–146°/0,01 mm) ergibt mit Lithiumaluminiumhydrid das 2,5-Bis(dimethylaminomethyl)-tetrahydrofuran VIa. Sein Bismethojodid erwies sich identisch mit der Verbindung VII.

Diese Identität beweist die Annahme, daß sich die C-1- und C-6-Kohlenstofffunktionen des D- bzw. L-Chitarsäure-dimethylamids am Tetrahydrofuranring in *cis*-Stellung

befinden. In der D-Chitarsäure haben somit die Kohlenstoffatome 2 und 5 dieselbe, nämlich D-, und die in der L-Chitarsäure L-Konfiguration.

J. KISS*, E. HARDEGGER und H. FURTER
Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

* Gegenwärtige Adresse: Forschungslaboratorium der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.

Chronique Chronik Cronaca

Adolf Krebs 60jährig. Dr. ADOLF KREBSER, Mitglied des Geschäftsleitenden Ausschusses der J. R. Geigy AG, beging am 4. Oktober 1959 seinen 60. Geburtstag. Als Schüler und Assistent von Prof. Dr. H. E. FIERZ-DAVID doktorierte er 1924 mit dem Thema über *Die katalytische Disulfurierung des Anthrachinons* und trat kurz danach in die J. R. Geigy AG ein. Seine zielbewußten, kritischen Arbeiten, basierend auf umfassenden Kenntnissen der Materie, führten bald zur Auffindung neuer Produkte. Eine beträchtliche Zahl von Eriochrom- und Polarfarbstoffen und später von Cu-Komplex- und Nachkupferungs-farbstoffen entstanden in seinen Laboratorien. Sein Interesse galt aber nicht nur seinem hauptsächlich praktischen Arbeitsgebiet, den Azofarbstoffen, sondern dem Gebiet der Farbstoffe und Zwischenprodukte ganz allgemein, was auch darin zum Ausdruck kam, daß er von 1930 bis 1938 in Friedländers Patentsammlung *Fortschritte der Teerfarbenindustrie* die Kapitel über Anthrachinonfarbstoffe und Zwischenprodukte bearbeitete und in der zweiten Auflage von Ullmanns Enzyklopädie die Bearbeitung der meisten Artikel über Farbstoffe übernahm. Auch an den Kapiteln über Naphthalinderivate war er mitbeteiligt. Mit der Beförderung zum Vizedirektor im Jahre 1942, zum Stellvertretenden Direktor im Jahre 1944 und 1948 zum Direktor erweiterte sich der Verantwortungsbereich von Herrn Dr. KREBSER auf das gesamte Forschungsgebiet der Farbstoffe und der Hilfsprodukte, wobei er es insbesondere unternahm, die Bearbeitung der industriellen Chemikalien zu intensivieren und dabei neue Gebiete in die Zielsetzung der Forschung miteinbezog. Seit 1946 Mitglied der Geschäftsleitung, wurde sein Aufgabenkreis 1955 mit der Übertragung der Verantwortung für die gesamte Forschung auf das Gebiet der Pharmazentika und Schädlingsbekämpfungsmittel ausgedehnt und damit nochmals bedeutend erweitert. Die Übernahme der neuen Aufgaben, die eine intensive Beschäftigung mit biologischen Problemen bedingten, wurde ihm dadurch erleichtert, als sie Gebiete betrafen, die ihn von jeher sehr interessiert und stark angezogen hatten. – Wir wünschen dem Jubilar, daß ihm seine außergewöhnliche Arbeitskraft zur erfolgreichen Bewältigung der umfangreichen Aufgaben noch lange erhalten bleibe.

Mirko Roš 80jährig. Am 20. September 1959 vollendete Prof. Dr. h. c. MIRKO ROŠ, der ehemalige Direktionspräsident der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) und Professor für Baustoffkunde und Materialprüfung an der

ETH, sein 80. Lebensjahr. Von 1926 bis 1949 stand Professor ROŠ außerdem an der Spitze des Schweizerischen Verbandes für Materialprüfungen der Technik (SVMT), den er hatte gründen helfen.

Ruzicka-Preis für Chemie. Der Schweizerische Schulrat der Eidgenössischen Technischen Hochschule hat den Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1959 Dr. ROBERT SCHWYZER, Privatdozent an der Universität Zürich und Forschungschemiker bei der Ciba AG in Basel, verliehen für seine Arbeiten zur Synthese von biologisch wichtigen höhern Polypeptiden.

Eidgenössische Technische Hochschule. Am 1. Oktober 1959 sind 50 Jahre verflossen, seit die ETH auf Grund der Promotionsordnung vom 31. März 1909 das Recht zur Verleihung des *Dokortitels* erhalten hat. Bis heute sind gegen 3000 Kandidaten promoviert worden, welche den Titel eines Doktors der technischen Wissenschaften, der Naturwissenschaften oder der Mathematik tragen. Ferner sind in diesem Zeitraum eine größere Zahl von Ehrenpromotionen erfolgt. Von den Promotionen entfällt rund die Hälfte auf die Abteilung für Chemie. Erster Doktor der ETH war dipl. Ing.-Chem. JEAN PICCARD, und auch die erste Ehrenpromotion wurde einem Chemiker, dem Schulratspräsidenten ROBERT GNEHM, zuteil.

Universität Zürich. Dr. MAX VISCONTINI, bisher außerordentlicher Professor am Chemischen Institut der Universität Zürich, wurde zum ordentlichen Professor für Sondergebiete der organischen Chemie unter Beibehaltung der Stellung als Abteilungsleiter an demselben Institut ernannt.

Universität de Lausanne. M. le Dr GEORGES BRUNISHOLZ, chargé de cours et chef de travaux au Laboratoire de Chimie minérale et analytique, a été nommé professeur extraordinaire à la Faculté des Sciences. D'autre part, l'Université a conféré le titre de professeur associé à M. le Dr ROLAND JAUNIN, chargé de cours et chef de travaux au Laboratoire de Chimie organique.

† *Charles Tschäppät.* Am 12. September starb in Lausanne im Alter von 65 Jahren Dr. CHARLES TSCHÄPPÄT. Der Verstorbene war Chemiker der «Société des Produits électrochimiques» in Bex, Direktor der «Société électrolytique» bei den Dora-Lys-Werken im Aostatal und von 1943 bis zum Frühjahr 1959 Lehrbeauftragter der Elektrothermik und Elektrometallurgie an der Polytechnischen Schule der Universität Lausanne. Dr. TSCHÄPPÄT war auch beratender Ingenieur und technischer Berater von verschiedenen Unternehmen der welschen Schweiz.

† *Walter Dietrich*. Am 21. August starb dipl. Ing. WALTER DIETRICH in seinem 76. Lebensjahr. Der Verstorbene war von 1932 bis 1950 Direktor des Kantonalen Technikums in Burgdorf.

† *Prof. Heilbron*. Prof. SIR IAN HEILBRON, führender britischer Wissenschaftler und Pionier der Entwicklung des synthetischen Penicillins, starb am 14. September 1959 im Alter von 72 Jahren.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 15. Oktober: Prof. Dr. K. CLUSIUS (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Flüssiger Wasserstoff (mit Versuchen). – 29. Oktober: Professor F. G. YOUNG (Department of Biochemistry, University of Cambridge), Insulin and Protein Metabolism.

Chemische Gesellschaft Zürich. 28. Oktober: Generalversammlung. Anschließend: Professor F. G. YOUNG (Cambridge), Insulin and Protein Metabolism. – 6. November: Professor H. MELISSA (Düsseldorf), Neue Wege zur Mikroelementaranalyse.

Photographisches Kolloquium. 22. Oktober: Prof. Dr. H. AMMANN (ETH) und Dr. H. ZWICKY (Typon AG, Burgdorf), Bericht über das Colloque international de photographie scientifique I. – 5. November: Prof. Dr. J. EGGERT (ETH), Bericht über das Colloque international de photographie scientifique II (17.15^h im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

Vortragstagung über die Anpassung der Arbeit an den Menschen. Das Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie der ETH veranstaltet am 6. November 1959 im Auditorium maximum seine 6. Vortragstagung, die dem aktuellen Problem der Anpassung der Arbeit an den Menschen gewidmet ist. Nach einer Einführung von Prof. Dr. med. E. GRANDJEAN (Zürich) sprechen Dr. H. SCHNEUWLIN (Baden) über «Arbeitsplatzgestaltung in der Maschinenindustrie», Prof. Dr. N. P. V. LUNDGREN (Stockholm) über «Menschengerechte Gestaltung der Schwerarbeit», Ph. DE COULON (Neuchâtel) über «Adaptation du travail à l'homme dans la fine mécanique» und Prof. Dr. med. E. GRANDJEAN (Zürich) über «Optische Konditionierung des Arbeitsplatzes». Auskunft über Teilnahmebedingungen erteilt das Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie der ETH, Clausiusstraße 25, Zürich 6.

ILMAC. Die ILMAC, Internationale Fachmesse und Fachtagungen über Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, die vom 10. bis 15. November 1959 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfindet, begegnet, als erste derartige Veranstaltung in der Schweiz, von Tag zu Tag wachsendem Interesse. Bis Mitte August ist die Zahl

der Aussteller auf 262 angestiegen. Die Messhallen 2 bis 5, die zusammen 10000 m² Ausstellungsfläche umfassen, sind voll belegt. Alle bedeutenden Produktionsunternehmen der von der Veranstaltung anvisierten Fachgebiete aus Belgien, Dänemark, Deutschland, England, Frankreich, Holland, Italien, Österreich, Schweden, den USA und der Schweiz sind im Angebot vertreten. In der bewußten Beschränkung auf wenige, sehr eng umschriebene Fachbereiche wird somit die ILMAC den Einkaufsinteressenten eine einzigartige Übersicht der neuesten Errungenschaften in diesen Arbeitsgebieten vermitteln.

VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale. Veröffentlichung der Haupt- und Kurzvorträge. Die während des Kongresses vorgetragenen wissenschaftlichen Originalmitteilungen werden in einem Sammelband herausgegeben. Die Veröffentlichung erfolgt durch den Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau, als Sonderband von etwa 250 Seiten. Der Subskriptionspreis (gültig bis 30. November 1959) beträgt sFr. 40.–, später etwa sFr. 65.–.

Pure & Applied Chemistry. Die Internationale Union für reine und angewandte Chemie hat beschlossen, ab Januar 1960 eine offizielle Zeitschrift, *Pure & Applied Chemistry*, herauszugeben. Sie wird je nach Material in unregelmäßigen Intervallen herauskommen, wobei vorgesehen ist, immer vier Hefte zu einem Band von etwa 600 Seiten zusammenzufassen. Der Abonnementspreis wird etwa £ 5 5s pro Band betragen. Anfragen sind zu richten an den Verleger Butterworths Scientific Publications, 4–5 Bell Yard, London, W. C. 2.

Talanta-Medaille. Die Herausgeber der Zeitschrift *Talanta* und der Verlag, Pergamon Press, kündigen die Schaffung einer Auszeichnung mit Namen «Talanta-Medaille» an, im Werte von 100 Guineen, die für außergewöhnliche Arbeiten auf dem Gebiete der analytischen Chemie verliehen werden soll.

Beilagen. Diesem Heft der *Chimia* sind drei Prospekte beigefügt: 1. Wirbelschichttrockner der Firma Orth GmbH, Böhl (Pfalz). 2. Meßgeräte der Firma Trüb, Täuber & Co. AG, Zürich. 3. Buchprospekt mit Bestellkarte *VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale*. Wir bitten um Beachtung.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

† Dr. Alfred Ebert

Am 26. August 1959 ist Dr. ALFRED EBERT-ENGEL in seinem 78. Lebensjahr verschieden. Aufgewachsen in Zürich, studierte Dr. EBERT an der Chemischen Abteilung der ETH, diplomierte dort 1905 als Ingenieur-Chemiker und doktorierte 1907.

Durch die Firma J. R. Geigy AG kam Dr. EBERT kurz darauf nach Rußland, wo er bei verschiedenen Firmen in leitender Stellung tätig war. Zuzufolge der Revolution sah er sich gezwungen, mit seiner Familie in die Schweiz zurückzukehren, wo er bis 1920 in der Abteilung für industrielle Kriegswirtschaft des EVD arbeitete. Die Jahre 1920 bis 1926 sehen Dr. EBERT als Redaktor der *Technischen Rundschau*, neben welcher er von 1921 bis 1946 auch noch die Redaktion der *Technik- Industrie- und Schweizer Chemiker-Zeitung* betreute. In

den Jahren 1938 bis 1949 war Dr. EBERT erneut bei Firma J. R. Geigy als Chemiker tätig. 1948 erfolgte die Herausgabe des Buches EBERT-RÜST, *Unfälle beim chemischen Arbeiten*. Im letzten Jahrzehnt betätigte sich Dr. EBERT vielfach als Mitarbeiter der *Chimia*, der *Chemischen Rundschau* und der *Technischen Rundschau*.

Dem Schweizerischen Chemiker-Verband diente Dr. EBERT in den Jahren 1927 bis 1940 als Präsident und betreute bis 1945 die Stellenvermittlung des SChV. In Anerkennung seiner jahrelangen, treuen Mitarbeit, welcher in wesentlichem Maße auch das Weiterbestehen des Verbandes in schwierigen Jahren zu verdanken ist, wurde Dr. EBERT von der Generalversammlung am 27. Januar 1945 zum Ehrenmitglied des SChV ernannt. Auch nach seinem Rücktritt aus dem Vorstand im Jahre 1947 bekundete Dr. EBERT bis zu seinem Ableben ein stets waches Interesse für die Entwicklung des SChV

und war stets bereit, seine Mitarbeit zur Verfügung zu stellen, wenn sie gewünscht wurde.

Der Schweizerische Chemiker-Verband verliert mit Dr. A. EBERT ein treues und bewährtes Mitglied, dem er in Dankbarkeit immer ein ehrendes Andenken bewahren wird.

E. A. Dünkelberg

† Prof. Dr. Wilhelm Buser

Am 4. Oktober 1959 ist nach schwerer Erkrankung Prof. Dr. WILHELM BUSER, seit 1. Januar 1956 Präsident der Redak-

tionskommission und Redaktor der *Chimia*, in seinem 43. Lebensjahr in die Ewigkeit abberufen worden. Der Schweizerische Chemiker-Verband und der Verlag der *Chimia* verlieren mit ihm einen hervorragenden Mitarbeiter, dessen große Verdienste um den Ausbau unserer Fachzeitschrift in den letzten Jahren unvergessen bleiben werden.

Ein ausführlicher Nachruf wird folgen.

Schweizerischer Chemiker-Verband

Verlag H. R. Sauerländer & Co. Aarau

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Besichtigung der Reaktoranlagen in Würenlingen

Am 9. September führte die Reaktor AG in ihren Anlagen in Würenlingen eine Presseorientierung durch, mit der Absicht, die Kontakte mit der schweizerischen Fachpresse möglichst eng zu gestalten.

Direktor Dr. SONTHEIM erläuterte nach einer kurzen Begrüßung vor allem die Stellung der Reaktor AG in der schweizerischen Wirtschaft und Wissenschaft. Besonders heute, wo der Übergang der Reaktor AG in ein Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung vorbereitet wird, bestehen darüber in der Öffentlichkeit nur zu oft unklare Vorstellungen.

Wenn auch die Reaktor AG die schweizerischen Hochschulen in ihrer wissenschaftlichen Forschung tatkräftig unterstützt, so ist sie doch andererseits vor allem als zentrale Entwicklungsstelle für den schweizerischen Reaktorbau gedacht. So soll der im Bau befindliche Schwerwasserreaktor Diorit in erster Linie ein Experimentalreaktor werden, der primär nicht rein physikalischen Experimenten dient – Würenlingen kann deshalb nicht mit dem CERN in Genf verglichen werden –, sondern er soll mithelfen, die technischen Probleme des Leistungsreaktorenbaus zu lösen.

Weil heute die Schweiz auf dem Gebiete des Reaktorbaus gegenüber andern Ländern einen beträchtlichen Rückstand aufweist, ist es unumgänglich, daß auch in Zukunft die schweizerischen Bestrebungen sorgfältig koordiniert werden. Eine Chance, daß unser Land überhaupt je einen international konkurrenzfähigen Leistungsreaktor zu bauen imstande ist, besteht nur dann, wenn auch fürderhin eine aktive Zusammenarbeit aller maßgebenden Industriezweige möglich ist.

Die Reaktorforschung ist heute zu kostspielig, als daß ein einzelner Betrieb eine eigene erfolgversprechende Forschung aufziehen könnte, und unser Land ist zu klein, um aus politischen Überlegungen heraus eine Reihe von selbständigen Forschungsstätten zu finanzieren und zu unterhalten. Föderalistisches Denken bei der Industrie wie beim Bunde könnte sich für den schweizerischen Reaktorbau verheerend auswirken.

Die Ausführungen von Direktor SONTHEIM wurden darauf in einem speziellen Vortrag (die Stellung der Reaktor AG im Rahmen der industriellen Reaktorentwicklung) von Vize-Direktor Dr. FRITZSCHE weiter ergänzt.

Die verschiedenen Arbeitsgebiete der Reaktor AG (Physik, Chemie, Metallurgie, Elektrotechnik, Strahlenschutz) wurden anschließend in fünf Kurzvorträgen skizziert.

Einige der wichtigsten Aufgaben, welche der Chemie zufallen, sind die folgenden: Problem der radiolytischen Zersetzung des schweren Wassers durch radioaktive Strahlung; Reinigung der radioaktiv verseuchten Abwässer; Untersuchungen von neuen organischen Kühlmitteln für die Reaktorbrandstoffelemente (Diphenyl, Terphenyl); Isotopenproduktion; Strahlenchemie an Reaktorbaustoffen usw.

Am Nachmittag konnten die Reaktoranlagen besichtigt werden. Während der größte Teil der Laboratorien bereits benutzt werden kann, hofft man, den Schwerwasserreaktor im Laufe des Frühlings 1960 dem Betrieb übergeben zu können.

H. Lengweiler

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage. Band 11, 1. Teil: *Stickstoffverbindungen II*. LVIII + 1178 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1957. Gebunden DM 208.–. Band 11, 2. Teil: *Stickstoffverbindungen II und III*. XLII + 840 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1958. Gebunden DM 155.–. – Die beiden hier zu besprechenden Bände sind einer der wichtigsten Stoffklassen der organischen Chemie, nämlich der der Amine, gewidmet. Die außergewöhnliche Stofffülle hatte zu einer Teilung in zwei Bände gezwungen: Im ersten werden ausschließlich *Synthesen* von Aminen besprochen, im zweiten *Umwandlung* von Aminen sowie in selbständigen größeren Darstellungen einige spezielle Gruppen von Stickstoffverbindungen. – Abweichend von der üblichen systematischen Einteilung in aliphatische, aromatische, primäre, sekundäre usw. Amine werden im ersten Teil die Darstellungsverfahren nach der *Methodik* zusammengefaßt: z. B. Herstellung von Aminen durch direkte Einführung einer Aminogruppe, Amine durch Austausch, Anlagerung, Reduktion, Kondensation usw. Unter diesen einfachen Kapitelüberschriften verbirgt sich ein wahrer Reichtum an synthetischen Methoden, deren Aufzählung im einzelnen hier nicht möglich ist. Jede wichtige Methode wird in ihren Grundlagen und in ihrem Anwendungsbereich umrissen – die Reaktionsmechanismen jedoch nur

kurz, aber mit den notwendigen Hinweisen auf die zuständige Literatur –, dann folgen ausführlich die Anwendungen der Reaktion mit vielen Beispielen. Eingestreut sind eine große Zahl von erprobten Arbeitsvorschriften, wovon ein großer Teil, entsprechend der industriellen Bedeutung der Amine, aus Patent- und Betriebsvorschriften stammt. Der heute oft anzutreffenden Neigung, jede Reaktion mit einem mehr oder weniger berechtigten Autorennamen zu benennen, ist glücklicherweise nur wenig nachgegeben worden. Die Literatur ist im allgemeinen bis 1956, teilweise sogar bis 1957 berücksichtigt. Zitate von Patenten sind sehr häufig. Verfasser der verschiedenen Abschnitte sind H. GLASER, F. MÖLLER, G. PIEPER, R. SCHRÖTER, G. SPIELBERGER und HANNA SÖLL, alles Chemiker der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen. – Im zweiten Teil werden unter dem Begriff «Umwandlung von Aminen» folgende Reaktionen besprochen: Acylierung, Überführung in Amidine, Nitramine, Isonitrile, N-Oxyde, quartäre Ammoniumverbindungen, N-Halogenverbindungen, Olefine usw. Besonders übersichtlich ist das Verhalten der primären und sekundären Amine gegen salpetrige Säure dargestellt. Nicht in diesem Band werden behandelt die aliphatischen bzw. aromatischen Diazoverbindungen. Autoren des Abschnittes sind: H. FREYTAG, F. MÖLLER, G. PIEPER und HANNA SÖLL. – H. BESTIAN faßt sodann die Che-

mie der 3- und 4gliedrigen Alkylenimine zusammen (Herstellung und Umwandlung). Zu einer eigentlichen kleinen Monographie von 246 Seiten ist der Abschnitt «Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Aminosäuren und Derivaten» ausgewachsen (H. WIELAND, RUTH MÜLLER, ELFRIEDE NIEMANN; L. BIRKOFER; A. SCHÜBERL, ANNEMARIE WAGNER; HANNA SÖLLI). Der Abschnitt über «Herstellung und Umwandlung von Lactamen» reicht vom β -Lactam bis zu den hochgliedrigen Vertretern (H. SCHNELL, J. NENTWIG; TH. WIELAND). In dem von J. GOERDELER verfaßten Abschnitt über Herstellung und Umwandlung von quaternären Ammoniumverbindungen ist die Besprechung des Hofmannschen Abbaus leider allzu kurz ausgefallen (2½ Seiten). Der Band wird beschlossen von dem von A. DORLARS geschriebenen Abschnitt über «Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Stickstoff-Schwefel-Verbindungen». Darunter fallen aliphatisch und aromatisch substituierte N-Sulfonsäuren, N-Sulfinsäuren und N-Sulfensäuren sowie deren Derivate. Die Literatur ist im zweiten Teil bis 1957, zum Teil sogar bis Anfang 1958 berücksichtigt. Druck und Ausstattung beider Bände sind sehr gut. Formeln werden in reichem Maße verwendet. Druckfehler konnten bei der kursorischen Lektüre nur sehr wenige entdeckt werden (ein kurzes Druckfehlerverzeichnis ist beigegeben). Autoren- und Sachregister sind reichhaltig (Zitat des Hofmann-Abbaues, Seite 638, fehlt im Sachregister), der Text ist allgemein übersichtlich gegliedert und meist flüssig geschrieben. Der präparativ arbeitende Chemiker erwartet mit Ungeduld das Erscheinen weiterer Bände der *Methoden der organischen Chemie*. C. H. Eugster

Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen. 2., neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von H. SIMON und R. SUHRMANN. XII + 747 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958. Gebunden DM 97.50. – In der Reihe von Werken über den lichtelektrischen Effekt und seine Anwendung, die seit dem Kriege veröffentlicht wurden, ist nun auch der «Simon-Suhrmann» in neuer, zweiter Auflage erschienen. Die erste Auflage datiert aus dem Jahr 1932. In das inzwischen verstrichene Vierteljahrhundert fallen die Entdeckungen neuer Photokathoden vom sogenannten Legierungstyp und die erfolgreiche Kombination von Photoeffekt und Sekundärelektronenemission, die zum vielseitig anwendbaren Photomultiplier führte. Vor allem aus militärischen Gründen erlebte die Bildwandler-technik, speziell für Infrarot, einen großen Aufschwung, und schließlich sind wesentliche Fortschritte der engen Verbindung mit dem Fernsehen zu verdanken, d. h. der Technik der Bildaufnahmeröhren. All diese Sachgebiete werden eingehend, teilweise unter Zuziehung weiterer Autoren, behandelt und mit kapitelweise beigegebenem, reichhaltigem Literaturverzeichnis untermauert. Gleiches gilt vom inneren Photoeffekt, speziell seinen Neuheiten, wie Bleisulfidschichten, Kadmiumsulfidkristallen usw. Die prinzipiellen Grundlagen werden in den elementarerer Zügen aufgezeigt. – Offensichtlich ist der größere Umfang der dem äußeren Photoeffekt gewidmeten Abschnitte. Rein objektiv ist das durch seine, wenigstens bis heute, entschieden größere technische Wichtigkeit bedingt. – Wie in der ersten ist auch in der vorliegenden Auflage die Meßtechnik von lichtelektrischem Strom und Spannung geschildert. Einen etwas zwispaltigen Eindruck hinterlassen dem Referenten auch in dem hier rezensiertem Buch die technologischen Angaben: dem Normalleser dürfte das Formierschema auf S. 266 völlig unverständlich sein, trotz oder vielmehr wegen seiner Ausführlichkeit; dagegen ist er sicher nicht imstande, sich andernorts das zu ergänzen, was zwischen den Zeilen steht und vielleicht am wichtigsten ist (z. B. Abschnitt über die PbS-Schichten, S. 306/7). – Die rein phänomenologische – um nicht zu sagen kochbuchartige – Rekapitulation von eigenen und anderen Rezepten ist platzmäßig beschränkt. Alle Details lassen sich in diesem Rahmen sowieso nicht angeben, und eine Fassung des Herstellungsvorganges nach grundsätzlichen Punkten, eventuell unter Angaben von wenigen, aber wichtigen Spezialhinweisen, dürfte nützlicher sein. Es sei noch ein ergänzender Hinweis gestattet auf die Arbeiten von P. RAPPAPORT (*J. Appl. Physics* 25 [1954] 288) und WARCO *et al.* (*J. Appl. Physics* 27 [1956] 1311) wegen ihrer grundsätzlichen Wichtigkeit zum Verständnis von Ag-Mg-, Cu-Be- und anderen Dynodenmaterialien. – Die Ausstattung, aber auch der Preis des Buches entsprechen der gewohnten Springerschen Norm.

W. Baumgartner

Steric Effects in Conjugated Systems. Proceedings of a Symposium held at the University Hull 15th–17th July 1958 by the Chemical Society. Herausgegeben von G. W. GRAY. VIII + 181 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 30s. – Im Juli 1958 fand in Hull ein Symposium der Chemical Society über sterische Effekte in konjugierten Systemen statt; das vorliegende Büchlein gibt die Vorträge und Diskussionsvoten wieder. Die Hauptinteressen liegen einerseits auf dem Gebiet der Spektren (Beiträge von

COULSON, BEAVEN, BARKER, DEWAR, FORBES, WAIGHT, ERSKINE und WEPSTER), andererseits bei der Untersuchung von Substitutionsreaktionen (H. C. BROWN, CHAPMAN, FARTHING, NAM, DALLINGA, SMIT, MACKOR); außerdem kamen einige Spezialuntersuchungen aus dem Diphenylgebiet zum Wort. – Der Wert des Büchleins liegt darin, daß es die heute viel diskutierte Frage nach der sterischen Beeinflussung von Resonanz von sehr verschiedenen Aspekten behandelt und die aktuellen Probleme zeigt. Es wird jeden an der modernen Entwicklung interessierten Chemiker anziehen.

H. Dahn

Crystal Structures. Supplement IV. Ergänzungen zu Kapitel IX, X, XIII–XV (1959). Von R. W. G. WYCKOFF. Interscience Publishers, New York 1959. Preis \$ 22.00 (in Form loser Blätter). – Das vorliegende Supplement IV bringt Ergänzungen zu den Kapiteln IX (Verbindungen vom Typus $R_x(MX_m)_y$, X (Hydrate und Ammoniakate), XIII (aliphatische), XIV (aromatische) und XV (alicyclische und heterozyklische Verbindungen) sowohl bezüglich Text, Tabellen, Figuren und Bibliographien. Die Darstellung hat das bewährte hohe Niveau des Autors. Mit dem bald erscheinenden Supplement V wird das Werk abgeschlossen sein. Dieses soll enthalten: Zusätzliche Figuren zu den Kapiteln IX–XIII, Formel- und Namenregister der anorganischen Verbindungen, ausführliches Register der organischen Verbindungen und Bibliographien für die Jahre 1914 bis 1934 aus den beiden Büchern des Verfassers *The Structure of Crystals* (1931) und *Supplement to the Structure of Crystals* (1934). W. Nowacki

Preparation of Single Crystals. Von W. D. LAWSON und S. NIELSEN. VII + 255 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 45s. – In dieser «Semi-conductor monograph» werden hauptsächlich die Methoden zur Züchtung möglichst reiner und vollkommener Einkristalle von Halbleiterverbindungen beschrieben. Das Zonenschmelz- und andere Verfahren werden eingehend behandelt. Hieran schließt sich ein Kapitel über die chemische Analyse von Halbleitern und über deren Herstellung sowie über Fehlstellen in Kristallen und Kristallwachstum an; den Schluß bildet ein Abschnitt über die Wechselwirkungen der Kristallfehlstellen. – Das Buch ist ohne große mathematische Hilfsmittel flüssig geschrieben und wird seinen Zweck sicherlich erfüllen.

W. Nowacki

Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen. «Fortschritte der physikalischen Chemie», Nr. 4. Von B. HONIGMANN. XII + 161 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1958. Geheftet DM 26.–. – Das Buch gibt einen Überblick über die experimentellen Verfahren, deren Anwendung zum Studium der Beziehungen zwischen Gleichgewichts- (Form minimaler Oberflächenenergie) und Wachstumsformen notwendig ist. Dies ist zu begrüßen, da das Habitus-Tracht-Problem bisher vorwiegend allein anhand beobachteter Wachstumsformen erörtert worden ist. Die Monographie gliedert sich in folgende Kapitel: Einführung, Kristallzüchtung (aus Dampf, Lösung und Schmelze), experimentell beobachtete Wachstumsformen, Methoden zur Bestimmung der Tracht der Gleichgewichtsform und dieser selbst, Methoden zum Studium des Wachstums einzelner Kristallflächen, Theorie. – Es wird gezeigt, daß es notwendig ist, die physikalisch-chemischen Erörterungen der Probleme des Kristallwachstums auf die GIBBSsche Bedingung zurückzuführen. Arbeiten, in denen versucht wird, die Form wachsender Kristalle allein oder vorwiegend auf die Gittersymmetrie zurückzuführen (BRAVAIS – NIGGLI – DONNAY und HARKER) bleiben unberücksichtigt; ebenso solche, in denen Kristallgleichgewichtsformen rein thermodynamisch interpretiert werden, ohne die Betrachtungen an Gittermodellen zu berücksichtigen. – Das Buch gibt eine gute, begrifflich klare Einführung in die Gedankenwelt von GIBBS – KOSSEL – STRANSKI – VOLMER und deren experimentelle Begründung.

W. Nowacki

Bakteriochemie. Von E. M. GUBARJEW. VII + 218 Seiten. VEB Verlag Gustav Fischer, Jena 1958. Gebunden DM 25.80. – Nach dem Titel müßte das Buch von GUBARJEW als willkommene Neuerscheinung bewertet werden; nach dem Inhalt erfüllt es diese Erwartungen nicht. Die Darstellung des Stoffes erreicht in keiner Weise einen internationalen Standard, sondern verfolgt in erster Linie die Tendenz, die Priorität sowjetischer Forscher auf allen Wissensgebieten darzutun. Wesentliche Erkenntnisse gehen in weitschweifigen Erörterungen unter und vermischen sich mit Belanglosigkeiten und unzulänglichen technischen Angaben (Herstellung von Nährböden, Extraktionsverfahren usw.). Ebenso mäßig wie der Inhalt ist die Übersetzung.

C. Hallauer

Molekülbau. Theoretische Grundlagen und Methoden der Strukturermittlung. Sammlung Göschen, Band 786. Von W. SCHULZE. 123 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1958. Geheftet DM 2.40. – Dieses Göschen-Bändchen wendet sich an den Studenten, dem ausführliche Monographien über die Methoden der Molekülstrukturermittlung zu teuer und zu schwierig sind. Vorausgesetzt wird die Kenntnis der Differential- und Integralrechnung. Inhalt: Grenzen

des Molekülbegriffs, Molekülvolumen in Gasen und Flüssigkeiten, Einwirkung elektrischer und elektromagnetischer Wechselfelder, Absorptionsspektren und Streuspektren. Die knappe und klare Darstellung (122 Seiten und 43 Figuren) machen das Büchlein empfehlenswert.

E. Rey

Stöchiometrische Aufgabensammlung. Sammlung Göschen, Band 452. Von W. BAHRDT und R. SCHEER. 118 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1957. Geheftet DM 2.40. – Der Zweck dieser vortrefflichen Aufgabensammlung ist, anhand einer großen Zahl von praktischen Beispielen (mit den Lösungen), die vielfältigen Möglichkeiten der rechnerischen Behandlung elementarer chemischer und chemisch-physikalischer Probleme aufzuzeigen. Dem Rechnen in der Chemie muß gebührend Platz eingeräumt werden. Laboranten, Studenten und Lehrer werden gerne nach dieser Aufgabensammlung greifen.

E. Rey

Theoretical Organic Chemistry. Proceedings and Discussions of the Kekulé Symposium, London, September 1958. XVII + 298 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 50 s. – Es handelt sich um eine Veröffentlichung der 19 Referate des Kekulé-Symposiums, das anlässlich der 100-Jahr-Feier der Begründung der organisch-chemischen Strukturtheorie im September 1958 in London stattfand. Nach einem von P. E. VERKADE verfaßten Lebenslauf von AUGUST KEKULÉ folgen zunächst fünf Vorträge über theoretische Probleme der organischen Chemie. Dabei werden im allgemeinen gewisse Vorkenntnisse vorausgesetzt, andererseits aber sind die für die Chemie wesentlichen Resultate in den Vordergrund gestellt, ohne daß allzuweit in die mathematischen Einzelheiten der wellenmechanischen Behandlung der Probleme eingegangen wird. Einige dieser theoretischen Referate sind eher Zusammenfassungen, die im wesentlichen bekannte Tatsachen wieder in Erinnerung rufen. Doch an anderen Stellen werden auch neue Ergebnisse zum ersten Male in breiterem Rahmen wiedergegeben, so z. B. in der ausgezeichneten Zusammenfassung von C. A. COULSON über die Einflüsse von Bindungsordnung und Elektronenbahn-Hybridisierung auf Bindungslängen und in der neuartigen theoretischen Behandlung der Doppelbindung durch L. PAULING (*bent bonds*). Zwölf Referate behandeln chemische Reaktionsmechanismen, die sich auf kinetische Daten gründen. Einige Titel seien hier in willkürlicher Auswahl als Beispiele erwähnt, um einen Gesamteindruck zu vermitteln: C. K. INCOLD: Nukleophile oktaedrische Substitution, C. A. GROB: Fragmentierungsreaktionen, J. F. BUNNETT, Nukleophile Substitutionen an ungesättigten Zentren, R. HUISGEN, Der Eliminationsmechanismus in der aromatischen nukleophilen Substitution, P. B. D. DE LA MARE, Aromatische Halogenierung, M. SZWARC und J. H. BINKS, Radikal-Reaktionen. So wird im ganzen ein Querschnitt durch ein sehr breites Gebiet gegeben. Für denjenigen, der an der theoretischen oder physikalischen organischen Chemie besonders interessiert ist und sich über ihren heutigen Stand auf dem laufenden halten möchte, wird das Buch sehr wertvoll sein.

A. V. Willi

Die Polarchemie des Kautschuks und der Kolloide. Von H. FEUCHTER. 78 Seiten. Verlag A. W. Gentner, Stuttgart 1959. Gebunden DM 12.–. – In dem vorliegenden kleinen Werk wird versucht, die Natur des Kautschuks nach neuen Gesichtspunkten, nämlich vom Standpunkt der «Polarität», zu erklären. Es handelt sich um die Fortsetzung eines früheren Buches des gleichen Verfassers über *Die Polarnatur des Kautschuks*. Das Buch setzt sich über die allgemeinen Anschauungen über den Aufbau und die Eigenschaften des Kautschuks in vielen Punkten hinweg und führt durchaus neue Bezeichnungen ein, die abgelehnt werden müssen. Als elementare kolloide Strukturform des Kautschuks werden die Begriffe «Enyle» und «Zyklane» eingeführt. Die Darstellung des Stoffes ist in vielen Punkten unverständlich, wie z. B. auf S. 17: «... Der transpolare 8er-Ring von C-C-Bindungen mit seinem Kristalldefekt und seiner Außenspannung ist der Elastophor der Elastizität der Elastomeren und der transpolare 4er-Ring mit seiner Innenspannung der Plastophor der Plastomeren der Hochpolymerie.» Auf Seite 27 wird der Aufbau der Materie folgendermaßen definiert: «Die Materie und ebenso die damit verbundene Energie besteht aus einer Häufung von Elementarbindungen aus Elektronen in verschiedenen Gewichten, Richtungen und Schaltungen als Polarisationsseffekt.» Auf Seite 40 ist «die Polarität die Natur und die Natur die Polarität von Bindungen; beides ist das Leben und die Liebe, der Haß und der Tod, die Vernunft und die Geistigkeit des Menschen in jeder Potenz, an jedem Ort und zu jeder Zeit». Nach Seite 41 ist das Leben «ein individuelles, polyfunktionelles, hochpolymeres, copolymeres Kolloid und besteht in einem organischen und durch Beanspruchung und Anpassung organisierten Verband aus Einzelbindungen in multiplen Proportionen». Die Wärme entsteht, auf Seite 46, «durch Paarung zweier zyklisch gebundener Elektronen zu einer Wärme-

einheit, einem Wärmemolekül, einem Thermophor mit einem bestimmten Drall der Bewegung». Auf Seite 61 wird als Beweis für das Molekulargewicht des Kautschuks (Oktakisdiisobutatenrenyl) die Molekulargewichtsbestimmung von PUMMERER und Mitarbeitern in Menthol angeführt. Auf Seite 34 heißt es: «Die schönste Gabe, die wir Gott verdanken, ist eine beschwingte Phantasie.» Von dieser Gabe hat der Verfasser der Schrift reichlich Gebrauch gemacht. Jedenfalls kann das Buch nicht den Anspruch erheben, das Kautschukproblem von der wissenschaftlichen Seite aus betrachtet zu haben.

H. Hopff

Phenolic Resin Chemistry. Von N. J. L. MEGSON. VII + 323 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 65 s. (Academic Press Inc., New York, \$ 10.80.). – In dem vorliegenden Werk wird die Chemie der Phenolharze vom rein wissenschaftlichen Standpunkt aus dargestellt, wobei auf die Arbeiten vor 1939 nur kurz Bezug genommen wird. Außerdem ist eine Beschränkung auf die Reaktion von Phenolen mit Formaldehyd erfolgt. Die technische Seite der Phenolharzchemie ist praktisch unberücksichtigt geblieben. Nach einer allgemeinen Einführung und einer kurzen historischen Übersicht werden die Umsetzungen der Phenolalkohole durch Erhitzen und die speziellen Reaktionen von Phenolen und Phenolalkoholen behandelt. Ein anderes Kapitel ist der ammoniakalischen Kondensation gewidmet und ein weiteres den Synthesen. Reaktionskinetische Betrachtungen sowie zwei Kapitel über die Feinstruktur der Phenolharze und die Fraktionierung und Verwendung chromatographischer Methoden ergänzen die in jeder Hinsicht interessante Übersicht über den gegenwärtigen Stand des Phenolharzgebietes. Das Buch kann jedem, der sich auf dem Kunststoffgebiet wissenschaftlich betätigt, sehr empfohlen werden.

H. Hopff

Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 3, 1956/57. Herausgegeben von H. MIESSNER und U. GRIGULL. XX + 977 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Gebunden DM 66.–. – Der dritte Band dieser Fortschrittsberichte weist, entsprechend der rasch zunehmenden Flut von Veröffentlichungen über Verfahrenstechnik, gegenüber dem vorhergehenden einen bedeutend größeren Umfang auf. Die Anordnung des Stoffes ist nur wenig verändert worden. Von den grundlegenden Abschnitten ist jener über die Strömungslehre wesentlich erweitert worden, während neu aufgenommene Abschnitte von der Rheologie, der Physik und Technik höchster Temperaturen und der Korngrößenanalyse handeln. Von der langen Reihe der Abschnitte über die Einheitsoperationen ist für jene von geringerem Umfang eine alternierende Erscheinungsweise vorgesehen. Größere Schlüsselkapitel fassen die Fortschritte auf den Gebieten der Werkstoffe, Korrosion und Meß- und Regelungstechnik zusammen. – Die alle zwei Jahre erscheinenden Fortschrittsberichte sind dem Verfahrenstechniker, der über die neueste, auf Hunderte von Zeitschriften verteilte Literatur unterrichtet sein will, unentbehrlich. Sie erlauben mit geringem Zeitaufwand eine gründliche Orientierung über neue Verfahren und Methoden. Der Stoff ist von Fachleuten kritisch gesichtet, sehr übersichtlich angeordnet und wird durch ausführliche Literaturverzeichnisse ergänzt.

A. Bieler

Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids. Herausgegeben von der American Society of Mechanical Engineers. X + 472 Seiten. McGraw-Hill Book Co., London 1959. Gebunden 97 s. – Das Werk enthält 42 Vorträge, die an einem Symposium der *Heat Transfer Division* der *American Society of Mechanical Engineers* im Februar 1959 gehalten worden sind. Sie betreffen Fragen der Thermodynamik und des Wärmeüberganges von Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen und sind in neun Abschnitte gegliedert. Neben der Wärmeleitfähigkeit, Diffusion und Viskosität werden hauptsächlich die Druck-Volumen-Temperatur-Beziehungen bestimmter Stoffe oder Gemische behandelt. Als Beispiel hierfür soll eine größere Arbeit über die thermodynamischen und elektrischen Eigenschaften des Stickstoffs erwähnt werden. Das weite Temperaturgebiet von 5000 bis 30000°K bei Drucken von 0,2 bis 100 at erlaubt eine umfassende Darstellung und schließt auch die Dissoziations- und Ionisationserscheinungen ein. Das große Buchformat ermöglicht eine deutliche Wiedergabe der zahlreichen Figuren, Tabellen und insbesondere der Diagramme. Jeder Arbeit ist eine ausführliche Bibliographie beigefügt.

A. Bieler

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. X. Herausgegeben von D. D. ELEY, W. G. FRANKENBURG, V. I. KOMAREWSKY und P. B. WEISZ. XVI + 326 Seiten. Academic Press, New York 1958. Gebunden \$ 11.–. – Von den Gründern und Herausgebern der *Advances in Catalysis* sind V. I. KOMAREWSKY und W. G. FRANKENBURG im Jahre 1957 kurz nacheinander gestorben. In Band X wird dieser beiden Forscher gedacht, welche sich um das Gebiet der Katalyse in den Jahren des Überganges von der Empirie zur wissenschaftlichen Forschung sehr verdient gemacht haben. Der neue Band enthält

Arbeiten von zehn Forschern, die wie in den früheren Bänden vorwiegend die Grundlagen, dazu aber auch die technische Anwendung der Katalyse behandeln. Die meisten Arbeiten befassen sich mit der Natur der aktiven Katalysatoroberfläche, so mit den Infrarotspektren adsorbierter Moleküle, dem Einfluß der Kristallflächen auf die Katalyse, der Natur der aktiven Zentren bei der katalytischen Dehydrierung und der Aktivität oxydischer Oberflächen. Die technische Anwendung der Katalyse ist mit einer Arbeit über die Alkylierung von Paraffinen und Aromaten vertreten. Den Schluß des Bandes bildet eine umfangreiche Publikation über Struktur und Aktivität von metallischen Katalysatoren auf Kieselsäure und deren Anwendung bei der katalytischen Hydrierung. Inhalt und Ausstattung des Bandes entsprechen der guten Tradition, welche sich die Buchreihe im kurzen Zeitraum von zehn Jahren bereits geschaffen hat.

A. Bieler

Kalium-Symposium 1957. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut, Bern 1959. 420 Seiten. – Der Band enthält 16 Vorträge, die am vierten Kongreß des Internationalen Kali-Institutes im Jahre 1957 in Wien gehalten worden sind. Während die früheren Symposien Themen allgemeiner Natur über die Kalidüngung behandelten, beschäftigte man sich auf der Wiener Tagung statt mit bestimmten Pflanzenarten mehr mit den Wiesenpflanzen als einer Form der Pflanzengesellschaften, welche neue Düngungsprobleme aufwerfen. Die Vorträge verteilen sich auf vier Gruppen, in denen allgemeine Fragen der Kalidüngung von Wiesen, die Kalidüngung in verschiedenen Gebieten und die speziellen Probleme der österreichischen Landwirtschaft besprochen wurden. In seiner vorzüglichen Ausstattung und Illustration, zum Teil in Mehrfarbendruck, entspricht der Band den früheren entsprechenden Publikationen des Kali-Institutes.

A. Bieler

50 Jahre SWWL. Festschrift zum 50-jährigen Bestehen der Sauerstoff- und Wasserstoff-Werke AG Luzern. 71 Seiten. Luzern 1959. – Die 50 Jahre der Firma beziehen sich auf ihre heutige Rechtsform, während die Betriebsaufnahme in Luzern bereits im Jahre 1897 erfolgte, als die *Oxydrique Brüssel* dort eine Wasserzersetzungsanlage auf dem Gelände des Transportunternehmers ARNOLD GMÜR errichtete. Dieser darf als der eigentliche Gründer der Firma gelten, da er bereits 1898 den Betrieb selber übernahm und diesen 1909 zusammen mit CARL VON LINDE in eine Aktiengesellschaft überführte. Die anfänglich sehr geringe Produktion stieg rasch an und umfaßt heute, auf sechs Werke verteilt, neben Wasserstoff, Sauerstoff und Acetylen-Dissous unter anderem auch verschiedene Gasgemische, Argon sowie reinen Sauerstoff und Stickoxydul für medizinische Zwecke. Die kompendiös geschriebene und ausgezeichnet illustrierte Festschrift gibt Auskunft über Werden und heutigen Bestand der Firma. Den Chemiker, welcher mit ihren Erzeugnissen in Berührung kommt, werden besonders auch die Ausführungen über die Gaserzeugungsanlagen wesentlichen Sicherheitsvorrichtungen und die Flaschenkontrolle interessieren.

A. Bieler

Die Festigkeit der Apparate und Maschinen für die chemische Industrie. Von S. B. KANTOROWITSCH. 609 Seiten. VEB Verlag Technik, Berlin 1955. Gebunden DM 25.–. – Das vom Staatssekretariat für Hochschulwesen mit Unterstützung des Kulturfonds der Deutschen Demokratischen Republik herausgegebene Werk ist aus dem Russischen übersetzt und als Lehrbuch für Hochschulen eingeführt wor-

den. Der Stoff beruht auf wissenschaftlich abgeleiteten Rechenmethoden und eignet sich für künftige Konstrukteure und Betriebsingenieure. Das Buch faßt aus der Festigkeitslehre alles zusammen, was für Apparate und Maschinen der chemischen Industrie wichtig ist. Der Stoff ist übersichtlich in die Kapitel über dünnwandige Behälter, dickwandige Behälter, dünne Platten, schnellrotierende Körper und Körper unter schwingender Beanspruchung gegliedert. Das Literaturverzeichnis berücksichtigt fast nur russische, zum Teil in das Deutsche übersetzte Publikationen.

A. Bieler

Notions pratiques de Génie chimique. Corrosion, Transmission de chaleur, Pompes à vide. Von P. BACHMANN. 152 Seiten. Georg, éditeur, Genève 1959. Broschiert Fr. 12.–. – Das auf praktischen Erfahrungen beruhende kleine Werk ist für den Anfänger in der Praxis bestimmt und behandelt einzelne, untereinander nicht direkt in Zusammenhang stehende Fragen der chemischen Verfahrenstechnik. Dem der Korrosion gewidmeten Hauptteil schließen sich Kapitel über Wärmeübertragung und Vakuumpumpen an, die sich alle durch klare und leichtverständliche Darstellung auszeichnen.

A. Bieler

L'Industrie Chimique en Europe. Etude préparée par le Comité de Produits Chimiques en Octobre 1958. 217 Seiten. L'Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1959. Broschiert Fr. 10.–. – Der neue Bericht der OECE über die Situation der chemischen Industrie in Europa umfaßt das Jahr 1957 und das erste Semester 1958. Außer allgemeinen Ausführungen über den internationalen Handel in chemischen Produkten enthält der Bericht Angaben über die Situation in den verschiedenen Ländern und Produktionszweigen. Ein Anhang enthält ausführliche statistische Angaben.

A. Bieler

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie (mit Ausnahme der quantitativen Analyse). 3., neubearbeitete Auflage. Von G. JANDER und H. WENDT. XIX + 421 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1959. Gebunden DM 22.–.

Hormone. Einführung in ihre Chemie und Biologie. Von H. OLDRICH. XI + 633 Seiten. VEB-Verlag Gustav Fischer, Jena 1959. Gebunden DM 40.–.

Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie, Band II, Lieferung 3. Von H. LIEBMAN. 321–480 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1959. Broschiert DM 20.–.

Repetitorium der Chemie. Von W. RADMACHER. 524 Seiten. Verlag Girardet, Essen 1959. Gebunden DM 16.80.

Klärung und Filtration. Von F. KUTTER. 75–162 Seiten. Schweizerischer Bierbrauer-Verein, Zürich 1959. Broschiert Fr. 8.–.

Property Measurements at High Temperatures. Von W. D. KINGERY. XII + 416 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1959. Gebunden \$ 16.50.

Einführung in die Chemische Physiologie. Von E. LEHNARTZ. 11. Auflage. XVI + 627 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 48.–.

Chemical Engineering Economics. Von C. TYLER und C. H. WINTER jr. 4. Auflage. IX + 192 Seiten. McGraw-Hill Book Company, London 1959. Gebunden 54 s 6 d.

Economie Wirtschaft Economia

Die Prüfung der Lage in der chemischen Industrie bei den Mitgliedstaaten der OECE durch Arbeitsgruppen der Kommission für chemische Produkte

Drei Arbeitsgruppen der Kommission für chemische Produkte der OECE vereinigten sich in Paris zur Prüfung der gegenwärtigen Lage in verschiedenen Sektoren der chemischen Industrie in Europa.

Farbstoffe. Nach einem fühlbaren Anstieg im Jahre 1957 fiel die Produktion von Farbstoffen 1958 um 15 %. Diese Verminderung erklärt sich aus den Schwierigkeiten bei der Textilindustrie. Die Verkaufspreise bei den Verbrauchern sind leicht gesunken, aber man bucht eine Tendenz zum Anstieg des mitt-

leren Einzelpreises, welche die Erhöhung der Produktion an Farbstoffen höherer Qualität veranschaulicht. Die Besserung der allgemeinen wirtschaftlichen Situation und die wieder ansteigende Aktivität im Textilsektor in den meisten Ländern werden bestimmt 1959–1960 eine vermehrte Nachfrage nach Farbstoffen bringen.

Petrochemie. Seit im Jahre 1943 die erste petrochemische Fabrik in Westeuropa in Betrieb genommen wurde, sind in dieser Industrie 775 Millionen Dollar investiert worden. Seit Ende 1957 ergibt sich eine Vermehrung von mehr als 225 Millionen Dollar, d. h. ungefähr 40 %. Zwei Länder, Belgien und Dänemark, welche bis dahin keine petrochemische Industrie besaßen, fingen 1958 mit der Produktion von Petroleum-

derivaten an. Man erwartet für die Zukunft einen noch schnelleren Anstieg der Investitionen, welche Ende 1961 1600 Millionen Dollar überschreiten dürften. Von diesem Zeitpunkt an wird sich Österreich den Ländern, welche schon eine petrochemische Industrie besitzen, anschließen. Der totale Gehalt an Kohlenstoff der in den Mitgliedstaaten hergestellten Petrolderivate stieg von 630000 Tonnen im Jahre 1957 auf 813000 Tonnen im Jahre 1958. 1959 dürfte sie 1225000 Tonnen

erreichen (+ 50 %), und die Zufuhr von Rohstoffen wird voraussichtlich 5 Millionen Tonnen betragen.

Plastik. Der Verkauf von Plastikmaterialien bei den Mitgliedstaaten hat sich 1958 gegenüber 1957 um 15 % erhöht auf 1,6 Millionen Tonnen. Der größte Anstieg in absoluten und prozentualen Werten ist bei den thermoplastischen Materialien zu verzeichnen. Er beträgt 20 %. Es wird erwartet, daß die Produktion von Plastik weiter ansteigen wird. B.

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im August 1959, verglichen mit August 1958, sowie kumulativ für Januar bis August 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

| Warengruppen | August 1959 | August 1958 | Januar bis August (kumulativ) | |
|---|----------------|---------------|-------------------------------|----------------|
| | 1959 1958 | | | |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 53 933 | 47 358 | 443 070 | 396 248 |
| b) Chemikalien* | 19 784 | 15 149 | 150 913 | 127 208 |
| c) Farbwaren | 29 847 | 23 086 | 234 733 | 176 498 |
| d) Fette, Öle usw.** | 3 719 | 2 813 | 25 173 | 21 697 |
| Total | 107 283 | 88 406 | 853 889 | 721 651 |

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
 ** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat August 1959, verglichen mit August 1958, sowie kumulativ für Januar bis August 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

| Kategorien | August 1959 | August 1958 | Januar bis August (kumulativ) | |
|--|----------------|----------------|-------------------------------|------------------|
| | 1959 1958 | | | |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Maschinen | 124 916 | 121 074 | 1 053 694 | 1 018 350 |
| Fahrzeuge | 4 282 | 5 473 | 40 942 | 57 856 |
| b) Uhren | 65 382 | 66 850 | 640 455 | 680 674 |
| Instrumente und Apparate | 42 140 | 39 507 | 342 631 | 341 625 |
| c) Chemische Erzeugnisse | 107 283 | 88 406 | 853 889 | 721 651 |
| d) Textilien | 73 092 | 67 088 | 625 387 | 604 133 |
| e) Erzeugnisse diverser Industrien | 112 125 | 102 435 | 930 700 | 814 865 |
| Total | 529 220 | 490 833 | 4 487 698 | 4 239 154 |

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat August 1959, verglichen mit August 1958, sowie kumulativ für Januar bis August 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

| Warengruppen | August 1959 | August 1958 | Januar bis August (kumulativ) | |
|---|---------------|---------------|-------------------------------|----------------|
| | 1959 1958 | | | |
| Importwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 9 960 | 10 056 | 95 518 | 84 257 |
| b) Chemikalien* | 35 583 | 30 242 | 281 555 | 236 433 |
| c) Farbwaren | 6 235 | 4 021 | 43 733 | 33 148 |
| d) Fette, Öle usw.** | 7 394 | 7 291 | 54 013 | 51 158 |
| Total | 59 172 | 51 610 | 474 819 | 404 996 |

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b
 ** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Vereinigte Arabische Republik (VAR). Dem Vernehmen nach ist die Anwendbarkeit des Gesetzes Nr. 115/1958 über die Verwendung der arabischen Sprache (vgl. *Chimia 13* [1959] 271) – wenn auch nur vorübergehend – hinausgeschoben und eine Änderung des Gesetzestextes in Aussicht genommen worden. Die Suspendierung des Gesetzes wurde noch nicht offiziell bekanntgegeben.

Spanien. Bei der neuen Regelung des spanischen Außenhandels, über die wir schon in der letzten Nummer der *Chimia* berichteten, ist von den kürzlich veröffentlichten Globalkontingenten vorläufig nur das Kontingent Nr. 11 «insecticides, germicides et anticryptogamiques et produits de base» in der Höhe von 1,4 Millionen Dollar oder 70 % freigegeben worden. – Im Anschluß an die Liberalisierung und Globalisierung wurde auch der Zolltarif an die neuen Verhältnisse angepaßt. Daraus resultieren für den Sektor Chemie bedeutende Einfuhrzollerhöhungen. – Über den Devisenverkehr hat das spanische Handelsministerium am 25. August 1959 einen Erlaß veröffentlicht, der im SHAB vom 28. August 1959 wiedergegeben ist.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrometallurgie

1. Galvanische Überzüge

Metal & Thermit Corporation, Rahway:

335087 (53). Mittel zur Herstellung und Auffrischung von wäßrigen Bädern für die Chromplattierung, das Chromtrioxyd und die Komponenten SO₄, SiF₆, Sr und K aufweisende Verbindungen in mindestens 0,61 Gewichtsteilen Strontiumsulfat und mindestens 1,74 Gewichtsteilen Kaliumsilicofluorid pro 100 Gewichtsteile Chromtrioxyd entsprechenden Mengen enthält.

Bozel-Maletra, Société Industrielle de Produits Chimiques, Paris:

335578 (P 54). Metallische Überzüge auf sich spontan mit einer Oxydschicht bedeckenden Metallen, durch langsames Erhöhen der Stromstärke während 5 bis 10 Minuten, um vor dem elektrolytischen Niederschlagen des Überzugsmetalls die Oxydschicht durch naszierenden Wasserstoff zu zerstören.

Dehydag, Deutsche Hydrierwerke GmbH, Düsseldorf:

336668 (P 54). Metallüberzüge mit Bädern, die als Glanzmittel organische Sulfonsäuren der Formel R-S-R'-SO₃H bzw. deren Salze enthalten, wobei R Wasserstoff oder einen azyklischen oder zykli-

schen Rest und R' einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeuten und die Reste R und R' Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff aufweisen können.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

338073 (P 54). Galvanisches Bad für die Abscheidung von Metallen in glänzender Form, enthaltend ein Kondensationsprodukt aus Schwefelkohlenstoff oder einem Xanthat und Acrolein oder einem α -Substitutionsprodukt desselben.

2. Gewinnung von Metallen

Knapsack-Griesheim AG, Knapsack bei Köln:

335201 (P 53). Magnesium durch elektrothermische Reduktion von Magnesiumoxyd mit einem eine gute elektrische Leitfähigkeit der Reaktionsmasse bis zum Reaktionsende sichernden Überschuss an metallischen Reduktionsmitteln, die außer Magnesium keine flüchtigen Reaktionsprodukte ergeben.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG, Basel:

335202 (55). Reines metallisches Titan durch Schmelzflußelektrolyse aus einem Bad, das zum größten Teil aus Halogeniden der Alkali- und Erdalkalimetalle und zum kleineren Teil aus Halogenverbindungen des Titans besteht, in einer Zelle, deren Anodenraum vom Kathodenraum durch eine für die Elektrolyseprodukte praktisch undurchlässige Trennwand teilweise abgetrennt ist.

Titangesellschaft mbH, Leverkusen:

335860 (P 52). Herstellung von schwer schmelzbarem Metall in einer Zelle mit einem geschmolzenen Halogenidsalzelektrolyten, wobei man ein dampfförmiges Halogenid des herzustellenden schwer schmelzbaren Metalls in eine durchlöcherete korbartige, in den Elektrolyten untergetauchte Metallkathode kontinuierlich einführt, während man gleichzeitig elektrischen Strom in mit der Metallhalogenidzufuhr synchronisierter Menge durch die Zelle schiekt.

Metallurgie

1. Eisen und Stahl

Hoesch Werke AG, Dortmund:

335195 (P 52). Herstellung von Stahl, insbesondere Weichstahl, aus Eisenerz mittels einer metallothermisch wirkenden Al-Si-Legierung, die aus einem Aluminiumoxyd, Kieselsäure, Eisenoxyd und Titanoxyd enthaltenden Ausgangsstoff durch Reduktion auf elektrischem Wege erzeugt wird.

Ateliers des Charmilles S.A., Genf:

336087 (55). Reduktion von oxydischen Eisenerzen durch Wasserstoff und Kohlenoxyd in einem dicht abgeschlossenen Schachtofen, wobei die Reduktionsgase H_2 und CO im Ofen selbst erzeugt werden, indem der durch die Reduktion mit H_2 entstehende Wasserdampf benutzt wird, um in den Ofen eingeleitete Mineralöldämpfe in H_2 und CO zu zersetzen.

Air Reduction Company, Inc., New York:

337217 (P 55). Herstellung von Gußeisen mit Graphit in kompakter Form, durch Behandeln einer Graugußeisenschmelze mit einem inerten Gasstrom, in dem feinverteiltes Calciumcarbid und feinverteiltes Magnesium suspendiert sind.

2. Gewinnung anderer Metalle

Technik- & Handels-AG, Zürich:

335859 (52). Gewinnung von Blei durch Behandlung von Bleiverbindungen enthaltenden Materialien mit einem Reduktionsmittel unter gleichzeitiger Anreicherung von Begleitmetallen des Bleis in der Schlacke mit Hilfe einer auf 550 bis 600°C erhitzten Ätznatronschmelze.

Wacker-Chemie GmbH, München:

336192 (P 54). Reine Metalle der vierten Gruppe des periodischen Systems, durch Erhitzen unreiner kleinstückiger oder pulveriger Metalle dieser Gruppe bzw. Legierungen dieser Metalle mit einem Halogenid der Metalle oder einem Halogen, bis eine flüchtige Halogenverbindung entsteht und diese anschließend einer Temperatur ausgesetzt wird, bei der sich festes reines Metall abscheidet.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

336809 (55). Trennung von Niob und Tantal durch Behandeln von diese Metalle in oxydischer Form enthaltenden Materialien mit Chlorgas in Gegenwart eines Reduktionsmittels bei 400 bis 1000°C, rasches Abkühlen der Gase und Extrahieren des Gemisches mit einem

inerten Lösungsmittel (z.B. SO_2), wodurch die Pentachloride, in welchen das Tantal angereichert ist, entfernt werden, während der Rückstand vorwiegend aus Nioboxychlorid besteht.

Prof. Dr. Karl Ziegler, Mülheim/Ruhr:

336985 (P 54). Reines Aluminium durch Zersetzen von Aluminiumverbindungen der Formel $(RR'CH-CH_2)_2AlX$, worin R und R' gleiche oder verschiedene gesättigte aliphatische Reste und X entweder die Gruppe $RR'CH-CH_2-$ oder Wasserstoff bedeuten.

3. Oberflächenbehandlung und Schutzüberzüge

Dehydag, Deutsche Hydrierwerke GmbH, Düsseldorf:

335580 (P 53). Schützen von Metallen bei der Behandlung mit sauren Mitteln, die als korrosionsverhütendes Mittel eine organische Sulfosäure der Formel $G-R-SO_3H$ oder deren Salze enthalten, wobei 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.

Ateliers Partiot Cémentation S.à r.l., Rueil-Malmaison:

335707 (P 55). Erhöhung der Verschleißfestigkeit von metallischen Werkstücken durch Einführen von Schwefel und Stickstoff in die Oberflächenschichten, wobei die Werkstücke in einer Atmosphäre, die eine verdampfte, an das gleiche Kohlenstoffatom gebundenen Schwefel und Stickstoff aufweisende organische Verbindung enthält, auf 500 bis 700°C erhitzt werden.

The Dow Chemical Company, Midland:

335914 (54). Ätzbad, das 2 bis 14 Gew. % HNO_3 , Sulfobornsteinsäuredioctylester oder ein Salz desselben, Diäthylbenzol und ein in Wasser dispergierbares Verdickungsmittel enthält.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

335915 (P 54). Oberflächenschutz von eisenhaltigen Gegenständen gegen atmosphärische Korrosion, durch Behandeln der Oberfläche mit einer Öl-in-Wasser-Emulsion, deren Ölphase ein im Öl gelöstes Derivat der Orthophosphorsäure enthält, in welchem ein Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe durch einen alkylierten Arylrest ersetzt ist.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

335916 (P 54). Zur Erzeugung von Oberflächenschichten auf Metallen dienende Lösung, die Oxalsäure-Anionen, eine lösliche organische Schwefelverbindung und einen pH-Wert zwischen 1,0 und 2,4 aufweist.

Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main:

338074 (P 54). Erdalkaliphosphatüberzüge auf Eisenwerkstoffen mit einer Erdalkaliorthophosphat und mindestens einen Beschleuniger enthaltenden Lösung, deren Eisengehalt unter 6 g pro Liter gehalten wird und deren P_2O_5 -Gehalt mindestens 6 g pro Liter beträgt.

Diamond Alkali Company, Cleveland:

338670 (P 54). 70 bis 95% Chromsäureanhydrid und 1 bis 25% Natriumbisulfat enthaltende Mischung zur Herstellung eines zur Oberflächenbehandlung von Metallgegenständen dienenden Bades

W. Tschudi

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibacetrillantviolett 3B mikrodispers* gibt auf Polyesterfaserstoffen und Acrilan* blautichige, auf Acetat- und Triacetatkunstseide rotstichige, lebhaft violettneue von sehr guter Lichtechtheit und guten Naßechtheiten. Die Färbungen sind sublimierecht. Der Farbstoff baut gut auf und egalisiert gut. Er ist für die Färbung und für den Direktdruck verwendbar. Für Polyamid- und andere Polyacrylnitrilfaserstoffe als Acrilan wird er nicht empfohlen. Die Mikrodispers-Form von Cibacetrillantviolett 3B kommt dem Färben von Spinnkuchen, der Foulardfärberei und dem Druck zugute; sie bietet größte Gewähr für sprickelfreien Ausfall.

® Registrierte Marke.

* Den Herstellern geschützte Marke: Chemstrand Corporation, Decatur (Ala.) USA.



**Internationale Fachmesse
und Fachtagungen für Laboratoriums-, Meßtechnik
und Automatik in der Chemie**

Basel

10. bis 15. November 1959

Der Schweizerische Chemiker-Verband

stellt sich zur Aufgabe, die wissenschaftlichen Belange der technischen und industriellen Chemie zu pflegen und Erfahrungen und Fortschritte auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Chemie zu vermitteln. Es ist für ihn neu, daß er dieses Ziel auch mit der Durchführung einer Fachmesse zu erreichen sucht. Die bestimmte Initiative dazu geht auf das Jahr 1957 zurück und stammt aus industriellen Kreisen, nachdem schon früher von verschiedenen Seiten erwogen wurde, die Hilfsmittel der Laboratoriumstechnik in einer Schau in der Schweiz zusammenzufassen. Die sorgfältige Abklärung der Bedürfnisfrage ergab ein durchaus positives Resultat, und der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes kam zur Überzeugung, daß eine derartige Veranstaltung einer wirklich guten Sache diene und weiten Kreisen willkommen sei.

Vom Projekt zur Tat konnte aber erst geschritten werden, als sich die Leitung der Schweizer Mustermesse mit ihren ausgedehnten Erfahrungen und ihrem ausgezeichnet eingespielten personellen und technischen Apparat bereit fand, die eigentliche Durchführung der Fachmesse zu übernehmen. Es dürfte ein glücklicher Gedanke gewesen sein, die ursprünglich geplante Abgrenzung auf das Gebiet der Laboratoriums- und Meßtechnik auf die Automatik in der Chemie erweitert zu haben. Damit sicherten wir uns auch die tatkräftige Mithilfe der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik. So entstand die erste schweizerische Fachmesse für Laboratoriums-, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, verbunden mit Fachtagungen über das gleiche Gebiet.

Die Fachmesse ist weder eine Nachahmung noch eine Konkurrenzierung ausländischer Veranstaltungen ähnlicher Zielsetzung, sondern eine Ergänzung. Sie verfolgt im besonderen das Ziel, in Verbindung und im Wettbewerb mit den Spitzenerzeugnissen anderer Länder die schweizerische Produktion auf einem bestimmten Fachgebiet in umfassender Übersicht zur Geltung zu bringen. Sie will aber zugleich auch einem großen schweizerischen Interessenkreis, dem aus diesen oder jenen Gründen die Möglichkeit zum Besuche der ausländischen Messen nicht gegeben ist, die Vorteile einer internationalen Fachmesse zugänglich machen. Im übrigen dürfte es in unserer Fachzeitschrift und für unsere Fachkreise müßig sein, auf die weitere Bedeutung einer gediegenen Fachschau hinzuweisen.

Es darf nicht verwundern, daß dem Projekt einer neuen Institution, die sich noch nicht bewähren konnte, da und dort einige Skepsis entgegengebracht wird. So haben wir das Empfinden, daß unter den Ausstellern einige Schweizer Firmen fehlen, z. B. aus dem Gebiete der optischen Instrumente, die zur Ergänzung der Gesamtübersicht beigetragen hätten. Dafür gehören entsprechende ausländische Erzeugnisse zum Ausstellungsgut. Bei der Betrachtung des Ausstellungskataloges darf mit Genugtuung festgestellt werden, daß eine große und breite Fülle von wertvollen und zum Teil neuesten Erzeugnissen eines weitschichtigen Industriezweiges ausgestellt und angeboten wird.

Im Durchgang zur Halle 2 der Schweizer Mustermesse wird den Besucher eine scharmante, kleine historische Schau empfangen, die eindringlich zum Bewußtsein bringt, wie einfach sich doch früher die Laboratoriumstätigkeit gestaltete. Um so eindrücklicher erscheinen dann nachher die modernsten Erzeugnisse, die der Präzision und Rationalisierung der Laboratoriumstätigkeit dienen. Die Stände der gegen 300 Aussteller verteilen sich auf die Hallen 2 bis 5 mit einer Gesamtfläche von rund 10000 m². 121 Aussteller stammen aus dem Auslande. Es sind Unternehmen aus Belgien, Dänemark, Deutschland, England, Frankreich, Holland, Italien, Österreich, Schweden und den Vereinigten Staaten von Amerika vertreten. Die Ausstellerstatistik spiegelt jedoch nicht die ganze Breite des Angebotes wider, denn viele ausländische Erzeugnisse werden auch an den Ständen von Vertreterfirmen ausgestellt, ohne daß die Herstellerwerke selbst als Aussteller in Erscheinung treten. So werden wir beispielsweise auch chemische Literatur einer großen Zahl von Verlegern in einer gemeinsamen Schau zusammengefaßt finden.

Es ist besonders erfreulich, daß es wenigstens zwei Hochschulinstituten (Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern, Prof. Dr. R. SIGNER; und Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Prof. Dr. W. KUHN) möglich war, unserer Anregung zu folgen, Apparate und Methoden aus ihrem Forschungsgebiet auszustellen. Weitere Institute mußten wegen der Umständlichkeit des Transportes von Apparaturen oder wegen allzu großer Störung ihres Institutsbetriebes auf die Teilnahme verzichten.

Wir betrachten die wissenschaftlichen Tagungen (siehe nachfolgende Programme), welche die Schweizerische Gesellschaft für Automatik und unser Verband während der ILMAC durchführen, als einen wesentlichen Bestandteil der ganzen Veranstaltung. Sie sind zugleich 22. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen, der unser Verband angehört. Unserem verstorbenen Vorsitzenden der wissenschaftlichen Kommission, Prof. Dr. W. BUSER, gehört unser besonderer Dank für die umfangreichen Vorarbeiten und die klaren Themastellungen für unseren Teil der Tagungen. Er ist dann in der Gewinnung der Referenten tatkräftig durch die vier im Programm erwähnten Herren, die auch die Leitung der Vortragsfolge übernommen haben, unterstützt worden. Dem vorberei-

tenden wissenschaftlichen Gremium gehören außerdem die Herren PD Dr. N. IBL, Laboratorium für physikalische Chemie der ETH, Zürich; PD Dr. P. LERCH, Centre Anticancéreux Romand, Lausanne; Prof. Dr. E. LÜSCHER, zurzeit USA, und Dr. M. THÜRKAUF, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, an. Alle diese Mitarbeiter sowie die maßgebenden Vertreter der Wissenschaft, die über die einzelnen Themata vortragen werden, sind uns Garanten für eine wertvolle Tagung. Sie verdienen unseren verbindlichen Dank.

Die Schweizerische Gesellschaft für Automatik, deren Betätigungsfeld weit über chemische und nahe verwandte Belange hinausgeht, hat in der Themawahl der Vorträge weitgehend auf die Interessen des Chemikers Rücksicht genommen. Die vorgetragenen Arbeiten bilden eine sehr wertvolle Bereicherung der ILMAC, und wir möchten auch den leitenden und vortragenden Herren dieser Tagung unseren herzlichen Dank aussprechen.

Wir möchten noch darauf hinweisen, daß die Vorträge unserer Tagung 1960 in der *Chimia* veröffentlicht werden. Die Gesellschaft für Automatik hat zur Veröffentlichung die Zeitschrift *NT, Neue Technik* (Schweizerische Monatschrift für Industrielle Entwicklung und Kerntechnik) gewählt.

Wir laden unsere Mitglieder nochmals freundlichst ein, Fachmesse und Tagungen zu besuchen*.

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

* Alle Auskünfte über Messe und Tagungen erteilt das ILMAC-Sekretariat, Basel 21, Tel. (061) 32 38 50

Programm der Fachtagungen anlässlich der ILMAC

Laboratoriums- und Meßtechnik

Dienstag, 10. November 1959

10.00 Begrüßung durch den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Dr. MAX LÜTHI, Burgdorf

Elektrische Methoden

Leitung: Prof. Dr. K. HUBER, Bern

10.05–10.50 Prof. Dr. K. CRUSE, Bergakademie Clausthal: Wechselstrommethoden in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Hochfrequenztitration

10.50–11.35 G. W. C. MILNER, M. Sc., F.R.I.C., Atomic Energy Research Establishment, Harwell: Recent Developments in Polarography and Related Electro-Analytical Techniques

11.45–12.30 R. G. BATES, Ph. D., National Bureau of Standards, Washington: Electrometric pH-Determination

Optische Methoden

Leitung: Prof. Dr. H. LABHART, Basel

15.00–16.00 Prof. Dr. R. MECKE, Universität Freiburg im Breisgau: Neuere Methoden der IR-Spektroskopie

16.00–17.00 Dr. N. SHEPPARD, University of Cambridge: Recent Chemical Applications of High Resolution Nuclear Magnetic Resonance

17.15–18.15 Dr. K. HAUSSER, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg: Chemische Anwendungen der Elektron-Spin-Resonanz

Mittwoch, 11. November 1959

Trennverfahren

Leitung: Prof. Dr. R. MONNIER, Genève

09.00–09.45 Dr. W. SIMON, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich: Über den Einsatz der Gas-Chromatographie im organisch-chemischen Laboratorium

09.50–10.35 Prof. Dr. H. MARTIN, Universität Kiel: Stofftrennung durch Ionenwanderung und Elektrophorese

10.40–11.25 Dr. M. THÜRKAUF und Prof. Dr. W. KUHN, Universität Basel: Die Bedeutung des Rücklaufverhältnisses bei der Destillation

11.30–12.15 Dr. Ph. ALBERT, Centre National de Recherches Scientifiques, Paris: Sur l'application de la méthode de la «zone fondue» à la purification très poussée des métaux

Isotopenmethoden

Leitung: Prof. Dr. E. SCHUMACHER, Zürich

15.00–15.45 D. MAPPER, Atomic Energy Research Establishment, Harwell: Neutron Activation Analysis as an Analytical Tool

16.00–16.45 Prof. Dr. H. SCHMID, Universität Zürich: Anwendung radioaktiver Isotope zum Studium von Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie

17.00–17.45 Dr. A. RAGGENBAS, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay: Préparation et utilisation des produits de fission

Automatik

6. Tagung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik

Donnerstag, 12. November 1959

**Automation in der Verfahrenstechnik,
in der chemischen Industrie und
in der Lebensmittelindustrie**

Tagespräsident: Prof. Dr. ED. GERECKE, ETH,
Zürich

- 08.30–09.15 Prof. Dr. ED. GERECKE, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich: Rechnerische Erfassung der Regelungsvorgänge in der Verfahrenstechnik. Übersichtsvortrag
- 09.30–10.15 Dr. B. STURM, Bayerwerk, Leverkusen: Die Technik der automatischen Energiekontrolle
- 10.30–11.15 B. JUNKER, Vizedirektor, Sauter AG, Basel: Automation in der Konservenindustrie
- 11.30 Diskussion
- 14.00–15.00 E. SCHÄR, dipl. Ing., CIBA AG, Basel: Möglichkeiten der Automatisierung von chemischen Kleinprozessen
- 15.15–16.15 K. SEIFERT, dipl. Ing. ETH, Honeywell AG, Zürich: Moderne Geräte und Systeme zur Prozeßregulierung
- 16.30–17.20 M. HAFFTER, Direktor, Remington Rand AG, Zürich: Bearbeitung wissenschaftlicher Aufgaben in der Chemie mit elektronischen Rechenautomaten
- 17.30–18.00 K. BECHTIGER, dipl. Ing., Polymetron AG, Zürich: Spezielle Probleme der automatischen Regelung von pH-Wert und Redoxpotential

Freitag, 13. November 1959

Wirtschaftliche Aspekte der Automation

Tagespräsident: Dr. Ing. R. KOLLER, Direktor, Micafil AG, Zürich

- 08.30–09.20 Dr.-Ing. H. SCHNEUWLIN, AG Brown, Boveri & Cie, Baden: Möglichkeiten und Wirtschaftlichkeit der Automation in der Einzel- und Kleinserienfabrikation
- 09.35–10.20 R. KNOBLAUCH, Market Manager, Chemical Industries, Minneapolis – Honeywell & Brown Instruments Div., Philadelphia, Pa.: Economics and Automation in the Chemical Industry

- 10.35–11.35 Dr. J. BOSCH, Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven: Some Economic Consequences of Automation
- 11.45 Diskussion
- 14.00–14.45 Dr. O. WINKLER, Chemische Werke Hüls AG, Marl, Kreis Recklinghausen: Gesichtspunkte zur Anwendung der Automatisierung in der chemischen Verfahrensindustrie
- 15.00–15.40 J. J. DE JONG, Shell Laboratories, Den Haag: Wirtschaftliche Aspekte der Automatisierung in der Erdölindustrie
- 15.55–16.45 O. S. PUCKLE, E. M. I. Electronics Ltd., Hayes, Middlesex: Numerical Control of Machine Tools Using Analogue Methods
- 17.00–17.45 Dr. Ing. P. WILLEMS, Chef du Service des Etudes Techniques de Régulation et d'Automatisme aux ACEC, Ateliers de Constructions Electriques de Charleroi, Charleroi: Les notions fondamentales de l'automatisme et leur liaison avec les données économiques

Die Datenverarbeitung in der Wirtschaft

Samstag, 14. November 1959

Tagespräsident: PD Dr. E. SPEISER, Direktor des IBM-Forschungslaboratoriums, Adliswil/Zürich

- 08.30–09.30 Dr. F. MEIER, Remington Rand AG, Zürich: Der Einsatz eines elektronischen Datenverarbeitungsgerätes in der chemischen Industrie
- 09.45–10.45 E. BURGERMEISTER, Direktor, Schweizerische Kreditanstalt, Zürich: Die elektronische Datenverarbeitung im Dienste des Bankwesens
- 11.00–11.50 Dr. W. KAESLIN, Direktor, IBM International Business Machines, Zürich: Produktionsplanung mit elektronischen Datenverarbeitungsanlagen
- 11.50 Diskussion
- 14.00–15.00 Prof. Dr. E. P. BILLETER, Universität Freiburg: Optimalprobleme im Lichte der Datenverarbeitung
- 15.15–16.15 PD Dr. F. DROEVEN, Société de la Viscose Suisse S.A., Emmenbrücke: Die grundsätzliche Bedeutung der elektronischen Datenverarbeitung für den kaufmännischen und technischen Betrieb

Redaktion der *Chimia*

Wir bitten Autoren und Leser von folgenden Dispositionen, die wir als Folge des Verlustes unseres verehrten Prof. Dr. WILHELM BUSER getroffen haben, Kenntnis zu nehmen.

Die Redaktionskommission und der Vorstand werden sich in nächster Zeit mit der Ernennung eines neuen Redaktors befassen. Zugleich wird ein Redaktionssekretariat geschaffen, mit dessen Führung

Frau Professor W. Buser, Jurablickstraße 63, Spiegel-Bern, Tel. (031) 63 24 24

betraut ist. Wir ersuchen darum, sich in allen redaktionellen Angelegenheiten an Frau BUSER zu wenden. Für alle Mitarbeit aus wissenschaftlichen Kreisen zur Ausgestaltung und Weiterführung unserer Zeitschrift im Geiste unseres verstorbenen Redaktors sind wir sehr dankbar. Wir erwarten gerne Einsendungen von Originalarbeiten und vorläufigen Mitteilungen.

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Quantikel-Theorie der chemischen Bindung*

Von KASIMIR FAJANS

University of Michigan, Ann Arbor (Michigan)

Abstract

A. The quanticle theory bases the representation of the electronic structure of substances on physical principles which permit correlation of precise experimental data and yet are sufficiently simple for elementary teaching. In the present chemical literature the following concepts are widely used for a similar purpose.

For typical carbon compounds:

1. Classical single, double and triple valence bonds (V.B.), e.g., $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$. Main idea: mutual saturation of a definite number of forces emerging from neutral atoms.

2. Complete stable electron groups, mainly octets (O.), resulting for each element from sharing electron pairs (P.) between neighboring atoms, each pair forming a single covalent bond, e.g., $\text{H}:\text{C}:::\text{C}:\text{Cl}:$.

For typical salt-like compounds:

3. Electrostatic attraction between oppositely charged rigid ions, preferably of stable noble-gas type structure.

B. The customary approach encounters various difficulties which nowadays are reflected in the application to a growing number of substances of multiple "mesomeric" or "resonance" forms. It is shown in the present article that the main reasons leading to this complexity are:

a) Contrary to the postulate mentioned in 2, shared electrons cannot complete stable electron configurations for each of two bonded atoms.

b) It is inconsistent to use for molecule ions, side by side, classical bonds which are supposed to indicate saturation, and electric charges which can be more or less effectively screened but not saturated.

c) The properties of innumerable substances do not correspond to the concepts 1-3, but could be thought to be intermediate between the properties expected for two or more hypothetical structures compatible with 1-3.

C. Quanticle formulations are based on the following two general principles.

I. The electrons within molecules and crystals can be subdivided, as in atoms, into groups (quanticles) quantized with respect to definite nuclei or cores. The quanticles can consist of various numbers of electrons and be quantized with respect to various numbers of nuclei or cores.

II. The decrease of potential energy accompanying all types of chemical binding is almost completely due to electrostatic forces of attraction and repulsion acting within and between the quanticles and the respective cores, with a negligibly small contribution of magnetic forces.

D. The relation between the concepts 1-3 and the principles I and II is as follows. The shared electron pair constitutes

according to 1 and 2 the covalent bond, $\text{A}:\text{B}$. According to I and II, this type of binding is appropriately expressed by $\text{A}^+(\text{e}^-)_2\text{B}^+$; the quanticle $(\text{e}^-)_2$, quantized with respect to the two cores A^+ and B^+ , represents just one of various types of molecular quantization. When $\text{B}^+ = \text{A}^+$ the bond is nonpolar, i. e., the degree of polarity, p , equals zero.

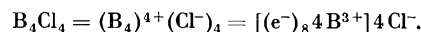
In the case of the binding A^+B^- , there are two quanticles, each quantized with respect to a single nucleus either of A or of B. Neglecting the electronic polarizability of A^+ and B^- , one has the ideal ionic binding of rigid ions with $p = 1$.

Substances with degrees of polarity between 0 and 1 are represented according to c) as hybrids of fractional covalent and ionic character. On the other hand, the quanticle theory assigns a unique quantization to every molecular species. Here the different values of p are due, as has been realized for a long time, to the following physical phenomena: in the case of ionic quantization to the mutual continuous polarization (deformation) of the ions A^+ and B^- ; in the case of the quantization $\text{A}^+(\text{e}^-)_2\text{B}^+$ to a continuous shift of the charge of $(\text{e}^-)_2$ towards the stronger field of the cores A^+ or B^+ .

E. Among the numerous kinds of molecular quanticles, other than $(\text{e}^-)_2$, and their corresponding cores are:

α) Eight-electron quanticle, one core X^{m+} , with m between 4 and 7, besides one or several H^+ , e.g., $\text{H}_3\text{N} = (3\text{H}^+, \text{N}^{5+})(\text{e}^-)_8$.

β) Eight-electron quanticle, cores B^{3+} in



γ) Ten-electron quanticle, two of the cores C^{4+} , N^{5+} or O^{6+} , e.g., $\text{C}_2^{2-} = \text{C}^{4+}(10\text{e}^-)\text{C}^{4+}$ or $\text{CO} = \text{C}^{4+}(10\text{e}^-)\text{O}^{6+}$.

δ) Six-electron quanticle, characteristic of aromatic character, quantized with respect to five, six or seven cores C^{4+} in a homocyclic ring, e.g., $\text{C}_6\text{H}_6 = (\text{e}^-)_6[\text{C}^{4+}(\text{e}^-)_2]_6, 6\text{H}^-$.

F. The quanticle theory bases the interpretation of modern precise data on appropriately selected electron configurations and electric interactions between cores and electrons, without using empirical additive increments for atoms, ions or bonds. For instance, it is not surprising that in chloroacetylene the internuclear distances (in Å) for the classical C-H or C-Cl bonds are not equal to those in chloromethane, since the kinds of quantization and the directions of polarity involved are different: $\text{H}_{1.052}^+(\text{CC})_{1.632}^-\text{Cl}^+$ and $(\text{H}_{1.11})_3\text{C}_{1.782}^{4+}\text{Cl}^-$ respectively.

I. Einleitung

In der heutigen chemischen Literatur wird die Struktur von Molekeln und Kristallen in mannigfaltiger Weise dargestellt. Verschiedene Forscher bevorzugen verschiedene Theorien, um die Struktur einer bestimmten Verbindung wiederzugeben. In vielen Fällen wird ein und dieselbe Molekel sogar vom gleichen Autor durch zwei oder mehrere Formeln dargestellt, weil keine einzelne Formel, die der von ihm gewählten Theorie entspricht,

* Entspricht zum Teil Vorträgen, gehalten im April 1958 an den Universitäten Basel, Fribourg und Zürich und im Mai 1958 vor den Sektionen der Polnischen Chemischen Gesellschaft in Kraków, Łódź, Poznań, Warszawa und Wrocław.

die Eigenschaften der Molekel befriedigend deuten kann. Zudem fassen manche Autoren eine solche Molekel als «mesomer» auf, d.h. als intermediär zwischen den gewählten Grenzformeln, während andere darin ein «Resonanzhybrid» erblicken, in dem ein wellenmechanisches «Phänomen» die Nichtadditivität von Eigenschaften verursacht¹.

Nach der Ansicht des Verfassers ist diese komplexe Situation eine Folge von Schwächen der zwei heute immer noch meist gebrauchten Betrachtungsweisen: der Theorie der klassischen Valenzbindungen (V.B.T. = Valenzbindungstheorie) und der Theorie der gemeinsamen Elektronenpaare, die am Zustandekommen von Bindungen und von vollständigen Oktetten teilnehmen (P.O.T. = Paar-Oktett-Theorie). Im vorliegenden Artikel wird versucht, zu zeigen, daß viele Schwierigkeiten vermieden werden, wenn zur Darstellung der chemischen Bindung das Hauptgewicht auf folgende zwei Punkte gelegt wird: 1. Auf die in Molekeln und Kristallen vorkommenden gequantelten Elektronengruppen. 2. Auf die elektrischen Wirkungen, die innerhalb dieser Gruppen sowie zwischen ihnen und den positiv geladenen Kernen wirksam sind. Für diese Betrachtungsweise wurde die Bezeichnung Quantikel-Theorie (Q.T.)² benutzt.

An einigen charakteristischen Beispielen wird die Grundlage dieser drei * Darstellungsmethoden der che-

mischen Bindung beleuchtet und die Folgerichtigkeit ihrer Anwendungen geprüft. Dafür erweist es sich als notwendig, die Annahme, daß Bindungen durch gemeinsame Elektronenpaare bedingt sind (P.T.) und die mehr spezifische P.O.T., welche die Vollendung von Edelgas-konfigurationen mit einschließt, gesondert zu betrachten. Es ist ja allgemein bekannt, daß viele Ausnahmen zur Oktettregel bestehen. Auch wird die klassische Valenzbindung streng von der Elektronenpaarbindung unterschieden, weil die physikalische Bedeutung dieser zwei Begriffe sich als verschieden erweist.

II. Grundlagen und Schwierigkeiten der Valenzbindungstheorie und Paar-Oktett-Theorie

1. Einfache und mehrfache Valenzbindungen

Die Hauptideen der V.B.T. wurden um 1860 der stöchiometrischen Zusammensetzung von CH₄, C₂H₆, C₂H₄ und C₂H₂ angepaßt. Nach der V.B.T. bestehen die chemischen Bindungen in der gegenseitigen Absättigung einer bestimmten Anzahl von Kräften, die von einem neutralen Atom in Richtung seiner nächsten Nachbarn in der Molekel ausgehen. Damit die Anzahl dieser Kräfte für Kohlenstoff in Äthan, Äthylen und Acetylen dieselbe sei, schuf J. LOSCHMIDT³ 1861 die Begriffe der Doppel- und Dreifachbindung zwischen Kohlenstoff-

Tab. I. Darstellung von Äthan, Äthylen und Acetylen durch Valenzbindungen (V.B.), Elektronenpaare und Oktette (P.O.), Elektronenpaare und Rumpfe (P.) sowie durch Quantikeln (Q.)

| Formel | V.B. | P.O. | P. | Q. |
|-------------------------------|---------------|---|---|---|
| C ₂ H ₆ | (H-)₃C-C(-H)₃ | (H:) ₃ C:C(:H) ₃ | $\begin{matrix} + & 4+ & 4+ & + \\ [\bar{H}(\bar{e})_2]_3 & C & (\bar{e})_2 & C & [(\bar{e})_2 \bar{H}]_3 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 4+ & 4+ \\ (\bar{H})_3 & C & (\bar{e})_2 & C & (\bar{H})_3 \end{matrix}$ |
| C ₂ H ₄ | (H-)₂C=C(-H)₂ | (H:) ₂ C::C(:H) ₂ | $\begin{matrix} + & 4+ & 4+ & + \\ [\bar{H}(\bar{e})_2]_2 & C & (\bar{e})_4 & C & [(\bar{e})_2 \bar{H}]_2 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 4+ & 4+ \\ (\bar{H})_2 & C & (\bar{e})_4 & C & (\bar{H})_2 \end{matrix}$ |
| C ₂ H ₂ | H-C≡C-H | H:C:::C:H | $\begin{matrix} + & 4+ & 4+ & + \\ \bar{H} & (\bar{e})_2 & C & (\bar{e})_6 & C & (\bar{e})_2 & \bar{H} \end{matrix}$ | $\begin{matrix} + & 4+ & 4+ & + \\ \bar{H} & C & (\bar{e})_{10} & C & \bar{H} \end{matrix}$ |

* Der zur Verfügung stehende Raum erlaubt es nicht, die Theorie der molekularen Orbitale in gleicher Weise mitzubehandeln. Es wird nur auf einige Gedanken hingewiesen, in bezug auf welche die Quantikeltheorie jener Theorie analog oder von ihr verschieden ist. Siehe auch C. A. COULSON, *Valence*, Clarendon Press, Oxford 1952, und E. HÜCKEL¹.

¹ Siehe z. B. E. HÜCKEL, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 866–90, besonders S. 873.

² Der Ausdruck «Quantikel», erstmals 1943 verwendet, beabsichtigt den Kernpunkt (bestimmte Quantelung) der vom Verfasser (K.F.) und seinen Mitarbeitern seit 1919 entwickelten Ansichten zu betonen. Nur ein Teil der betreffenden Veröffentlichungen kann hier angeführt werden. Zitate für andere Arbeiten sind in den Veröffentlichungen f, i, p zu finden. Siehe auch^{14b, 22*}

a) K. F., *Ber. deutsch. chem. Ges.* 53 (1920) 643; 55 (1922) 2826.
 b) K. F., *Z. physik. Chem.* 99 (1921) 395.
 c) K. F. und G. JOOS, *Z. Physik* 23 (1924) 1.
 d) K. F. und C. A. KNORR, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 59 (1926) 249.
 e) K. F., *Z. Elektrochem.* 34 (1928) 502.
 f) K. F., *Radioelements and Isotopes. Chemical Forces and Optical Properties of Substances*, McGraw-Hill Book Co., New York 1931.
 g) K. F. und N. BAUER, *J. Chem. Physics* 10 (1942) 415.
 h) K. F., *J. Chem. Physics* 10 (1942) 759, 760, 761.
 i) N. BAUER und K. F., *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 3023.
 j) K. F., *Detroit Meeting, Amer. Chem. Soc.*, April 1943.
 k) K. F. und T. BERLIN, *Physic. Rev.* 63 (1943) 309, 399.

l) T. BERLIN, Dissertation, University of Michigan, 1944; University Microfilms Nr. 1041.

m) K. F., *Amer. Mineralogist* 32 (1947) 97, 100.

n) K. F., *Chem. Eng. News* 27 (1949) 900.

o) Dissertationen, University of Michigan: B. E. COOK (1948), E. ROBBINS jr. (1949), S. Z. LEWIN (1950); University Microfilms Nr. 1171, 2452 bzw. 3525.

p) K. F., in *Physical Methods of Organic Chemistry*, Herausgeber A. WEISSBERGER, Interscience Publishers, 2. Auflage, New York 1949, S. 1162–77. 3. Auflage im Druck.

q) K. F., *Ceram. Age* 54 (1949) 288.

r) K. F., *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4335.

s) K. F., *J. Physic. Chem.* 55 (1951) 1107.

t) T. BERLIN, *J. Chem. Physics* 19 (1951) 208.

u) Dissertationen, University of Michigan: H. W. HARBWOOD (1953), J. H. LA ROCHELLE (1955); University Microfilms Nr. 5039 bzw. 18616.

v) K. F., *The Vortex* 15 (1954) 66.

w) K. F., *Angew. Chem.* 66 (1954) 608.

x) K. F., *Physik. Verh.* 5 (1954) 95.

y) K. F. und S. MATHIAS, siehe S. MATHIAS, *Anais. Acad. Brasil. Ci.* 27 (1955) 479.

z) K. F., *Encyclopedia of Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1957, S. 763, 803.

³ J. LOSCHMIDT (1861), *Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften*, Nr. 190 (1913).

Tab. 2. Verschiedene Formulierungen von Kohlendioxyd, Kohlensäure und Carbonation

| Formel | V.B.* | P.O. | P. | Q. |
|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|---|
| CO ₂ | C(=O) ₂ | C(\ddot{O}) ₂ | $\overset{4+}{C} [\overset{2+}{(e)}_4 \overset{2+}{O}]_2$ | $\overset{4+}{C} \overset{2-}{(O)}_2$ |
| CO ₃ H ₂ | O=C(-O-H) ₂ | $\ddot{O}::C(\ddot{O}:H)_2$ | $\overset{2+}{O} (\overset{4+}{e})_4 \overset{2+}{C} [\overset{2+}{(e)}_2 \overset{2+}{O} (\overset{+}{e})_2 H]_2$ | $\overset{2-}{O} \overset{4+}{C} (\overline{OH})_2$ |
| CO ₃ ²⁻ | O=C(-O ⁻) ₂ | $\ddot{O}::C(\ddot{O}:)_2$ | $\overset{4+}{C} [\overset{2+}{(e)}_4 \overset{2+}{O}]_3$ | $\overset{4+}{C} \overset{2-}{(O)}_3$ |

* Die Abkürzungen haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 1.

atomen. Die für C₂H₆, C₂H₄ und C₂H₂ resultierenden Formeln sind in vereinfachter Weise in Tabelle 1 in Spalte V. B. angeführt.

2. Gemeinsame Elektronen binden positive Rumpfe

In der Spalte P.O. sind in Tabelle 1 die meist gebräuchlichen Symbole benutzt, nämlich Punkte für die negativen Elektronen und die normalen Zeichen C und H für neutrale Atome. Da jedoch in den P.O.-Formeln neben den besonders hervorgehobenen Elektronen positiv geladene Rumpfe (*kernels*) und nicht neutrale Atome erscheinen, hat LEWIS in seiner ersten Arbeit⁴ über diesen Gegenstand die Rumpfe durch fette Buchstaben dargestellt. Dementsprechend verwendete er z. B. für Äthylen die Formel I.



Leider stellte LEWIS in seinem späteren Buch⁵ alle Formeln wie in Tabelle 1 unter P.O. dar und schrieb (S.149):

«Im allgemeinen dürfen wir annehmen, daß der Zustand der kleinsten Energie dem Zustand der äußersten gegenseitigen Neutralisation der magnetischen Felder entspricht, sofern nicht elektrostatische Kräfte oder möglicherweise andere noch weniger bedeutsame Faktoren mitwirken.»

Im Gegensatz dazu trägt die magnetische Wechselwirkung der Paarung von entgegengesetzten Spins von zwei Wasserstoffatomen nur etwa 2 cal (siehe ²¹, S.142) zur gesamten Energie von 10⁵ cal der Bildung von H₂ bei. Die Abnahme der potentiellen Energie ist zum weitaus größten Teil der elektrostatischen Wirkung zwischen den zwei Kernen und den zwei Elektronen zuzuschreiben.

Wenn somit die klassische Valenzbindung durch ein Elektronenpaar ersetzt wird, ist es ratsam^{2n,q}, die elektrische Natur der bindenden Kräfte klar hervorzuheben und z. B. zu schreiben H₂ = H⁺(e⁻)₂H⁺.

3. Gemeinsame Elektronen gehören nicht vollständig jedem Rumpf an

Den obigen P.O.-Formeln liegt fernerhin das Postulat zugrunde, daß C und H, indem sie Elektronen teilen, isoelektronisch mit Ne und He werden. Dies soll be-

⁴ G. N. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 38 (1916) 762.

dingt sein durch die von KOSSEL⁶ und LEWIS⁵ den Atomen zugeschriebene Tendenz, stabile Edelgaskonfigurationen zu erreichen.

Tatsächlich bilden Wasserstoff und die Halogene freiwillig einfach geladene Anionen mit aufgefüllten Elektronenschalen. Die Vervollständigung der Oktette von O, N, C und B würde jedoch zunehmend instabile Anionen mit zwei bis fünf negativen Ladungen ergeben^{2h}. Die Idee, daß beide gebundene Atome mit dem nächst höheren Edelgas isoelektronisch werden, bedeutet zudem, daß die Elektronen beiden Atomen gemeinsam und dennoch jedem von ihnen vollständig angehören.

Diese Auffassung kann nicht als sinnvoll angesehen werden, und es ist nicht überraschend, daß sie auch in anderer Hinsicht zu unbefriedigenden Schlüssen führt, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird.

Um die mit der P.O.T. verbundenen irreführenden Auffassungen zu vermeiden, sind in Tabelle 1 unter P. (Paare) Formeln angegeben, welche betonen, daß die gemeinsamen Elektronen positiv geladene Rumpfe und nicht neutrale Atome binden. Dabei soll das Postulat, daß diese Elektronen an der Vervollständigung von Edelgasschalen teilnehmen, nicht zum Ausdruck gebracht werden.

4. Unvereinbarkeit von Valenzbindungen mit elektrischen Ladungen

Der Begriff der Doppelbindung wird auch auf andere Kombinationen als zwei Kohlenstoffatome angewendet. Tabelle 2 enthält unter V.B. Formulierungen der neutralen Molekeln CO₂ und CO₃H₂.

Diese Formeln sind in bezug auf die Abzählung der Valenzen einwandfrei. Jedoch hat die durch die Doppelbindung angezeigte Reaktionsfähigkeit des Kohlendioxyds einen anderen Charakter als die des Äthylens. Tatsächlich addiert CO₂ in alkalischer Lösung oder bei der Reaktion mit festem CaO das negativ geladene Ion O²⁻, wobei das komplexe Ion CO₃²⁻ gebildet wird. Elektrische Ladungen und Ionen sind den Ideen, welche der klassischen Valenztheorie zugrunde liegen, ganz fremd. Deshalb sind Valenzbindungen zur Darstellung z. B. von kristallinischem Natriumchlorid oder Calciumoxyd allgemein aufgegeben worden, und deren Struktur kann angemessen ausgedrückt werden durch [Na⁺, Cl⁻]_n und [Ca²⁺, O²⁻]_n. Die Anzahl der nächsten Nachbarn im Kristall (sechs für NaCl und CaO) hat hier nichts zu tun mit der «Wertigkeit» der neutralen Atome. Die Ladungen der Ionen werden nicht abgesättigt, sondern mehr oder weniger wirksam abgeschirmt. Dasselbe gilt für die Kräfte zwischen den Ionen in Calcit [Ca²⁺, CO₃²⁻]_n.

⁵ G. N. LEWIS, *Valence*, The Chemical Catalog Company, New York 1923.

⁶ W. KOSSEL, *Ann. Physik* 49 (1916) 229.

Für die interne Struktur von CO_3^{2-} wird von vielen Autoren die in Tabelle 2 unter V.B. angegebene Formel benutzt. Da in Calcit jedem Sauerstoff zwei Ca^{2+} benachbart sind, bedeutet diese Formel, daß auf der einen Seite von O^- eine Valenz durch eine Valenz des neutralen Kohlenstoffs abgesättigt wird, während auf der andern Seite von O^- die zweite Sauerstoffvalenz als überschüssige negative Ladung erscheint, die durch zwei Ca^{2+} abgeschirmt wird. Dieses verwirrende Bild ist eine Folge der Vermischung zweier unvereinbarer Bindungsprinzipien²ⁿ. Deshalb sollte die Verwendung der Valenzbindungen für die interne Struktur von komplexen Ionen aus ähnlichen Gründen aufgegeben werden, wie dies für deren externe Betätigung bereits allgemein geschehen ist.

5. Unrichtige Symmetrie und «Mesomerie»

Da die V.B.-Formel des Carbonations in Tabelle 2 in sich widerspruchsvoll ist (Abschnitt II, 4), braucht man sich nicht zu wundern, daß die in ihr erscheinende Verschiedenheit des doppelt gebundenen O von den zwei O^- der experimentell erwiesenen Gleichwertigkeit aller drei Sauerstoffe widerspricht. Eine unrichtige Symmetrie für CO_3^{2-} zeigt auch die für dieses Ion in Spalte P.O. angegebene Formel, der die Vorstellung zugrunde liegt, daß die Oktette aller O sowie dasjenige von C durch die gemeinsamen Elektronen komplettiert werden. Die Mängel dieser Vorstellung (Abschnitt II, 3) der P.O.T. sind hier für den Widerspruch mit der Erfahrung verantwortlich. In der Tat enthalten die Formeln der Kolonne P (Tabelle 2), welche von dieser Annahme frei sind, drei gleichwertige $\text{C}^{4+}(\text{e}^-)_4\text{O}^{2+}$ -Bindungen in CO_3^{2-} und zwei solche Bindungen in CO_2 .

Allerdings muß festgestellt werden, daß bei den P.-Formeln der Tabellen 1 und 2 nur C^{4+} Edelgastypus aufweist, während dies für H^+ in beiden Tabellen und O^{2+} in Tabelle 2 nicht der Fall ist. Es kann erst im Abschnitt IV gezeigt werden, wie man auf Grund der Quantiktheorie zu einer einheitlichen Darstellung gelangt. Hier muß jedoch erwähnt werden, daß man auch im Rahmen der V.B.T. und P.O.T. die unrichtige Symmetrie der Formeln für das Carbonation zu umgehen sucht, indem dieses Ion durch je drei solche Formeln mit verschiedener Lage der Bindungen $\text{O}=\text{C}$ oder $\text{O}::\text{C}$ dargestellt wird⁷, wobei man von Mesomerie, Resonanzstrukturen oder mesomeren Strichbildern¹ spricht. Da wir jedoch jede einzelne dieser Formeln, unabhängig vom Grad ihrer Symmetrie, als wenig sinnvoll ansehen, kann keine Verbesserung dadurch erreicht werden, daß man sie mehrmals hinschreibt.

6. Elektronenmangel und unrichtige Polarität

Die V.B.T. ist um 1860 der Zusammensetzung der einfachsten Kohlenwasserstoffe angepaßt worden. Erst sechzig Jahre später kam es zum Vorschein⁸, daß die Prinzipien der Theorie für das einfachste Hydrid des nächsten Nachbarn von Kohlenstoff im periodischen System, nämlich für B_2H_6 versagen. Die Schwierigkeiten, auf welche die V.B.T. als auch die P.O.T. bei dieser und zum Teil auch bei zwei anderen einfachen Borverbindungen stößt, seien anhand der Tabelle 3 besprochen.

Die V.B.-Formel von BF_3 zeigt die Dreiwertigkeit von Bor. In der entsprechenden P.O.-Formel IIb wird das neonähnliche Oktett des Boratoms nicht vollendet. Dieses Versagen der Oktettregel wird als «Elektronenmangel» (*electron deficiency*) der Molekel bezeichnet. Eine V.B.-Formel für BF_4^- läßt sich mit seiner überschüssigen Ladung nicht vereinbaren (Abschnitt II, 4). Dennoch wird die Formel $\text{B}^-(\text{F})_4$ gebraucht (Note 7, S. 110), in welcher B vierwertig oder sogar fünfwertig erscheint, wenn die überschüssige Ladung als einer Valenz gleichwertig betrachtet wird. Das stabile Oktett, welches Bor in der P.O.-Formel IIIb angeblich besitzt, ist aus den in Abschnitt II, 3 erwähnten Gründen nur scheinbar. Zudem wird in

Tab. 3. Verschiedene Formulierungen von Bortrifluorid, Tetrafluorboratanion und Diboran

| Nr. | Formel | V.B.* | P.O. | Q. | Gestalt Abst. (Å) ²² |
|-----|------------------------|-------------|------|---|---|
| | | a | b | c | |
| II | BF_3 | | | $\text{F}^- \quad \text{F}^-$ B^{3+} F^- | eben B-F: 1,295 |
| III | BF_4^- | unvereinbar | | F^- $\text{F}^- \quad \text{B}^{3+} \quad \text{F}^-$ F^- | tetraedrisch B-F: 1,43 |
| IV | B_2H_6 | | | $\text{H}^- \quad \text{H}^- \quad \text{H}^-$ $\text{B}^{3+} \quad \text{B}^{3+}$ $\text{H}^- \quad \text{H}^- \quad \text{H}^-$ | 2 unregelmäßige Tetraeder ^a H-B: 1,19 ^b H-B: 1,33 |

* Abkürzungen haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 1.

^aH = Endwasserstoff, ^bH = Brückenwasserstoff.

⁷ Vgl. z. B. K. SYRKIN und M. E. DYATKINA, *Structure of Molecules and the Chemical Bond*, Butterworths Scientific Publications, London 1950. S. 182.

⁸ W. DILTNEY, *Z. angew. Chem.* 34 (1921) 596.

beiden Formeln die negative Überschußladung des komplexen Ions dem Bor zugeschrieben (in der P.O.-Formel als «formale» Ladung), während Fluor neutral bleibt. Das steht im Widerspruch mit der relativen Stellung der beiden Elemente im periodischen System.

Für B_2H_6 ist die Lage der Kerne in seiner experimentell gesicherten Brückenstruktur⁹ in den Formeln IV a–c schematisch dargestellt. Nach der V.B.T. sollten die drei Valenzen des B in BH_3 ebenso vollständig abgesättigt sein wie in BF_3 . Auf Grund der von der P.O.T. erwarteten Oktettbildung besteht der «Elektronenmangel» des BF_3 auch in B_2H_6 . Dabei bleibt die Natur der Bindung zwischen den zwei BH_3 in Formel IV b ebenso fraglich wie in Formel IV a.

Es ist deshalb nicht überraschend, daß bereits bis 1936 wenigstens 16 auf der V.B.T. oder P.O.T. basierende Vorschläge gemacht worden sind, um diese Schwierigkeiten zu überwinden¹⁰. Nach dem Aufkommen der Resonanztheorie wurden viele weitere Möglichkeiten diskutiert, ohne daß eine allgemein anerkannte Lösung gefunden worden ist (Note⁷, S. 395–7).

Wenn man nun die oben diskutierten Unvollkommenheiten der V.B.T. und P.O.T. vermeidet und die elektrische Natur der bindenden Kräfte und die durch diese verursachten Polarisationserscheinungen konsequent berücksichtigt, können für alle obenerwähnten Verbindungen passende Elektronenkonfigurationen gefunden werden.

III. Prinzipien der Quantikeltheorie

1. Quantisierung

Die Q.T. betont, daß bei der elektrischen Wechselwirkung zwischen Atomen, Ionen und Molekeln die Abstoßung zwischen den Kernen durch die Anziehung zwischen Elektronen und Kernen überwunden wird. Die Bindung im NaCl-Kristall unterscheidet sich von der in der unpolaren H_2 -Molekel nicht durch die Art der Kräfte, sondern durch den Typus der Quantisierung der Elektronen.

Es wird angenommen, daß sowohl im NaCl-Kristall als auch in dessen Dampfmolekel Na^{11+} und 10 Elektronen das positiv geladene neonähnliche Ion (Na^{11+})^{12,28} bilden, während Cl^{17+} und 18 Elektronen das negativ geladene argonähnliche Ion (Cl^{17+})^{12,28,38} geben. Man sagt, daß diese Elektronengruppen in bezug auf einen einzelnen Kern quantisiert sind und daß sie atomare Orbitale besetzen. In $H_2 = H^+(e^-)_2H^+$ haben jedoch die H-Atome ihre Individualität verloren. Die beiden Elektronen sind bezüglich beider Kerne quantisiert, und sie besetzen molekulare Orbitale¹¹. Dabei wird nicht vorausgesetzt, daß die gemeinsamen Elektronen für jedes

der beiden Atome eine heliumähnliche Valenzschale vollenden. Vielmehr wird die Elektronenkonfiguration der gesamten Molekel mit einem Heliumatom $He = (He^{2+})^{12}$ verglichen, dessen doppelte Kernladung als in zwei einfache Ladungen aufgespalten gedacht ist. Das Elektronenpaar in H_2 stellt also *eine* molekulare Quantikel dar, während die Na^+Cl^- -Dampfmolekel aus *zwei* atomaren Quantikeln besteht.

Eine Quantikel ist definiert²⁹ als eine Gruppe von Elektronen, die bezüglich des Feldes von bestimmten Kernen oder Atomrümpfen quantisiert ist und die für sich oder zusammen mit den entsprechenden Kernen bei intra- und intermolekularen Veränderungen individuelles Verhalten zeigt¹². Dementsprechend betont die Quantikeltheorie der chemischen Bindung besonders die anziehenden und abstoßenden elektrischen Wirkungen innerhalb und zwischen quantisierten Elektronengruppen und den dazugehörigen Kernen. Magnetische Wirkungen tragen auch zum Verständnis des Verhaltens von Substanzen bei, wenn auch deren Beitrag zur Bindungsenergie unbedeutend ist (Abschnitt II, 2).

2. Grad der Polarität

Die Formeln Na^+Cl^- für die Molekel und $[Na^+, Cl^-]_n$ für den Kristall von Natriumchlorid stellen in erster Linie die Quanten- oder Elektronenkonfiguration dar. Aus dieser und den Deformations- oder Polarisationserscheinungen beider Ionen und deren Anordnung ergibt sich dann auch der Grad der Polarität der Bindungen. Der Polaritätsgrad p in der Richtung $X^+ \rightarrow Y^-$ ist durch Gleichung (1) definiert^{2e}:

$$p = \mu / (e \cdot r). \quad (1)$$

Dabei bedeutet μ das tatsächliche Dipolmoment in dieser Richtung, e die Ladung der freien Ionen und r deren Kernabstand. Für zweiatomige Molekeln kann p aus den experimentellen Werten für μ und r erhalten werden und ist um so kleiner, je größer die gegenseitige Polarisation der Ionen ist. Für edelgasähnliche Ionen ist die Polarisation um so ausgesprochener, je stärker das Feld des polarisierenden Ions, d. h. je größer seine Ladung und je kleiner seine Dimensionen und je größer die Polarisierbarkeit des polarisierten Ions¹³. Für nichtedelgasähnliche Kationen sind die Polarisationserscheinungen stark beeinflußt durch die gegenseitige Durchdringung ihrer Elektronensysteme mit denen der beteiligten Anionen oder neutralen Molekeln.

¹² Bei einer strengen Anwendung dieser Definition auf die Molekel $Li_2 = Li^+(\bar{e})_2Li^+ = 1^2(Li^{3+})(\bar{e})_2(Li^{3+})^{12}$ sind als Quantikeln die drei individuellen Elektronengruppen 1^2 , $(\bar{e})_2$ und 1^2 zu betrachten. Doch sollte kein Mißverständnis entstehen, wenn von der Quantikel Li^+ gesprochen wird, wobei der Kern Li^{3+} , bezüglich dessen die zwei 1^2 Elektronen quantisiert sind, in diesen Begriff miteingeschlossen wird (siehe auch Abschnitt IV, 2).

¹³ L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1939, betrachtet die Größen p und $(1-p)$ als angenäherte Masse für den relativen Beitrag der ionischen bzw. der kovalenten Struktur eines Resonanzhybrids.

⁹ Vgl. z. B. a) R. P. BELL und H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc. 183A* (1945) 357; b) K. HEDBERG und V. SCHOMAKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1482.

¹⁰ Vgl. den Bericht von E. WIBERG, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 69 (1936) 2816.

¹¹ R. S. MULLIKEN, *Physic. Rev.* 41 (1932) 49.

Unter den experimentell bekannten Werten von p für Dampf-molekeln von Alkalihalogeniden^{14a}, die auch theoretisch halbquantitativ behandelt werden können^{2z, 14b}, ist derjenige für KCl (0,82) am größten, derjenige für LiI (0,54) am kleinsten. Der höchste Polaritätsgrad ist für NaF (0,8_g) zu erwarten, während der erheblich niedrigere Wert für CsF (0,70) der Deformation des leicht polarisierbaren Cs⁺ im starken Feld von F⁻ zuzuschreiben ist. Für TlF und TlCl, in welchen Tl⁺ mit zwanzig Außenelektronen sowohl sehr leicht polarisierbar ist als auch stark polarisierend wirkt, weist p die Werte 0,422 bzw. 0,373 auf¹⁵. Bei den Halogenwasserstoffen nimmt p mit zunehmender Polarisierbarkeit des Halogenions von 0,44 für HF bis 0,05 für HI ab.

3. Gegenseitige Polarisation von Ionen

In komplexen Ionen oder in Kristallen, in denen das Dipolmoment in einer gegebenen Richtung nicht direkt gemessen werden kann, ist es oft möglich, das Ausmaß der Polarisation mit Hilfe der Molrefraktion R abzuschätzen.

Letztere ist ein Maß für die elektronische Polarisierbarkeit von Atomen, Ionen oder Molekeln, d. h. für die Lockerheit ihrer Elektronensysteme. Im Feld von Kationen wird das Elektronensystem von Anionen oder Molekeln verfestigt (d. h. R nimmt ab), während das Elektronensystem von Kationen und Molekeln im Feld von Anionen aufgelockert wird^{2c}. Die Verfestigung ist besonders ausgesprochen beim sehr leicht polarisierbaren H⁻, dessen Molrefraktion für den freien Gaszustand $R = 37 \text{ cm}^3/\text{g-Ion}$ (für $\lambda = \infty$), in $[\text{K}^+, \text{H}^-]_n$ auf den viel kleineren Wert 5,1 und in $[\text{Na}^+, \text{H}^-]_n$ sogar auf 4,4, beide für die D-Linie, reduziert wird^{2n, p}.

Der Bindungscharakter in solchen Alkali-hydriden mit Steinsalzstruktur ist eingehend für LiH diskutiert worden. Obwohl Li⁺ und H⁻ nur zwei Valenzelektronen besitzen, konnte die Frage, ob die Bindung mehr einem ionischen oder kovalenten Charakter entspricht, weder auf Grund von experimenteller Röntgenstrahlstreuung¹⁶, noch durch wellenmechanische Rechnungen¹⁷ der Klärung nähergebracht werden. Das Verhalten dieser Substanzen läßt sich jedoch auf Grund der folgenden Quantikelauffassung verstehen^{18a}: Die Quantenkonfiguration (Quantelung) $\text{H}^- = (\text{H}^+)^2$ des freien gasförmigen Anions tritt unverändert sowohl im Kristall als auch im Grundzustand der Dampf-molekel der Alkali-hydride auf; die ausgesprochenen Änderungen des Zustandes des H⁻ im Feld von Kationen bestehen lediglich in einer

kontinuierlichen Verfestigung und Deformation seiner Elektronenhülle.

4. Stabilisierung von Elektronenkonfigurationen

Die Stabilisierung gewisser Elektronenkonfigurationen durch ein benachbartes elektrisches Feld ist von besonderer Wichtigkeit für das Verständnis der Elektronenstruktur vieler Substanzen^{2b}. Die neonähnlichen Anionen O²⁻, N³⁻ und C⁴⁻ sind im freien Gaszustand instabil, O²⁻ z. B. würde in e⁻ und das stabile O⁻ dissoziieren¹⁹.

Somit bedeutet die Stabilität der Elektronenstruktur $[\text{Ca}^{2+}, \text{O}^{2-}]_n$, daß die Abstoßung zwischen O⁻ und e⁻ im verfestigenden Feld von Ca²⁺ überwunden wird und daß dadurch die Quantenkonfiguration O²⁻ = (O⁸⁺)1^{2g} stabilisiert worden ist^{2h, 19b}. Während O²⁻ schon durch das relativ schwache Feld von 2 Cs⁺ stabilisiert werden kann, ist mindestens das Feld von 2 Be²⁺ oder 4/3 Al³⁺ notwendig, um C⁴⁻ in den kristallinen Carbiden $[(\text{Be}^{2+})_2, \text{C}^{4-}]_n$ und $[(\text{Al}^{3+})_4, (\text{C}^{4-})_3]_n$ zu stabilisieren^{2q}.

Da das Feld des Kations die Stabilität der Quantikel O²⁻ bedingt, ist es verständlich, daß der Zustand von O²⁻ von der Stärke dieses Feldes abhängt. In der Tat nimmt die Polarisierbarkeit (Lockerheit der Elektronenhülle) von O²⁻ mit steigender Feldstärke der benachbarten positiven Ionen ab. Dies kann man ersehen, wenn man von der Molrefraktion von Sauerstoffverbindungen die entsprechenden Werte (in cm³/g-Ion, D-Linie) der gasförmigen Kationen abzieht.

Aus den Refraktionen^{2g, 20} für Sr²⁺ (2,58), Ca²⁺ (1,40), Si⁴⁺ (0,12), S⁶⁺ (0,08) folgen für O²⁻ in den angegebenen kristallinen Verbindungen die eingeklammerten Werte^{2e, 20}: Sr²⁺O²⁻ (6,81), Ca²⁺O²⁻ (6,03), Si⁴⁺(O²⁻)₄(Sr²⁺)₂ (4,67), S⁶⁺(O²⁻)₄ Sr²⁺ (3,41). In der gewählten Reihenfolge nimmt die Refraktion eines O²⁻ von 6,81 bis 3,41 ab. Dies entspricht der Zunahme der verfestigenden Wirkung der Kationen von Sr²⁺ zum kleineren Ca²⁺, und weiter zum kombinierten Feld von Si⁴⁺ mit Sr²⁺ und schließlich zum stärksten Feld von S⁶⁺ mit Sr²⁺. Dieser Vergleich kann zugleich als eine Stütze für die den komplexen Anionen zugeschriebene Quantelung Si⁴⁺(O²⁻)₄ und S⁶⁺(O²⁻)₄ dienen.

Es verdient in diesem Zusammenhang erwähnt zu werden, daß neuerdings²¹ wieder die Frage aufgeworfen worden ist, ob es angemessener ist, die Bindung innerhalb des analogen Ions PO₄³⁻ als «ionisch» oder «kovalent» anzusehen. Es ist dabei jedoch nicht berücksichtigt worden, daß, z. B. in der Formel S⁶⁺(O²⁻)₄, die Symbole S⁶⁺ und O²⁻ lediglich die Quantelung der Bestandteile angeben. Aus dieser Formel und der Deformierbarkeit der Elektronenhüllen folgt mit Notwendigkeit, daß die Hülle von O²⁻ stark zum S⁶⁺ herübergezogen wird. Es ist deshalb in diesem Fall ebensowenig berechtigt, auf Grund der räumlichen Verteilung der Elektronen und ähnlicher Kriterien die kovalente Bindung A^{m+}(e⁻)_xBⁿ⁺ der Bindung A^{m+}B^{(x-n)-} zwischen polarisierten Ionen vorzuziehen, wie dies für LiH zutrifft (siehe Abschnitt III, 3).

^{14a} C. H. TOWNES *et al.*, *Physic. Rev.* 96 (1954) 629; ^b B. LAKATOS, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 944.

^{15a} A. H. BARRETT und M. MANDEL, *Physic. Rev.* 109 (1958) 1572; ^b H. G. BENNEWITZ und G. GRÄFF, Quantum Chemistry Group, Uppsala University, *Acta Valadalensia* 1958, 84.

^{16a} J. M. BIJVOET und K. LONSDALE, *Philos. Mag.* 44 (1953) 206; ^b I. WALLER und S. O. LUNDQVIST, *Ark. Fysik* 7 (1954) 121.

^{17a} S. O. LUNDQVIST, *Ark. Fysik* 8 (1954) 177; ^b P. O. LÖWDIN, *Advances in Physics* 5 (1956) 1.

^{18a} Siehe z. B. den Vergleich der Kernabstände zwischen kristallinen Alkali-hydriden und Fluoriden [K. F., *J. Chem. Physics* 9 (1941) 281] und zwischen Dampf-molekeln im Grund- und angeregten Zustand^{2x}; ^b K. F., ebenda, S. 378; ^c K. F., *Z. Kristallogr.* 61 (1925) 18, 66 (1928) 321.

^{19a} J. E. MAYER und M. MCC MALTBY, *Z. Physik* 75 (1932) 748; ^b D. T. VIER und J. E. MAYER, *J. Chem. Physics* 12 (1944) 28; ^c J. YAMASHITA und M. KOJIMA, *J. Physic. Soc. Japan* 7 (1952) 261; ^d R. E. WATSON, *Physic. Rev.* 111 (1958) 1108.

²⁰ K. F. und N. J. KREIDL, *J. Amer. Ceramic Soc.* 31 (1948) 105.

²¹ Siehe z. B. J. R. VAN WAZER *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 2719.

5. Intramolekulare Winkel, Kernabstände und Polarisierbarkeit

a) Allgemeines

Der Ausgangspunkt der klassischen Stereochemie war das Postulat von VAN 'T HOFF und LE BEL (1874), wonach die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms gegen die Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet sind. Diese Idee der gerichteten Valenzen erscheint in verschiedenen Formen auch in den modernen Elektronentheorien (Note 7, S. 72 ff.)^{21*}.

Eine ganz andere Betrachtungsweise stammt von KOSSEL⁶, der die Abhängigkeit der Energie von Molekeln und Komplexionen von der geometrischen Anordnung ihrer Komponenten, nämlich von kreis- oder kugelförmigen starren, negativen Ionen um ein zentrales positives Ion abschätzte. Indem KOSSEL nur die anziehenden und abstoßenden Kräfte zwischen den überschüssigen Ladungen der Komponenten berücksichtigt hatte, fand er, daß das Minimum der potentiellen Energie für die folgenden Anordnungen von n gleichen negativen Ionen erreicht wird: linear (für $n = 2$), dreieckig (3), tetraedisch (4), oktaedrisch (6). Da die anziehende Kraft eines zentralen kugelförmigen Kations nach allen Richtungen gleich stark wirkt, ist für die Gestalt der Molekel oder des Komplexions die Anzahl n der sich gegenseitig abstoßenden Anionen entscheidend.

Diese Ergebnisse können zu dem Prinzip verallgemeinert werden²⁴: Das Minimum der potentiellen Energie wird dann erreicht, wenn Teilchen entgegengesetzten Vorzeichens so nahe wie möglich aneinander kommen und Teilchen gleichen Vorzeichens sich so weit als möglich voneinander entfernen. Es folgt daraus, daß die obigen geometrischen Aussagen ihre Gültigkeit behalten, wenn die äußeren Anionen durch das zentrale Kation alle in gleicher Weise polarisiert (deformiert) werden und das Kation als praktisch starr angesehen werden kann. Der Effekt der Polarisation besteht dann lediglich in einer Abnahme der effektiven Ladung der einzelnen Partikel um den Faktor p , der in Gleichung (1) als Grad der Polarität in der Richtung Kation \rightarrow Anion definiert wurde. Doch lassen sich auf Grund des erwähnten Prinzips, welches Kraftwirkungen zwischen elektrischen Ladungen in den Vordergrund stellt, auch viel kompliziertere Fälle dem Verständnis näherbringen, auch solche, in welchen die ein Kation umgebenden Anionen nicht alle das gleiche Verhalten zeigen oder die Polarisierbarkeit des Kations selbst nicht vernachlässigbar ist. Unter den unzähligen Beispielen seien hier einige Schwefelverbindungen gewählt.

b) Schwefeldioxyd und Sulfurylfluorid

In der Struktur $\text{SO}_3 = \text{S}^{6+}(\text{O}^{2-})_3$ kann das zentrale S^{6+} als praktisch starr angesehen werden, während O^{2-} sehr stark polarisiert ist (Abschnitt III, 4).

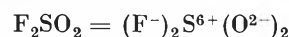
^{21*} G. H. STEWART und H. EYRING, *J. Chem. Educat.* 35 (1958) 550.

Im Einklang mit den Betrachtungen in Abschnitt III, 5 a hat SO_3 eine ebene symmetrische Gestalt, d. h. die drei Winkel OSO betragen 120° , wie es auch im Falle von starren Anionen zu erwarten wäre (siehe Schema VI). Dementsprechend befindet sich

| | V (e) ₂ | VI O ²⁻ | VII O ²⁻ |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|---|
| | S ⁶⁺ | S ⁶⁺ | O ²⁻ S ⁶⁺ O ²⁻ |
| | O ²⁻ O ²⁻ | O ²⁻ O ²⁻ | O ²⁻ |
| < OSO (°) | 119,3 ± 0,2 | 120 | 109,47 |
| Abstand S-O (Å) | 1,432 | 1,43 ± 0,02 | 1,50 |

im $\text{SO}_4^{2-} = \text{S}^{6+}(\text{O}^{2-})_4$ der Schwefel in der Mitte eines Tetraeders (VII) und der Abstand S-O (1,50 Å) in K_2SO_4 ist größer als in SO_3 (1,43 Å)²² wegen der stärkeren Abstoßung zwischen der größeren Zahl von O^{2-} .

Es soll nun gezeigt werden, inwieweit diese einfachen Gesichtspunkte genügen, um die intramolekularen Winkel in dem weniger symmetrischen



zu deuten, in welchem S sich innerhalb eines irregulären Tetraeders befindet (Tabelle 4).

Tab. 4. Strukturelle Analogie und Unterschiede zwischen $(\text{e}^-)_2$ und O^{2-} im Felde von S^{6+}

| Formel | Quantikeln | Abstand (Å) | | Winkel (°) | | |
|-------------------------|--|--------------|------------|-------------|------------|------------|
| | | S-F | S-O | FSF | OSO | FSO |
| F_2SO | $(\text{F}^-)_2 \text{S}^{6+} \text{O}^{2-}$ (e ⁻) ₂ | 1,585 ± 1 | 1,412 1 | 92,8 ± 1 | - | 106,8 1 |
| F_2SO_2 | $(\text{F}^-)_2 \text{S}^{6+} \text{O}^{2-}$ O ²⁻ | 1,530 ± 3 | 1,405 3 | 96,1 ± 2 | 124,0 2 | 108,3 3 |

Der Winkel OSO ($124,0^\circ$) ist erheblich größer als FSF ($96,1^\circ$), und dies wäre für starre Ionen* ohne weiteres zu erwarten, da die Abstoßung zwischen den zwei doppelt geladenen O^{2-} stärker ist als zwischen den zwei F^- . Dementsprechend liegt der Wert für die vier Winkel $\text{F-S}^{6+}\text{O}^{2-}$ ($108,3^\circ$) zwischen den zwei anderen Werten.

c) Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd

SO_2 und SO_3 haben einen innerhalb der jetzigen Unsicherheiten gleichen Abstand S-O (siehe Schemata V und VI). Der Winkel OSO ist in SO_2 (man findet²² dafür Werte zwischen $119,03^\circ$ und $119,536^\circ$) nur etwas kleiner als in SO_3 . Formuliert man SO_2 als $\text{S}^{4+}(\text{O}^{2-})_2$, so würde man für starre Ionen eine lineare Struktur erwarten^{22*}. Berücksichtigt man jedoch, daß in $\text{S}^{4+} = (\text{S}^{6+})_3^2$ die Elek-

* Für eine genauere Betrachtung müßte berücksichtigt werden, daß der Unterschied in der Polarisierbarkeit von O^{2-} und F^- die Ladungsdichte in den verschiedenen Richtungen in komplizierter Weise beeinflusst.

²² *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Special Publication No. 11, The Chemical Society, London 1958. Diesem Sammelwerk sind auch einige andere geometrische Daten entnommen worden.

^{22*} K. FAJANS, *Chemical Binding Forces*, vervielfältigte Seminaraufzeichnungen, Shell Development Company, Emeryville (Calif.) 1953. Enthält zahlreiche Quantikelformulierungen.

tronen 3^2 eine erhebliche Polarisierbarkeit haben (Molrefraktion etwa $4,5 \text{ cm}^3$), so kann man einsehen, warum die gewinkelte Gestalt von SO_2 offenbar eine tiefere Energie hat als die lineare. Durch Wegschiebung des äußersten $(e^-)_2$ können die zwei O^{2-} näher und an die weniger wirksam abgeschirmte positive Ladung von S^{6+} heranrücken, als dies bei einem kugelförmigen S^{4+} der Fall wäre. Ihrerseits bringt die Abstoßung, welche von $(e^-)_2$ auf die zwei O^{2-} ausgeübt wird, letztere aus der linearen Anordnung mit S^{6+} heraus. Man gelangt so zu den analogen Formeln $(e^-)_2 \text{S}^{6+} (\text{O}^{2-})_2$ und $\text{O}^{2-} \text{S}^{6+} (\text{O}^{2-})_2$ und den Schemata V und VI.

Die nahe Übereinstimmung in der Feldwirkung, welche hier $(e^-)_2$ und O^{2-} auf die anderen zwei O^{2-} ausüben, ist infolge der vielfältigen maßgebenden Faktoren schwer in quantitativer Hinsicht zu deuten²³. Dennoch kann diese Tatsache als Ausgangspunkt für zahlreiche analoge Vergleiche dienen, wofür ein paar Beispiele unter d) und e) angeführt sind.

d) Thionylfluorid und Sulfurylfluorid

Für die in Tabelle 4 angegebenen Werte der Kernabstände und Winkel in diesen zwei Molekeln wird eine große Genauigkeit beansprucht. Während im F_2SO_2 der Schwefelkern sich innerhalb eines irregulären Tetraeders befindet^{24a}, bildet er in F_2SO eine der vier Ecken eines solchen^{24b}.

Die deutlichen, wenn auch kleinen, geometrischen Unterschiede zwischen F_2SO und F_2SO_2 können dem Sinne (Vorzeichen) nach in erster Annäherung folgendermaßen gedeutet werden. Man vernachlässigt die Polarisierbarkeit von S^{6+} , O^{2-} und F^- und trägt derjenigen von $\text{S}^{4+} = \text{S}^{6+} (e^-)_2$ in ähnlicher Weise Rechnung, wie dies im Schema V für SO_2 angedeutet ist: der elektrische Schwerpunkt von $(e^-)_2$ wird, infolge der Abstoßung durch die übrigen Anionen, vom Schwefelrumpf weggeschoben.

Man ersieht, daß beim Übergang von F_2SO_2 zu F_2SO der Ersatz von O^{2-} durch $(e^-)_2$ eine Verkleinerung des Winkels FSF um $3,3^\circ$, von FSO um $1,5^\circ$ bedingt. Es folgt, daß F^- stärker abgestoßen wird durch $(e^-)_2$ im F_2SO als durch O^{2-} im F_2SO_2 . Da nun der Winkel OSO in SO_2 um etwa $0,5^\circ$ kleiner ist als in SO_3 , wird offenbar auch O^{2-} stärker vom $(e^-)_2$ als von einem anderen O^{2-} abgestoßen, wenn diese negativen Gruppen sich im Felde von S^{6+} befinden. Diese stärkere Abstoßung trägt auch dazu bei, daß in F_2SO der Abstand S-F größer (um $0,055 \pm 0,004 \text{ \AA}$) ist als in F_2SO_2 . Doch ist für die Betrachtung der Abstände auch ein anderer Gesichtspunkt zu berücksichtigen. Da das Elektronenpaar 3^2 wohl sicherlich eine stärkere abschirmende * Wirkung auf die Ladung von S^{6+} ausübt als ein an das letztere gebundene O^{2-} , kann man auch aus diesem Grunde erwarten, daß im F_2SO die auf F^- ausgeübte Anziehung schwächer und der Abstand S-F größer ist als in F_2SO_2 .

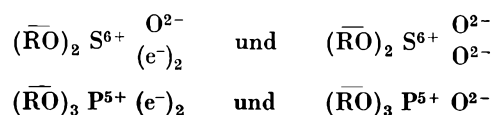
* W.A. WEYL hat neuerdings den Einfluß betont, den die Abschirmung (screening) der Ladung von Kationen durch benachbarte Anionen auf das Verhalten von Stoffen ausübt. Siehe z.B. *J. Physic. Chem.* 59 (1955) 147.

²³ Eine mathematische Behandlung von SO_2 und SO_3 , welche als Methode der molekularen Orbitale bezeichnet ist [W. MOFFITT, *Proc. Roy. Soc. (London)* A200 (1950) 409], stützt sich auf die üblichen Valenzstrukturen mit mehreren mesomeren Formen für beide Molekeln.

^{24a} R. C. FERGUSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 850; ^b D. R. LIDE jr., D. E. MANN und R. M. FRISTROM, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 734.

e) Refraktometrischer Vergleich von $(e^-)_2$ und O^{2-}

Die strukturelle Analogie zwischen $(e^-)_2$ und O^{2-} , wenn beide dem Felde S^{6+} ausgesetzt sind, erweist sich besonders klärend für refraktometrische Beobachtungen, welche auf Grund der üblichen Auffassungen als verblüffend erschienen^{25c}. Die Molrefraktionen von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}$ (31,84) und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$ (31,83)^{25a} sind gleich, obwohl der Sulfatester ein Sauerstoffatom mehr enthält als der Sulfitester. Auf Grund des Prinzips der Additivität von Atomrefraktionen bedeutet das, daß diejenige des zweiten O im Sulfat gleich Null ist. Beim Vergleich der analogen Phosphorverbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ (43,00) und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ (41,87)^{25b} ergibt sich für das O im Phosphatester sogar eine negative Atomrefraktion $-1,13 \text{ cm}^3$. Statt dieser einer physikalischen Bedeutung entbehrenden Feststellung gelangt man zu einer plausiblen Deutung^{2y,p} auf Grund folgender Quantikelformulierungen, in welchen $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$.



Danach wird die strukturelle Differenz zwischen den Verbindungen der höheren und niederen Oxydationsstufe von Schwefel als auch von Phosphor durch den Ausdruck O^{2-} minus $(e^-)_2$ dargestellt. Die Gleichheit der Refraktionswerte für die Sulfat- und Sulfitester bedeutet somit, daß die nahe Analogie zwischen O^{2-} und $(e^-)_2$ im Felde von S^{6+} (voriger Abschnitt) sich auf die Refraktion dieser Quantikeln erstreckt. Beim Übergang zu den Phosphorverbindungen wird S^{6+} durch P^{5+} ersetzt und diese Schwächung der auf O^{2-} und $(e^-)_2$ ausgeübten Feldwirkung wird nicht vollständig durch den Ersatz von O^{2-} durch $(\text{RO})^-$ kompensiert. Nun ist im Felde von P^{5+} die Refraktion von O^{2-} um 1 cm^3 kleiner als diejenige von $(e^-)_2$, d.h. beim Übergang zu einem schwächeren Feld wird $(e^-)_2$ mehr gelockert als O^{2-} , dessen Elektronenhülle auch durch den eigenen Rumpf O^{6+} gebunden ist. Dementsprechend kehrt sich beim Übergang zu dem stärkeren Feld von Cl^{7+} das Vorzeichen der Differenz O^{2-} minus $(e^-)_2$ um, wie MATHIAS^{2y} durch Vergleich der Refraktion der wässrigen Ionen $\text{ClO}_4^- = \text{O}^{2-} \text{Cl}^{7+}$ ($\text{O}^{2-})_3$ (13,25) und $\text{ClO}_3^- = (e^-)_2 \text{Cl}^{7+} (\text{O}^{2-})_3$ (12,85 cm^3) gezeigt hat.

IV. Quantikelformulierungen der einfachsten Hydride von Bor und Kohlenstoff

1. Diboran

Die zahlreichen und enttäuschenden Bemühungen, eine kovalente Formulierung von B_2H_6 zu finden, sind überraschend, in Anbetracht der Anregung, welche bereits in der «Elektronegativer Wasserstoff» betitelten Arbeit von VAN ARKEL und DE BOER^{26a} enthalten ist:

«Die Koordinationszahl von B ist vier; in der Doppelmolekel können die Wasserstoffatome in zwei Tetraedern um die zwei B-Atome angeordnet werden, wobei die Umhüllung so

^{25a} W. STRECKER und R. SPITALER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 59 (1926) 1754; ^b W. J. JONES, W. C. DAVIES und W. J. C. DYKE, *J. Physic. Chem.* 37 (1933) 583; ^c A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc.* 1948, 1851.

^{26a} A. E. VAN ARKEL und J. H. DE BOER, *Physica* 4 (1924) 382.

vollständig ist, daß der Siedepunkt von $(B\bar{H}_3)_2$ nahe dem von Äthan liegt».

Die durch diesen Vorschlag (siehe auch DILTHEY⁸) beschriebene Gestalt der Molekel ist später⁹ experimentell bestätigt worden, während die angedeutete Elektronenstruktur klarer durch Formel IVc in Tabelle 3 dargestellt wird^{2m}. Die gegen diese «heteropolare» Formulierung erhobenen Einwände^{10, 26b} verlieren ihr Gewicht, wenn man berücksichtigt, daß Formel IVc, wie alle andern Quantikelformulierungen, lediglich die Elektronenkonfiguration der die Molekel oder den Kristall bildenden Bestandteile angibt, während der Grad der Polarität durch die Polarisierungseigenschaften bestimmt wird (Abschnitt III, 2).

Da in BF_3 , BF_4^- und B_2H_6 Bor keine neonähnliche Konfiguration erlangen kann (Abschnitt II, 3), wird sein Zustand in den Q.-Formeln der Tabelle 3 als B^{3+} angegeben. Daher könnte die Bindung in diesen Molekeln entweder als $B^{3+}(e^-)_2X^+$ oder als $B^{3+}X^-$ ausgedrückt werden. Ersteres ist für B_2H_6 ausgeschlossen, da für die acht B-H-Kontakte insgesamt nur 6 Elektronenpaare zur Verfügung stehen. Weiterhin muß allgemein festgestellt werden, daß ein Proton und ein Rumpf wie B^{3+} , der eigene Elektronen hat, sich gegenüber dem zwischen ihnen gebrachten $(e^-)_2$ nicht gleich verhalten. Der Kern H^+ muß in ein benachbartes $(e^-)_2$ eindringen, kann mit ihm $H^- = (H^+)I^2$ bilden und wird dabei isoelektronisch mit He. Hingegen kann $B^{3+} = (B^5+)I^2$ seine Individualität behalten, und zwar infolge der Abstoßung zwischen seinen I^2 Elektronen und denen von H^- . Aus diesen Betrachtungen folgt, daß für die Bindung innerhalb von B_2H_6 die Formulierung $B^{3+}H^-$ passender ist als $B^{3+}(e^-)_2H^+$.

Da Fluor negativer ist als Wasserstoff, sollten die analogen Formeln $B^{3+}(F^-)_3$ und $B^{3+}(F^-)_4$ (Tabelle 3) das Verhalten dieser Substanzen richtig beschreiben. In der Tat erklären diese Formeln und die im Abschnitt III, 5 diskutierten Gesichtspunkte, warum BF_3 eben, BF_4^- tetraederisch ist und der Kernabstand B-F in BF_4^- (1,43 Å), infolge der größeren Zahl der einander abstoßenden negativen Ionen, größer ist als in BF_3 (1,30 Å). Die im Felde von B^{3+} unbedeutende Deformation des schwach polarisierbaren F^- äußert sich im relativ kleinen Abfall der Molreaktion des freien gasförmigen F^- ($R = 2,4 \text{ cm}^3$) zu $2,0 \text{ cm}^3$ in BF_3 .

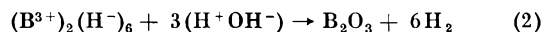
Bei der Anwendung dieser Gesichtspunkte auf B_2H_6 muß in Betracht gezogen werden, daß die Molrefraktion des stark polarisierbaren freien H^- ($R = 37 \text{ cm}^3$) in $[Na^+, H^-]_n$ zu $4,4 \text{ cm}^3$ reduziert wird (Abschnitt III, 3); man müßte in $(B^{3+})_2(H^-)_6$ somit eine noch weitergehende Verfestigung der Quantikel H^- erwarten. Der Mittelwert $R_{H^-} = 2,2 \text{ cm}^3$ für aH und bH in Diboran bestätigt diese Erwartung und kann als weitere Stütze für die in Tabelle 3 angegebene Q.-Struktur dienen.

Entsprechend der großen Polarisierbarkeit von H^- werden seine Elektronen zu den B^{3+} -Rümpfen hingezogen, wodurch eine erhebliche Abschirmung der positiven Ladung stattfindet. Die tatsächliche Polarität der Bindung kann deshalb durch $B^{p3+} \rightarrow H^{p-}$ wiedergegeben werden, wo p dem in Gleichung (1) definierten Grad der Polarität entspricht.

^{26b} A. STOCK, Ber. dtsch. Chem. Ges. 60 (1927) 1039.

Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß die vier endständigen (*terminal*) ${}^aH^-$ eine einseitige Polarisierung^{18b} im Feld eines B^{3+} erfahren. Sie sind deshalb nicht gleichwertig den zwei die Brücke bildenden ${}^bH^-$, die je zwei einander abstoßende B^{3+} -Nachbarn haben. Daher ist die Entfernung ${}^bH-B$ (1,33 Å) größer als ${}^aH-B$ (1,19 Å), und je vier H^- , die ein B^{3+} umgeben, besetzen die Ecken eines irregulären Tetraeders.

Trotz der starken kontinuierlichen Deformation der H^- äußert sich die Individualität der Ionen B^{3+} und H^- in B_2H_6 in der Leichtigkeit seiner elektrolytischen Dissoziation (Umsetzung mit den Ionen HO^- und H^+) bei der nur wenige Sekunden beanspruchenden Hydrolyse des Diborans nach Gleichung (2).

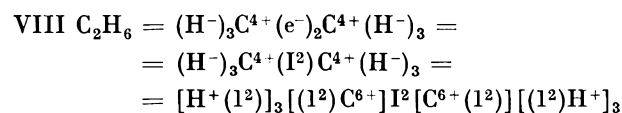


Andere Eigenschaften des Diborans werden im Abschnitt IV, 4 besprochen.

2. Äthan

Die Formeln unter P. in Tabelle 1 beruhen auf der Annahme, daß der Kern H^+ und der Rumpf C^{4+} sich in analoger Weise an der Bindung C-H beteiligen. Da H^+ in $(e^-)_2$ eindringt, erscheint es jedoch als angemessen, in den Formeln für Äthan und Äthylen $C^{4+}(e^-)_2H^+$ durch $C^{4+}H^-$ zu ersetzen, ähnlich wie dies bei B_2H_6 geschehen ist (Abschnitt IV, 1).

In Tabelle 1 wurden somit in der unter Q. angegebenen Formel für Äthan die Elektronen der C-H-Bindung als in bezug auf den einen Kern H^+ gequantelt angesehen. Jedoch steht das zentrale $(e^-)_2$ in gleicher Beziehung zu beiden C^{4+} , und es muß daher in bezug auf diese beiden Rümpfe gequantelt, d.h. als eine zweikernige molekulare Quantikel betrachtet werden. Da jedes $C^{4+} = (C^{6+})I^2$ zwei in bezug auf die einzelnen Kerne gequantelte Elektronen besitzt, wird hier zwischen atomaren und molekularen Orbitalen innerhalb ein und derselben Molekel unterschieden. Im Grundzustand von H_2 oder C_2H_6 nimmt das gemeinsame $(e^-)_2$ die tiefste Energiestufe ein, die im Felde von zwei H^+ oder zwei C^{4+} möglich ist. Man kann dies, wie es in vorläufiger Weise in bezug auf einige andere Molekeln erfolgt ist^{2k}, durch die molekulare Hauptquantenzahl *eins* ausdrücken und diese zur Unterscheidung von der atomaren Hauptquantenzahl durch römisch I bezeichnen. Man gelangt so zu den Formeln $H_2 = H^+(I^2)H^+$ und VIII.



Formel VIII läßt ersehen, weshalb in die genaue allgemeine Definition einer Quantikel nur Elektronen und nicht auch die Kerne, in bezug auf welche die Elektronen gequantelt sind, eingeschlossen worden sind (Abschnitt III, 1). Während im Falle einer einkernigen Quantikel, wie $(H^+)I^2$, oder der isolierten zweikernigen Quantikel $(H^+)I^2(H^+)$ kein Mißverständnis entstehen kann, unabhängig davon, ob man die Bezeichnung Quantikel auf die betreffenden Kerne ausdehnt oder nicht, wäre es verwirrend, von einer Quantikel $I^2(C^{6+})I^2(C^{6+})I^2$ zu sprechen, in der ein Teil der Elektronen in bezug auf die einzelnen Kerne C^{6+} , andere in bezug auf beide Rümpfe C^{4+} gequantelt sind.

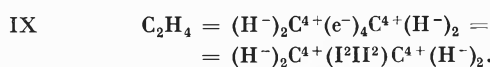
Die obige Formel für Äthan ergibt sich zwangsläufig aus den Prinzipien der Quantikelltheorie. Analog zu VIII ist die Formel $C^{4+}(H^-)_4$ für Methan, und sie wird im Abschnitt IV, 5 der Betrachtung der Methylhalogenide, $(H^-)_3C^{4+}X^-$ zugrunde gelegt. Für CH_4 selbst wird im Abschnitt VII, 3 auch eine alternative Formulierung erwähnt.

3. Äthylen

Für C_2H_4 erhebt sich die Frage nach dem Verhältnis zwischen den vier in bezug auf die zwei Rumpfe gequantelten Elektronen der Doppelbindung $C^{4+}(e^-)_4C^{4+}$. Die seit LEWIS⁴ allgemein übliche Betonung der Elektronenpaarung hat sich in Anbetracht des Diamagnetismus unzähliger Verbindungen als außerordentlich zweckmäßig erwiesen, und man identifiziert die Doppelbindung mit zwei $(e^-)_2$. Wenn man nur die gegenseitige Anziehung zwischen den zwei $(e^-)_2$ und den zwei C^{4+} berücksichtigte, wäre zu erwarten, daß in Äthylen die Molrefraktion der zwei $(e^-)_2$ und die bindende Kraft, welche sie auf die Rumpfe ausüben, doppelt so groß sind wie die entsprechenden Eigenschaften des einen $(e^-)_2$ in Äthan. Doch muß wegen der gegenseitigen Abstoßung zwischen den zwei $(e^-)_2$ in Äthylen ihre Refraktion vergrößert, ihr Bindungseffekt verkleinert werden. Diese Erwartungen werden in qualitativer Hinsicht durch die Erfahrung bestätigt. Betrachtet man in erster Annäherung die Refraktion und Spaltungsenergie der Bindung C-H in C_2H_6 und C_2H_4 als gleich, so ergibt sich, daß die Refraktion der doppelten Bindung ($4,15 \text{ cm}^3$) sehr viel größer ist^{2d} als diejenige von zwei einfachen Bindungen ($2 \cdot 1,21$), während die Spaltungsenergie der doppelten Bindung um 25 kcal kleiner ist^{2a} als diejenige von zwei einfachen Bindungen.

Für die Formulierung der doppelten Bindung in Äthylen ist noch die Frage nach der Quantisierung der zwei $(e^-)_2$ zu beantworten. In der Theorie der molekularen Orbitale ist es üblich, die Zustände aller Elektronen in einer Molekel aus denen in den entsprechenden freien Atomen herzuleiten. Man unterscheidet z. B., in Analogie zu den s- und p-Elektronen in den Atomen, σ - und π -Elektronen in den Molekeln. Dementsprechend wird im Anschluß an E. HÜCKEL (1930) in der Doppelbindung zwischen einem σ -Paar, das in Richtung der C-C-Achse orientiert ist, und einem π -Paar, das dazu senkrecht steht, differenziert¹. Doch ist neuerdings²⁷ die alte Vorstellung von zwei äquivalenten Bindungen wieder zur Diskussion gebracht worden.

In der Quantikelltheorie erfolgt die weitere Unterteilung der mit arabischen oder römischen Quantenzahlen bezeichneten Elektronengruppen unabhängig voneinander. Für die ersteren sind die Hauptquantenzahlen identisch mit denen in den freien Atomen. Für die letzteren war das Verhalten von N_2 wegweisend. Die große Stabilität von N_2 legte eine Analogie zwischen seinen molekularen Orbitalen und den 10 atomaren Orbitalen von Ne nahe. Deshalb wird für N_2 die Quantisierung $[(1^2)N^{7+}]I^2II^8[N^{7+}(1^2)]$ benutzt^{2k} (Abschnitt IV, 5), und für Äthylen scheint die Formel IX sinngemäß zu sein:



Die Unterscheidung, welche in Formel IX zwischen den Paaren I^2 und II^2 gemacht wird, hat mit der zwischen den Paaren σ

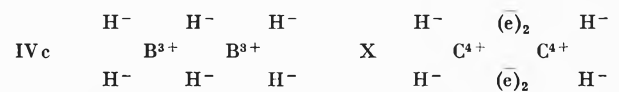
und π in der Theorie der molekularen Orbitale eine energetische Differenzierung gemeinsam: den Paaren II^2 und π wird eine höhere Energiestufe zugeschrieben als den Paaren I^2 bzw. σ .

4. Vergleich von B_2H_6 und C_2H_4

Die Ähnlichkeit zwischen Diboran und Äthylen ist oft betont und damit in Zusammenhang gebracht worden, daß diese Molekeln isoelektronisch sind¹⁰. Hier sei nur gezeigt, wie die Unterschiede in deren Eigenschaften auf Grund der in den Abschnitten IV, 1 und IV, 3 begründeten Quantikellformulierungen gedeutet werden können. Maßgebend dafür ist das folgende allgemeine Prinzip^{2h,1}:

Wenn innerhalb eines Elektronensystems die Ladung eines Kerns gespalten wird oder die räumliche Verteilung der positiven Ladungen weniger symmetrisch wird, erfährt das Elektronensystem eine Lockerung. Die Lockerung zeigt sich in der Vergrößerung der Molrefraktion und im allgemeinen in einer Schwächung der intramolekularen und einer Verstärkung der intermolekularen Kräfte.

Zwecks Veranschaulichung dieses Prinzips sind B_2H_6 und C_2H_4 durch die ebenen Schemata IVc und X in möglichst analoger Weise dargestellt, wobei von der in Formel IX gemachten Unterscheidung der Quantenzustände der zwei einander abstoßenden $(e^-)_2$ des C_2H_4 abgesehen wurde. Diesen Schemata zufolge besteht der Übergang von C_2H_4 zu B_2H_6 in der Aufspaltung der Ladung von C^{4+} in diejenigen von B^{3+} und H^+ und im Eindringen des letzteren ins $(e^-)_2$. Die dadurch bedingte Lockerung des Gesamtsystems von 12 Valenzelektronen



äußert sich darin, daß die Molrefraktion und Dispersion von B_2H_6 größer sind als diejenigen von C_2H_4 (Tabelle 5). Die schwächer gebundenen Elektronen üben ihrerseits schwächer bindende Kräfte auf die entsprechenden Rumpfe aus, wie die größeren Abstände M-M und ^tH-M in B_2H_6 zeigen.

Tab. 5. Eigenschaften von B_2H_6 und C_2H_4

| | | B_2H_6 | C_2H_4 |
|---|--|---------------------|--------------------|
| Refraktion (in cm^3/Mol) | R_∞ | 12,91 ^a | 10,34 ^b |
| | $R_D - R_\infty$ | 0,378 | 0,355 |
| Abstände in Å | M-M | 1,770 ²² | 1,335 ^c |
| | ^tH-M | 1,187 | 1,085 |
| Siedepunkt in °K | | 180,3 | 169,3 |
| | Verdampfungswärme in cal/Mol | 3412 ^d | 3201 ^e |

^a H. E. WATSON und K. L. RAMASWAMY, *Proc. Roy. Soc.* 156A (1936) 144.

^b K. L. RAMASWAMY, *Proc. Ind. Acad. Sci.* 2A (1935) 630.

^c H. C. ALLEN jr. und E. K. PLYLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2673.

^d J. T. CLARKE, E. B. RIFKIN und H. L. JOHNSTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 781.

^e K. KLUSIUS und F. KONNERTZ, *Z. Naturforsch.* 4a (1949) 117.

²⁷ L. PAULING, *Proc. Chem. Soc.* 1958, 297.

Man findet bei B_2H_6 und C_2H_4 die für nahe analoge Stoffe geltende Regelmäßigkeit^{2b} wieder, wonach schwächere intramolekulare Kräfte von stärkeren intermolekularen Kräften begleitet werden. Tatsächlich ist für B_2H_6 der Siedepunkt höher und die Verdampfungswärme größer als für C_2H_4 (Tabelle 5). Die Abstufung all dieser physikalischen Eigenschaften stützt somit die vorgeschlagenen Elektronenstrukturen (siehe dagegen³⁵).

5. Acetylen und andere Molekeln mit zehn Valenzelektronen

In Tabelle 1 ist unter V. B., P. O. und P. die Bindung $C\text{---}H$ für C_2H_2 auf gleiche Art dargestellt wie für C_2H_4 und C_2H_6 . Diese Analogie ist aus folgenden Gründen für die Q.-Formulierung von C_2H_2 nicht aufrechterhalten worden^{2h}: Acetylen wird leicht durch Hydrolyse von kristallinen Acetyliden erhalten, welche das mit N_2 und CN^- isoelektronische Ion $(CC)^{2-}$ enthalten. Nun wird in Abb. 1 die Tatsache illustriert, daß in einer Reihe von analogen neutralen oder geladenen Molekeln, in welchen zwei Rumpfe der Elemente Be bis O aneinander gebunden sind, die Bindung dann am stärksten ist, wenn die Gesamtzahl der Valenzelektronen zehn beträgt.

Als Anzeichen des Maximums der Bindungsstärke wird in Abb. 1 das Minimum des Kernabstandes angesehen, wobei alle benutzten Abstände spektroskopischen Messungen²⁹ entstam-

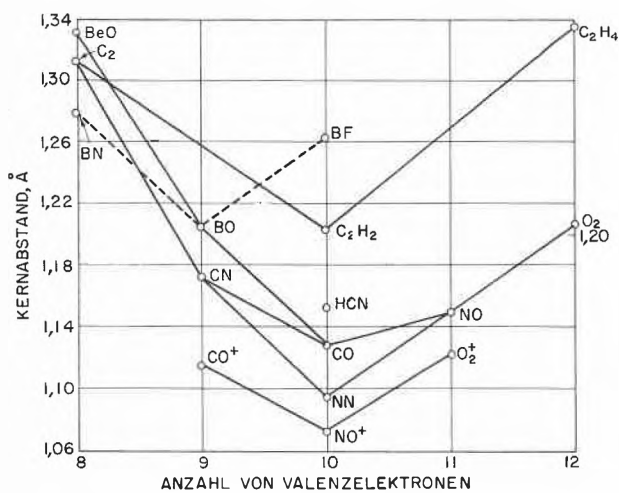


Abb. 1. Abhängigkeit des Kernabstandes von der Gesamtzahl von Valenzelektronen (für HCN ist der Abstand C-N, für C_2H_2 und C_2H_4 der Abstand C-C gewählt)

men, welche auch die unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zugänglichen Gebilde wie C_2 oder CO^+ genau zu untersuchen ermöglichen. In jeder der folgenden Reihen wird die Zusammensetzung systematisch unter Vergrößerung der Gesamtzahl von Valenzelektronen geändert: BeO , BO , CO , NO und O_2 ; C_2 , C_2H_2 und C_2H_4 ; C_2 , CN , N_2 (oder CO), NO und O_2 ; CO^+ , NO^+ und O_2^+ . In allen diesen Reihen tritt ein ausgesprochenes

^{29a} G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, 2. Auflage 1950;

^b G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 1945. Beide bei Van Nostrand Co., New York.

Minimum für die unterstrichenen Molekelarten mit der Gesamtzahl von 10 Valenzelektronen auf; in jedem dieser Gebilde sind lediglich die Rumpfe von C, N und O an der Bindung beteiligt, entweder zwei verschiedene (in CO und NO^+) oder zwei gleiche (in $HCCH$ und N_2)*. Es sei noch erwähnt, daß man zu der gleichen Abstufung der Stärke der Bindungen gelangt, wenn statt der Kernabstände die entsprechenden Streckungskraftkonstanten verglichen werden^{29a}. Beide Kriterien bestätigen auch die aus der chemischen Erfahrung geläufige Stabilität von CN^- und zeigen die erhebliche Stärke, mit welcher zehn Valenzelektronen die Rumpfe C^{4+} und N^{5+} in CN^- und in HCN binden.

Diese extreme Stärke der Bindung z. B. in N_2 kann nicht durch die übliche Struktur $:N::N:$ gedeutet werden, nach der jedes der zwei Atome das stabile neonähnliche Oktett erlangt. Denn wie schon in Abschnitt II, 3 betont wurde, ist $:N::N:$ $= N^{3-}$ sehr instabil, und man könnte nur dann annehmen, daß es in N_2 durch $N::N::N^{3+}$ stabilisiert ist (Abschnitt III, 4), wenn diese Molekel unsymmetrisch wäre und ein starkes Dipolmoment besäße. Weiterhin stimmt die übliche Annahme, daß in N_2 vier (in $H:Cl:$ sogar sechs) Valenzelektronen keinen Bindungseffekt ausüben, nicht mit der Erfahrung überein. Die Bindung ist in N_2^+ (HCl^+) schwächer als in N_2 (HCl)^{29a}, und ein stabiles zweiatomiges Molekelion mit drei positiven Ladungen konnte nicht beobachtet werden³⁰.

Dagegen konnten die obigen Tatsachen mit der Auffassung in Einklang gebracht werden (siehe², seit 1942), daß die besondere Stabilität der Gruppe von zehn Elektronen der Bildung eines molekularen Analogons der ein-kernigen Quantikel $Ne = (Ne^{10+})12^28$ zuzuschreiben ist. Da es sich dabei um eine Spaltung der Kernladung $10 +$ in $2 \cdot 5 +$ handelt, führt die Anwendung des in Abschnitt IV, 4 formulierten Prinzips zum Verständnis der Tatsachen, daß N_2 eine größere Molrefraktion ($4,4 \text{ cm}^3$) und einen höheren Siedepunkt ($77,3^\circ K$) hat als Ne ($1,00 \text{ cm}^3$ und $27,1^\circ K$), was als eine der Stützen für die Formulierung $N^{5+}(I^2II^8)N^{5+}$ dienen kann. Analogerweise gelangt man zu den Formeln $CN^- = C^{4+}(I^2II^8)N^{5+}$ und $CN = C^{4+}(I^2II^7)N^{5+}$; der altbekannten Ähnlichkeit zwischen CN^- und den Halogenionen entsprechend, zeigt der stark exotherme Vorgang $CN + e^- = CN^-$ das Anstreben einer stabilen Elektronenkonfiguration an³¹. Die Folgen der Spaltung der Kernladung erklären es auch, daß LANGMUIR³², der schon der Analogie zwischen N_2 und Ne in bezug auf die Unterteilung der Elektronen sehr nahe gekommen war, die Eigenschaften von N_2 und CN^- mit jenen von A und Cl^- verglich.

Was nun die Formulierung von Acetylen anbelangt, so ist sie durch die Q.-Formel in Tabelle 1 oder durch die mehr spezifische Formel $H^+, C^{4+}(I^2II^8)C^{4+}, H^+$ in Tabelle 6 gegeben. Während experimentell Acetylen durch

* Bezüglich BF, das keines der Elemente C, N, O enthält und nicht die stärkste Bindung in der Reihe BN, BO, BF zeigt (in Abb. 1 gestrichelt gezeichnet), vgl. Abschnitt VI, 2.

³⁰ W. H. JOHNSTON und J. R. ARNOLD, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 1499.

³¹ Für die Elektronenaffinität von CN sind die Werte 92 kcal (E. LEDERLE, *Z. physik. Chem. B* 17 [1932] 362) und etwa 74 kcal (J. SHERMAN, *Chem. Rev.* 11 [1932] 94) angegeben worden.

³² I. LANGMUIR, *J. Amer. Chem. Soc.* 41 (1919) 868.

Tab. 6*. Kernabstände r (in Å), Dipolmomente μ (in Debye), Dipollängen l (in Å) und Polaritätsgrade** p für HCN, H_2C_2 und deren Derivate sowie für einige Methanderivate

| Nr. | V.B. | Q. | r C-H | r C≡N oder C≡C | r H ₃ C-C | r Hal-C | μ | Dipol- länge l^{**} | 100 p |
|-----|---|--|------------|---------------------------|---------------------------|--------------|-------|--------------------------|-------------------|
| 1 | H-C≡N | H ⁺ , C ⁴⁺ (I ² II ⁸) N ⁵⁺ gleich H ⁺ (CN) ⁻ | 1,066 | 1,156 | | | 3,00 | 1,644 | 38 |
| 2 | Cl-C≡N | Cl ⁺ (CN) ⁻ | | 1,163 | | 1,629 | 2,80 | 2,210 | 26,4 |
| 3 | Br-C≡N | Br ⁺ (CN) ⁻ | | 1,159 | | 1,790 | 2,94 | 2,370 | 25,8 |
| 4 | J-C≡N | J ⁺ (CN) ⁻ | | 1,159 | | 1,995 | 3,71 | 2,575 | 30,0 |
| 5 | (H ⁻) ₃ C-C≡N | (H ⁻) ₃ C ⁴⁺ (CN) ⁻ | 1,092 | 1,158 | 1,460 | | 3,94 | 2,039 | 40,2 |
| 6 | H-C≡C-H | H ⁺ , C ⁴⁺ (I ² II ⁸) C ⁴⁺ , H ⁺ gleich H ⁺ (CC) ²⁻ -H ⁺ | 1,064 | 1,201 | | | 0,00 | | |
| 7 | Cl-C≡C-H | Cl ⁺ (CC) ²⁻ -H ⁺ | 1,052 | 1,211 | | 1,632 | 0,44 | | |
| 8 | Br-C≡C-H | Br ⁺ (CC) ²⁻ -H ⁺ | (1,06) | 1,20 | | 1,80 | 0,0 | | |
| 9 | (H ⁻) ₃ C-C≡C-H | (H ⁻) ₃ C ⁴⁺ (CC) ²⁻ -H ⁺ | 1,060 | 1,207 | 1,458 | | 0,75 | | |
| 10 | H-C(-H) ₃ | H-C ⁴⁺ (H ⁻) ₃ | 1,091 | | | | 0,00 | | |
| 11 | Cl-C(-H) ₃ | Cl-C ⁴⁺ (H ⁻) ₃ | 1,103 | | | 1,782 | 1,87 | 1,782 | 21,9 |
| 12 | Br-C(-H) ₃ | Br-C ⁴⁺ (H ⁻) ₃ | 1,101 | | | 1,938 | 1,80 | 1,938 | 19,3 |
| 13 | J-C(-H) ₃ | J-C ⁴⁺ (H ⁻) ₃ | 1,100 | | | 2,140 | 1,64 | 2,140 | 15,9 ₅ |
| 14 | (H ⁻) ₃ C-C(-H) ₃ | (H ⁻) ₃ C ⁴⁺ (e) ₂ C ⁴⁺ (H ⁻) ₃ | 1,102 | | 1,543 | | 0,00 | | |

* Siehe ²² und ^{29b} sowie: a) W. GORDY, W. V. SMITH und R. F. TRAMBARULO, *Microwave Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York 1953; b) C. H. TOWNES und A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York 1955. Speziell Dipolmomente: c) C. P. SMYTH, *Dielectric Behaviour and Structure*, ebenda 1955; d) L. G. WESSON, *Tables of Electric Dipole Moments*, The Technology Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.) 1948. Mit Ausnahme von BrCN und JCN stammen alle Dipolwerte aus Messungen an Dampfmolekeln.

** Der Polaritätsgrad ist hier $p = \mu / (e \cdot l)$, wobei als Dipollänge l gewählt wurde: für die Molekeln 1 bis 5 die Summe $r(\text{Hal-C}) + \frac{1}{2}r(\text{C}\equiv\text{N})$; für 11 bis 14 das $r(\text{Hal-C})$. Das kleine und dem Vorzeichen nach unsichere Dipolmoment innerhalb der Methylgruppe wurde vernachlässigt.

Eindringen von zwei H⁺ in die Elektronenhülle des in Acetyleniden vorhandenen Anions (CC)²⁻ entsteht, kann man es auch, von HCN ausgehend, durch Spaltung der Ladung des Rumpfes N⁵⁺ in die Ladungen von C⁴⁺ und H⁺ entstanden denken. Dementsprechend ist die Elektronenhülle in H₂C₂ (Molrefraktion 9,0) lockerer als in HCN (6,5). Diese Spaltung der positiven Ladung wirkt sich nun in folgender Weise in der Stärke aus, mit welcher die I²II²-Quantikel die Rumpfe aneinanderbindet: Der Abstand C-H ist in HCN nicht mit Sicherheit von dem in C₂H₂ zu unterscheiden (Tabelle 6). Dagegen sind in den analogen Molekeln 1 und 6, 2 und 7, 5 und 9, die Abstände zwischen C⁴⁺ und N⁵⁺ um $0,047 \pm 0,002$ Å kürzer als diejenigen zwischen C⁴⁺ und C⁴⁺.

Man kann diese Beziehungen in folgender Weise für die in Abb. 1 dargestellten Beispiele verallgemeinern: Von zwei Rumpfpaairen wird dasjenige mit der größeren positiven Gesamtladung von derselben Quantikel stärker gebunden. Dies wird durch den Vergleich der Kernabstände (Å)^{29a} von NO⁺ = N⁵⁺(I²II⁸)O⁶⁺ (1,062) mit N₂ = N⁵⁺(I²II⁸)N⁵⁺ (1,094) sowie von CO⁺ = C⁴⁺(I²II⁷)O⁶⁺ (1,1151) mit CN = C⁴⁺(I²II⁷)N⁵⁺ (1,1718) bestätigt.

V. Vergleich der Polarität der Halogen-Kohlenstoff-Bindung in XCN und XC₂H mit der in XCH₃

Eine weitere und man kann wohl sagen entscheidende Stütze erhalten die Quantikelformulierungen von HCN und H₂C₂, wenn man sie konsequent auf deren Derivate ausdehnt und die Abstände und Dipolmomente dieser Verbindungen untereinander und mit denen der entsprechenden Methanderivate vergleicht. In Tabelle 6 sind die diesbezüglichen sehr genauen Daten zusammengestellt.

Wir vergleichen zunächst die analogen XCN und XCH₃. Der Abstand X-C in XCN ist durchweg kleiner als in XCH₃, z. B. J-CN (1,995) < J-CH₃ (2,140) und H₃C-CN (1,460) < H₃C-CH₃ (1,543). Die Differenz zwischen den entsprechenden Abständen wächst für verschiedene X in der Reihenfolge: H (0,025) < H₃C (0,080) < J (0,145) < Br (0,148) < Cl (0,153). Diese besonders bei den Halogeniden sehr erheblichen Unterschiede sind qualitativ auf Grund der Q.-Formulierungen in Tabelle 6 nicht verwunderlich: Der Charakter der Bindung an das zentrale C ist in den Cyaniden ein anderer als in Methanderivaten, nämlich (H⁻)₃C⁴⁺(CN)⁻ ge-

genüber $(\text{H}^-)_3\text{C}^{4+}(\text{e}^-)_2\text{C}^{4+}(\text{H}^-)_3$ und, wenn X einatomig ist, $\text{X}^+(\text{CN})^-$ gegenüber $\text{X}^-\text{C}^{4+}(\text{H}^-)_3$.

Diesen Formeln zufolge handelt es sich bei beiden Vergleichen um einen Unterschied in bezug auf Quantisierung und im zweiten Fall um verschiedene Vorzeichen der Ladung von X, z. B. $\text{Br}^+(\text{CN})^-$ gegenüber $\text{Br}^-\text{C}^{4+}(\text{H}^-)_3$. Der Unterschied in der Polarität zeigt sich klar darin, daß der Absolutwert der experimentellen Dipolmomente μ (Tabelle 6) für XCH_3 in fast durchweg umgekehrter Reihenfolge wächst als für Cyanide. Für XCH_3 ist diese Reihenfolge $\text{CH}_3(0)$, $\text{H} < \text{J} < \text{Br} < \text{Cl}$ (1,87), für XCN dagegen $\text{Cl} (2,80) < \text{Br}$, $\text{H} < \text{J} < \text{CH}_3 (3,94)$.

Für eine tiefere Einsicht sei folgendes bemerkt. Das Dipolmoment von $\text{CO} = \text{C}^{4+}(\text{e}^-)_{10}\text{O}^{6+}$ beträgt nur 0,1 D; die Richtung dieses Dipols ist aufgrund einer neuartigen Verknüpfung³³ von spektroskopischen Daten $\text{C}^- \leftarrow \text{O}^+$. Dies läßt sich folgendermaßen deuten, wenn man sich CO durch Spaltung der Kernladung 10- innerhalb der kugelsymmetrischen Elektronenhülle 122^8 von Ne entstanden denkt: Infolge der stärkeren Anziehung durch O^{6+} ist die resultierende 12II^8 -Quantikel in der Weise deformiert, daß C^{4+} zum Schwerpunkt der Ladung von 4,02, O^{6+} von 5,98 Elektronen wird. Für CN dürfte das Dipolmoment und die Abweichung von den entsprechenden ganzen Zahlen 4 und 5 noch kleiner sein; dementsprechend dürfte in $(\text{CN})^-$, das eine Überschußladung trägt, der Rumpf C^{4+} den Schwerpunkt von 4,5, N^{5+} von 5,5 Elektronen bilden*. Dringt nun H^+ in die Quantikel 12II^8 von $(\text{CN})^-$ ein, so wird die gesamte Elektronenwolke nach der Seite von C^{4+} hingezogen, und es ergibt sich, aus dem Dipolmoment von HCN (3,00 D) und den bekannten Kernabständen, für den Grad der Polarität von $\text{H}^+(\text{CN})^-$ der Wert $p = 0,38$ (Tabelle 6).

Diese Deutung des Dipolmoments von HCN ist prinzipiell verschieden von der üblichen, die vektoriell additive Inkremente benutzt, welche bestimmten kovalenten Bindungen zugeschrieben werden. Für die Bindungen $\text{C}\equiv\text{N}$ und $\text{C}-\text{H}$ findet man die Werte 3,5 bzw. 0,4 D (C. P. SMYTH, l. c.). Wählt man für das letztere Moment das l. c. angegebene Vorzeichen $\text{H}-\overset{-}{\text{C}}\overset{+}{\equiv}\overset{-}{\text{N}}$, so resultiert das Gesamtmoment 3,1, welches dem experimentellen Wert 3,00 nahekommt. Auf Grund des l. c. angegebenen Wertes 1,2 für $\text{J}-\overset{-}{\text{C}}\overset{+}{\equiv}\overset{-}{\text{N}}$ würde man hingegen für $\text{J}-\overset{-}{\text{C}}\overset{+}{\equiv}\overset{-}{\text{N}}$ das Moment $3,5 - 1,2 = 2,3$ erwarten, das sehr erheblich vom experimentellen Wert 3,71 abweicht. Auch hier führt die Quantikelformulierung zu einer befriedigenden physikalischen Deutung.

Die Formel $\text{X}^+(\text{CN})^-$ für Halogencyanide läßt erwarten, daß $(\text{CN})^-$ durch $\text{J}^+ = (\text{J}^{7+})5^6$ sehr stark polarisiert wird, da die Anlagerungsenergie eines Elektrons an $\text{J}^+(10,4 \text{ eV})$ größer ist als sogar an $\text{Tl}^+(6,1 \text{ eV})$. Tatsächlich ist der Polaritätsgrad für $\text{J}^+(\text{CN})^-$, $p = 0,30$ (Tabelle 6), kleiner als für Alkalihalogenidmolekeln und sogar als für Tl^+Cl^- (0,37, Abschnitt III, 2).

In $\text{Br}^+(\text{CN})^-$ und $\text{Cl}^+(\text{CN})^-$ sind die positiven Ionen kleiner als J^+ und üben eine noch stärker anziehende Wirkung auf ein Elektron aus (11,8 bzw. 13,0 eV). Dem-

* Auf Grund dieses Bildes und des Prinzips, daß die Ladung von n Elektronen eine schwächere Wirkung nach außen ausübt als die Ladung $n +$ des Kerns, kann man sogar erklären, warum in der Blausäuremolekel die Kernanordnung HCN und nicht CNH ist.

³³ B. ROSENBLUM, A. H. NETHERCOT und C. H. TOWNES, *Physic. Rev.* 109 (1958) 400.

entsprechend sind die in Tabelle 6 für diese Molekeln berechneten Werte von p (0,258 bzw. 0,264) kleiner als $p = 0,300$ für $\text{J}^+(\text{CN})^-$. Daß die erwartete Abstufung $p_{\text{BrCN}} > p_{\text{ClCN}}$ in den experimentellen Werten nicht zum Vorschein kommt, könnte damit zusammenhängen, daß die Dipolmessungen teilweise im Gaszustande (ClCN), teilweise in benzolischer Lösung (BrCN und JCN) ausgeführt worden sind.

Die Polaritätsgrade für $\text{H}^+(\text{CN})^-$ und $(\text{H}_3\text{C})^+(\text{CN})^-$ können theoretisch nicht so leicht miteinander oder mit denen der Halogencyanide verglichen werden. Zum Zweck der vorliegenden Diskussion genügt es, folgendes festzustellen. Die Reihenfolge, in der die fünf Cyanide steigende Werte zeigen, ist in bezug auf das Dipolmoment $\text{Cl} < (\text{Br}, \text{H}) < \text{J} < \text{H}_3\text{C}$, in bezug auf den Grad der Polarität hingegen $(\text{Br}, \text{Cl}) < \text{J} < (\text{H}, \text{H}_3\text{C})$. Die eingeklammerten Paare (z. B. BrCN und HCN in bezug auf Dipolmoment) stehen einander besonders nahe.

Für Methylhalogenide H_3CX , für die «normale» Bindung C-Hal, sowie für Wasserstoffhalogenide^{2e} wachsen die Werte für μ und p in der Reihenfolge $\text{J} < \text{Br} < \text{Cl}$, also umgekehrt als für Cyanide und für die Kernabstände C-Hal. Auf Grund der Quantikelformel $(\text{H}^-)_3\text{C}^{4+}\text{X}^-$ erklärt sich diese Abstufung der μ -Werte, ähnlich wie für H^+X^- , durch die von Cl^- zum J^- (Refraktion 9 bzw. 19 cm^3) stark ansteigende Polarisierbarkeit.

Schließlich zeigen die Derivate XC_2H des Acetyls kleine μ -Werte, mit der auf den ersten Blick merkwürdig erscheinenden Abstufung $\text{Br} (0,0) < \text{Cl} (0,44) < \text{H}_3\text{C} (0,75 \text{ D})$. Jedoch kann man auf Grund der Formel $\text{X}^+(\text{CC})^2-\text{H}^+$ das gemessene Dipolmoment als Differenz zwischen einander entgegengerichteten Dipolen $\text{X}^+(\text{CC})^-$ und $(\text{CC})^-\text{H}^+$ betrachten. Nimmt man in erster Annäherung an, daß die Dipolmomente $\text{X}^+(\text{CC})^-$ und $\text{X}^+(\text{CN})^-$ gleich sind, so ergibt sich (Tabelle 7) folgender Vergleich zwischen den Absolutwerten der für Acetylide gemessenen und der aus den Cyaniden berechneten Momente.

Tab. 7. Gemessene und aus Cyaniden berechnete Dipolmomente (in D) von Acetylden

| X | XCN HCN berechnet * | gemessen | gefolgert * |
|-----------------------------------|----------------------|----------|-------------|
| Cl C ₂ H | 2,80 - 3,00 = - 0,20 | [0,44] | - 0,44 |
| Br C ₂ H | 2,94 - 3,00 = - 0,06 | [0,0] | 0,0 |
| J C ₂ H | 3,71 - 3,00 = + 0,71 | - | + 0,8 |
| H ₃ C C ₂ H | 3,94 - 3,00 = + 0,94 | [0,75] | + 0,75 |

* Vorzeichen von X relativ zu H.

Die vier Absolutwerte der berechneten Dipolmomente zeigen die gleiche «merkwürdige» Abstufung wie die drei gemessenen Werte, und die einander entsprechenden Momente weichen im Mittel nur um $\pm 0,16 \text{ D}$ ab. Es erscheint deshalb angemessen, in der Spalte «gefolgert» die Richtung des Dipols der drei gemessenen Acetylide anzugeben und die Richtung sowie ungefähre Größe des noch unbekanntens Moments von JC_2H vorauszusagen. Es muß der weiteren Forschung vorbehalten bleiben, zu prüfen, inwieweit die kleinen Unterschiede zwischen den

Werten «berechnet» und «gemessen» in Tabelle 7 einerseits der ungleichen Polarisierbarkeit von $(\text{CC})^{2-}$ und $(\text{CN})^-$, andererseits den verschiedenen Messungsbedingungen zugeschrieben werden können.

VI. Arten der Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff

1. Carbonylgruppe

Im Abschnitt IV wurde für C_2H_4 (Tabelle 1) und B_2H_6 (Tabelle 3) statt der kovalenten Bindung C:H und B:H, d.h. statt der molekularen Quantelung $\text{C}^{4+}(\text{e}^-)_2\text{H}^+$ und $\text{B}^{3+}(\text{e}^-)_2\text{H}^+$, die Q.-Formulierung C^{4+}H^- und B^{3+}H^- rechtfertigt. Aus ähnlichen Gründen erweist es sich als geboten, in Tabelle 2 die P.-Formel $\text{C}^{4+}(\text{e}^-)_4\text{O}^{2+}$ in CO_2 und CO_3^{2-} durch die einfachere Q.-Formel $\text{C}^{4+}\text{O}^{2-}$ zu ersetzen.

Dadurch erlangen beide Elemente eine neonähnliche Konfiguration. Ferner, wenn $\text{CO}_2 = \text{C}^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ ein O^{2-} addiert (Abschnitt II, 4), werden im $\text{CO}_3^{2-} = \text{C}^{4+}(\text{O}^{2-})_3$ alle drei Sauerstoffe gleichartig; es ist dabei nicht notwendig, eine diskontinuierliche Änderung der Quantisierung anzunehmen.

Im Einklang mit dem Abstoßungsprinzip (Abschnitt III, 5) ist CO_2 linear, CO_3^{2-} dreieckig und der Abstand $\text{C}\cdots\text{O}$ ist im letzteren (1,30 Å) größer als im ersteren (1,16). Dementsprechend ist die kontinuierliche Verfestigung der Elektronenkonfiguration von $\text{O}^{2-} = (\text{O}^{6+})2^8$ in dem starken Feld von C^{4+} besonders ausgesprochen in CO_2 , wie aus dem kleinen Wert $R_{\text{O}^{2-}}^{\text{D}} = 3,34 \text{ cm}^3$ hervorgeht (Abschnitt III, 4).

Mit diesem Beispiel kommt die Besprechung der Q.-Formulierungen zum Abschluß, welche die Klärung der im Abschnitt II hervorgehobenen Schwierigkeiten der V.B.T. und P.O.T. bezweckte. Im folgenden können nur noch einige zusätzliche Anwendungen und Gesichtspunkte kurz diskutiert werden.

Für Formaldehyd, dessen Formel $(\text{H}-\text{C})_2\text{C}=\text{O}$ vom Standpunkte der V.B.T. einwandfrei ist, ergibt sich zwangsläufig die Q.-Formel $(\text{H}^-)_2\text{C}^{4+}\text{O}^{2-}$, die für Dipolbetrachtungen in der Form $(\text{H}^-)_2^{2+}\text{C}^{2+}\text{O}^{2-}$ angewendet wird. Da der Winkel HCH in der ebenen Molekel ungefähr 120° ist, stellt ihr Dipolmoment 2,27 D die Differenz zwischen dem Moment $\text{C} \rightarrow \text{O}$ und den in entgegengesetzter Richtung wirkenden Projektionen der zwei

Dipole $\text{H} \leftarrow \text{C}$. Vernachlässigt man in erster Annäherung das relativ kleine und nicht sicher bekannte Moment $\text{H} \leftarrow \text{C}$ (0,4 D [?], Abschnitt V), so ergibt sich für den Grad der Polarität in der Richtung $\text{C}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ im Formaldehyd der Wert $p > 2,3/(2 \cdot 4,80 \cdot 1,21) = 0,20$, wo $1,21 \pm 0,01 \text{ Å}$ der Kernabstand C-O ist. Dieser Abstand ist hier länger als in CO_2 (1,161), weil C^{4+} durch 2H^- im Aldehyd stärker abgeschirmt ist und deshalb auf O^{2-} eine schwächer anziehende Wirkung ausübt als durch das zweite O^{2-} in CO_2 .

2. Kohlenmonoxyd und das isoelektronische BF

Das Verhalten von CO, der einfachsten Verbindung des Kohlenstoffs, welche unter normalen Bedingungen vorkommt, entspricht weder der Formel $\text{C}=\text{O}$ noch $(\text{e}^-)_2\text{C}^{4+}\text{O}^{2-}$. Doch rechtfertigt die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften von CO und des isoelektronischen N_2 die analoge Quantisierung $\text{C}^{4+}(10\text{e}^-)\text{O}^{6+}$ und $\text{N}^{5+}(10\text{e}^-)\text{N}^{5+}$ (Abschnitt IV, 5). Es soll hier gezeigt werden, daß die kleinen Unterschiede im Verhalten dieser zwei Molekeln auf die Verschiedenheit der Ladung der Rumpfe zurückgeführt werden können.

Die Verteilung der Rumpfladungen ist in CO weniger symmetrisch als in N_2 , man sollte deshalb auf Grund des in Abschnitt IV, 4 formulierten Prinzips erwarten, daß im CO die Elektronen weniger fest gebunden sind und ihrerseits die Rumpfe weniger fest aneinander binden, daß hingegen die zwischenmolekularen Kräfte für CO stärker sind als für N_2 . Diese Erwartung wird durch die in Tabelle 8 enthaltenen Daten in allen Punkten bestätigt. Die Pfeile zeigen die Richtung des Anwachsens der Zahlenwerte, und zwar nimmt mit steigender Stärke der innermolekularen Kräfte der Kernabstand r ab, die Kraftkonstante k der intramolekularen Schwingung zu. Spalte 7 gibt die Verdampfungswärme.

Die Molekel BF ist nur auf Grund ihres Spektrums bekannt, da sie chemisch, offenbar wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit, nicht isoliert worden ist. Die dadurch schon wahrscheinlich gemachte Verschiedenheit der Elektronenstruktur des BF von den reaktionsträgen N_2 und CO ergibt sich auch aus folgendem.

Erstens ist die Schwächung der intramolekularen Bindung viel markanter beim Übergang von CO zu BF (angedeutet in Tabelle 7 durch die Stärke der Pfeile) als von N_2 zu CO.

Tab. 8. Vergleich der Lockerheit der Elektronenhülle (Spalte 3) und der zwischenmolekularen Kräfte (6,7) für N_2 und CO, sowie der innermolekularen Kräfte (4,5) auch für BF

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------|--|----------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------|---------|
| Molekel | Q.-Formel | R_{D} (cm^3) | r (Å) ²² | k (millidynen/Å) ^{29 a} | Sdp. (°K) | cal/Mol |
| N_2 | $\text{N}^{5+}(10\text{e}^-)\text{N}^{5+}$ | 4,39 | 1,097 | 23,0 | 77,6 | 1334 |
| CO | $\text{C}^{4+}(10\text{e}^-)\text{O}^{6+}$ | 4,89 | 1,128 | 19,0 | 81,2 | 1412 |
| BF | $(\text{e}^-)_2\text{B}^{3+}\text{F}^-$ | — | 1,262 | 7,97 | — | — |

Zweitens tritt in Abb. 1 (Abschnitt IV, 5) in der Reihe der Molekeln BN, BO, BF, (B; Ne) kein Minimum des Kernabstandes für die Gesamtzahl von 10 Valenzelektronen (BF) auf. Drittens: Der große Unterschied zwischen den Feldstärken der Rumpfe B^{3+} und F^{7+} und die Tatsache, daß F^{7+} sich allein mit der stabilen Quantikel 2^8 zu umgeben vermag, lassen für BF die Elektronenstruktur $(e^-)_2 B^{3+} F^-$ erwarten.

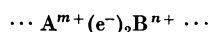
Es würde zu weit führen, diese Struktur auch durch die Betrachtung der angeregten Zustände von N_2 , CO und BF zu stützen, und es sei nur noch folgende prinzipielle Bedeutung dieses Beispiels hervorgehoben: Eine genügend starke einseitige Deformation eines Elektronensystems, $B^{3+}(10e^-)F^{7+}$, kann zu einer diskontinuierlichen Änderung der Quantenkonfiguration führen.

VII. Verschiedene Arten von zwei- und mehrkernigen Quantikeln

1. Zwei Elektronen, zwei Rumpfe

In den Betrachtungen der Elektronenstruktur und der Eigenschaften von Molekeln in den Abschnitten IV bis VI sind folgende zwei Faktoren besonders wichtig: erstens, die Unterteilung der Valenzelektronen in bestimmte gequantelte Gruppen; zweitens die elektrischen anziehenden und abstoßenden Kräfte innerhalb und zwischen diesen Quantikeln sowie den zugehörigen Atomrümpfen. Die übliche Unterscheidung zwischen ionischer und kovalenter Bindung beruht danach auf der Art der Quantelung der Elektronen. In dem einfachsten Beispiel von zweiatomigen ein-einwertigen Molekeln sind die Elektronen in $A^+ B^-$ in bezug auf die einzelnen Kerne von A und B, in $A^+(e^-)_2 B^+$ ist $(e^-)_2$ in bezug auf beide Rumpfe A^+ und B^+ gequantelt.

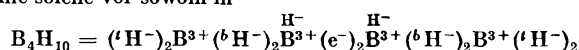
Da wir annehmen, daß in dem Grundzustand einer bestimmten Molekel entweder die eine oder die andere Art der Quantelung vorliegt, werden die verschiedenen Grade der Polarität für ionische Bindung durch gegenseitige Polarisierung (kontinuierliche Deformation) von A^+ und B^- , für kovalente Bindung durch eine unsymmetrische Ladungsverteilung des $(e^-)_2$ in den verschiedenen starken Feldern von A^+ und B^+ bedingt. Wenn das Feld von B^+ erheblich stärker ist als das von A^+ , kann man erwarten, daß die Konfiguration $A^+(e^-)_2 B^+$ weniger stabil ist als $A^+ B^-$. Ähnliches gilt, wenn die Rumpfe mehrfache Ladungen tragen, wobei die einfache kovalente Bindung als



zu formulieren wäre.

In der Tat werden im obigen in vielen Fällen, in welchen gewöhnlich eine Bindung durch $(e^-)_2$ angenommen wird, aus verschiedenen Gründen Formeln vorgezogen, in welchen mehr oder minder stark deformierte Ionen als Bestandteile auftreten.

Bei der Wahl einer Q.-Formulierung ist es geboten, einen Schematismus zu vermeiden. Weder $B_2H_6 = (B^{3+})_2(H^-)_6$ noch $CO = C^{4+}(10e^-)O^{6+}$ enthalten die Bindung $(e^-)_2$. Doch kommt eine solche vor sowohl in



(wegen der Symbole b und t siehe Tabelle 3) als auch in $H_3BCO = (H^-)_3 B^{3+} (e^-)_2 C^{4+} O^{2-}$. Die Feldstärken von B^{3+} und

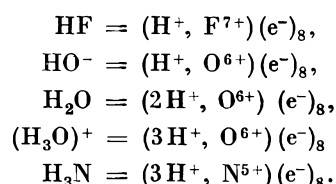
C^{4+} sind nur wenig voneinander verschieden. Die V. B. T. versagt jedoch auch hier, denn die Valenzzahlen sind unrichtig für B in den drei Formeln $(H^-)_3 B=C=O$, $(H^-)_3 B-C\equiv O$ und $(H^-)_3 B-C=O$, für O und C in je einer dieser Formeln.

2. Zwei Elektronen, zwei oder drei Protonen

In den Abschnitten IV, 1 und 2 wurde der Ersatz der Formeln $B^{3+}(e^-)_2 H^+$ und $C^{4+}(e^-)_2 H^+$ durch $B^{3+} H^-$ bzw. $C^{4+} H^-$ damit begründet, daß H^+ , im Gegensatz zu B^{3+} und C^{4+} , keine eigenen Elektronen besitzt. Eine besondere Sachlage ergibt sich, wenn $(e^-)_2$ mit Protonen allein sukzessive zu $H^- = H^+(e^-)_2$, $H_2 = 2H^+(e^-)_2$ und $H_3^+ = 3H^+(e^-)_2$ vereinigt wird. Dabei sind folgende Bindungsenergien (kcal/Mol) von Bedeutung: 16 ($H + e^-$), 399 ($H^- + H^+$), 92 ($H_2 + H^+$)³⁴. Im Grundzustand von H^- liegt bereits der tiefstmögliche atomare Quantenzustand $(H^+)1^2$ vor, so daß das weitere Eindringen von einem oder zwei H^+ lediglich eine kontinuierliche Verfestigung der einheitlichen Quantikel $(e^-)_2$ herbeiführen kann. Diese Verfestigung zeigt sich in der Verminderung der Molrefraktion (in cm^3) von 37 für H^- bis auf 2,1 für H_2 . Da in H_2 die beiden Protonen die gleiche Rolle spielen, ist es gerechtfertigt, diese Molekel als $(H^+)1^2(H^+)$ und dementsprechend H_3^+ als $(3H^+)1^2$, d. h. mit einer zweikernigen bzw. dreikernigen molekularen Quantikel $(e^-)_2$ zu formulieren³⁵.

3. Die Rolle der Protonen in polyelektronischen Quantikeln

In den Abschnitten IV, 5 und V wurden die Eigenschaften von CN^- , HCN , $(HCC)^-$ und $HCCH$ in Zusammenhang gebracht, indem in allen diesen Fällen das Vorliegen derselben Quantikelart $(e^-)_{10}$ angenommen wurde. Das heißt, daß keine diskontinuierliche Änderung der Quantelung stattfindet, weder beim Eindringen eines Protons in diese durch Rumpfe C^{4+} , N^{5+} oder H^+ , C^{4+} , C^{4+} stabilisierte Quantikel noch wenn die Ladung des Rumpfes N^{5+} in diejenige von C^{4+} und H^+ gespalten wird. Dieses Verhalten ist durch den Umstand bedingt, daß das Feld eines Protons wesentlich schwächer ist als das von zwei viel höher geladenen Rümpfen. In der gleichen Weise kann man die Analogien im Verhalten folgender Reihe von Molekeln und Ionen deuten:



Z. B. deren Molrefraktion ändert sich in einer Weise, die zu erwarten ist auf Grund sei es der Feldwirkung, welche H^+ auf eine bestimmte Elektronenkonfiguration ausübt, oder des Einflusses, den die Spaltung des Kernes innerhalb einer solchen hat^{2c, f, i}. Da das Atom $Ne = (Ne^{8+})2^8$ sich auch in diese Reihe einordnet, erscheint es angebracht, das Symbol der atomaren Quantelung 2^8 auch für die Quantikel $(e^-)_8$ in den Molekeln zu benutzen. Schreibt man²¹ z. B. $H_3N = (3H^+, N^{5+})2^8$, so hat das folgende Bedeutung. Die Quantikel $N^{3-} = (N^{5+})2^8$ ist für

³⁴ J. O. HIRSCHFELDER, *J. Chem. Physics* 6 (1938) 795.

³⁵ Eine zweielektronische dreizentrische Bindung wurde von H. C. LONGUET-HIGGINS (*J. Chim. Physique* 46 [1949] 275) für B_2H_6 , von W. H. EBERHARDT, B. L. CRAWFORD jr. und W. N. LIPSCOMB (*J. Chem. Physics* 22 [1954] 989) auch für andere Borhydride angenommen.

sich unbeständig, kann jedoch durch das relativ schwache Feld von drei Alkaliionen stabilisiert werden. Dringen nun in N^{3-} drei H^+ ein, so bleibt die Gruppe 2^8 intakt, obwohl jedes H^+ die Tendenz hat, H^- zu bilden.

Betrachtet man in der gleichen Weise die Reaktion $(Be^{2+})_2C^{4-} + 4H_2O \rightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$, so liegt der Unterschied, im Vergleich zu H_3N , darin, daß das Feld von C^{4+} schwächer als das von N^{5+} ist und $4H^+$ statt $3H^+$ in Wettbewerb treten. Dementsprechend ist es schwieriger, auf Grund des Verhaltens von Methan zu entscheiden, welche von den zwei möglichen Formulierungen $(4H^+, C^{4+})2^8$ oder $C^{4+}(H^-)_4$ richtig ist. Die Gründe für die Bevorzugung der letzteren Formel sind anderswo angegeben worden^{21, p. 9}.

Die Abhängigkeit der Polaritätsrichtung, C^-H^+ oder C^+H^- , von der relativen Zahl von C und H in der Molekel zeigt sich in den Beispielen $H^+(CC)^2-H^+$ gegen $(H^-)_2C^{4+}(e^-)_4C^{4+}(H^-)_2$. Dieser Vergleich wie auch der von $Br^+(CN)^-$ gegen $Br^-C^{4+}(H^-)_3$ (Tabelle 6) beweist, daß eine Tabelle von bestimmten «Elektronegativitäten» der Elemente¹³ nicht einmal in qualitativer Hinsicht sinnvoll sein kann^{23, 36}.

4. Polyelektronische Quantikeln, mehrere Borrümpfe

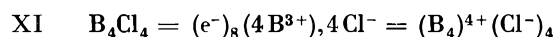
Protonen spielen in den Quantikeln, welche in den letzten zwei Abschnitten besprochen wurden, deshalb eine singuläre Rolle, weil sie keine eigenen Elektronen besitzen. Ein anderes einzigartiges Verhalten zeigt der Rumpf B^{3+} : Räumliche sehr regelmäßige Anordnungen von 4, 6, 8 oder 12 solcher Rümpfe treten als Teile von Molekeln und Kristallen auf. Es wurde die Vermutung geäußert^{2v, w}, daß diese Gruppen B_n von einheitlichen polyelektronischen Quantikeln $(e^-)_{3n-x}$ gebunden werden und geladene Bestandteile von Molekeln und Kristallen bilden.

Das einfachste und deshalb wohl klarste Beispiel dieser Art bietet die unlängst entdeckte^{37a} Verbindung B_4Cl_4 .

Die Lage der Kerne innerhalb der Molekel, untersucht im Kristall^{37b}, läßt sich folgendermaßen beschreiben. Die vier B befinden sich in den Ecken eines annähernd regulären Tetraeders mit einem mittleren Abstand B-B von 1,70 Å. Jedem B benachbart liegt ein Cl im Abstand von 1,70 Å. Die vier Cl bilden auch ein angenähert reguläres Tetraeder mit einem mittleren Abstand Cl-Cl von 4,49 Å. Die Zuordnung von je einem B und Cl zeugt von deren gegenseitigen Anziehung, während die tetraedrische Anordnung der gleichen Teilchen deren Abstoßung anzeigt.

Für die Formulierung der Elektronenstruktur ist es naheliegend, von dem Quantenzustand von vier Cl^- auszugehen. Es bleiben dann acht Elektronen für die Bindung der vier B^{3+} zurück. Da im Tetraeder sechs gleichartige Abstände B-B vorhanden sind, ergäbe sich für

zweizentrische Bindungen die unvernünftige Anzahl von 4/3 Elektronen pro «Bindung». Man hat somit die $8e^-$ als eine Oktett-Quantikel zu betrachten, die in bezug auf vier Rümpfe gequantelt ist, und gelangt so zu der Formel XI.



Die vier B^{3+} halten die Quantikel $(e^-)_8$ zusammen, und der elektrische Schwerpunkt der letzteren befindet sich in der Mitte des von den vier B^{3+} gebildeten Tetraeders. Die von den acht Elektronen auf die vier positiven Rümpfe ausgeübte Anziehung überwindet zumindest teilweise die zwischen ihnen wirkende Abstoßung. Es ist unwahrscheinlich, daß das vierkernige Kation $(B_4)^{4+}$ für sich allein stabil ist. Es kann dennoch in B_4Cl_4 bestehen, da seine Bindung mit den vier Cl^- von einer starken Polarisierung dieser Anionen begleitet sein muß, und dies trägt auch zur Überwindung der Abstoßung zwischen den vier B^{3+} bei³⁸.

Es erscheint plausibel, die Idee von polyelektronischen Quantikeln für die Deutung der Bindung auch in mancher der anderen Gruppen B_n anzuwenden^{2v}. Mit steigendem n wachsen natürlich die Schwierigkeiten einer eindeutigen Verknüpfung einer gewählten Struktur mit dem Verhalten der betreffenden Verbindung. Es sei hier deshalb nur noch darauf hingewiesen, daß das Vorkommen solcher polykerniger Quantikeln gerade bei Bor wohl damit im Zusammenhang steht, daß dieses Element zu weit im System von Ne entfernt ist, um das Ion B^{5-} zu bilden. Wenn auch die Lage von Kohlenstoff in dieser Hinsicht etwas günstiger ist und C^{4-} durch genügend starke Kationen stabilisiert werden kann, liegt in den aromatischen Ringen gewissermaßen eine Art von polyelektronischen mehrkernigen Quantikeln vor, wie in dem nächsten Abschnitt gezeigt wird.

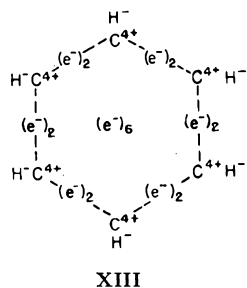
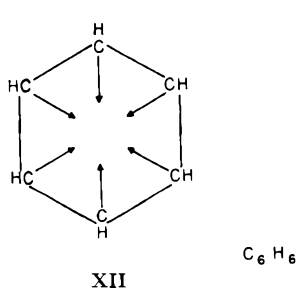
5. Aromatische Ringe

Die früheste und wichtigste Schwierigkeit, welcher die V. B. T. begegnete, betraf die Formulierung des Benzols. Ein System, das nur einfache, doppelte und dreifache Bindungen zwischen nächstbenachbarten Atomen kannte, führte zur KÉKULÉ-Struktur (1865) mit drei einfachen und drei doppelten Bindungen. Bekanntlich konnte diese Formulierung jedoch nicht mit den Eigenschaften von C_6H_6 und seiner Derivate in Einklang gebracht werden. Von den zahlreichen Versuchen, diesen Widerspruch in vorelektronischer Zeit zu klären, scheinen die zentrische Formel (XII) von H. E. ARMSTRONG (1887) und eine ähnliche von A. V. BAeyer (1888) dem Kernpunkt des Problems am nächsten zu kommen. Da der aromatische Charakter den Fettkörpern fremd ist, war es geboten, dies durch eine besondere Bindungsart auszudrücken. Es zeugt von Voraussicht, diese Besonderheit darin vermutet zu haben, daß die vierte Valenz jedes der sechs Kohlenstoffatome nicht von einem bestimmten anderen Atom abgesättigt wird, sondern zu dem Ring als ganzes in Beziehung steht.

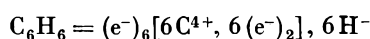
³⁶ W. HÜCKEL, *J. prakt. Chem.* 5 (1957) 105.

^{37a} G. URRY, T. WARTIK und H. I. SCHLESINGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5809; ^b M. ATOJI und W. N. LIPSCOMB, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 547.

³⁸ Die von LONGUET-HIGGINS, *Quart. Reviews* (London) 11 (1957) 121, auf Grund der molekularen Orbitale entworfene Struktur von B_4Cl_4 hat mit der obigen manches gemeinsam.

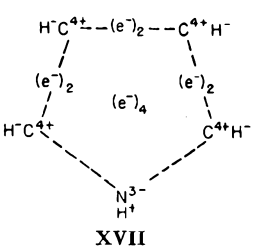
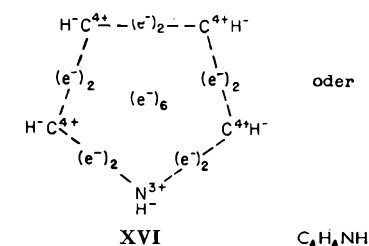
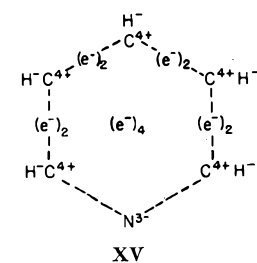
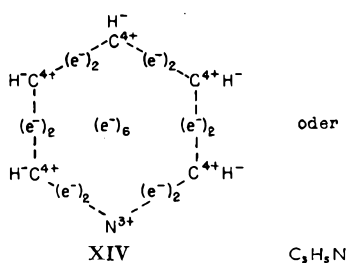


Diese Ideen fanden eine physikalische Deutung in der Theorie der molekularen Orbitale, als E. HÜCKEL (1930) sechs π -Elektronen zu einer für den aromatischen Charakter verantwortlichen Gruppe zusammenfaßte¹. Man bezeichnet diese Elektronen auch als delokalisiert, zum Unterschied von solchen, welche zwei benachbarte Atome binden (siehe COULSON, Note * im Abschnitt I). Analoge Gesichtspunkte führten^{2w} für Benzol zu der Quantikelformel XIII. Sie enthält, außer den atomaren (einkernigen) Quantikeln C^{4+} und H^- , zwei Arten von molekularen Quantikeln: sechs $(e^-)_2$, jedes gequantelt in bezug auf zwei benachbarte Rumpfe C^{4+} , und eine Quantikel $(e^-)_6$, gequantelt in bezug auf die sechs Rumpfe C^{4+} . Während die Kraftwirkungen in der Gruppierung $(e^-)_6(6 C^{4+})$, für sich allein betrachtet, analog denen in der tetraedrischen Gruppe $(e^-)_8(4 B^{3+})$ in Formel XI sind, ist die ebene Anordnung der Rumpfe in Benzol wesentlich dadurch mitbeeinflusst, daß die sechs C^{4+} und die sechs $(e^-)_2$ untereinander gebunden sind. Diese Beziehungen sind in der Formel



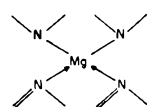
zum Ausdruck gebracht.

Eine Gruppe von sechs Elektronen ist von HÜCKEL als charakteristisch auch für solche Molekeln von aromatischem Charakter angesehen worden, welche heterozyklische Ringe mit sechs oder fünf Atomen enthalten. Danach wäre die Quantikelformulierung von Pyridin durch XIV, diejenige von Pyrrol durch XVI gegeben.

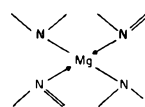


Wenn jedoch der Ring N, O oder S enthält, ist aus mehreren Gründen auch eine alternative Elektronenstruktur in Betracht zu ziehen.

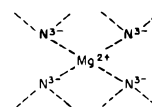
Pyridin hat ein beträchtliches Dipolmoment, $\mu = 2,2$ D, und es ist fraglich, ob dies durch die unbedeutende Änderung der Ladungsverteilung beim Ersatz von $C^{4+}H^-$ im Benzol (XIII) durch $N^{3+} = N^{5+}(e^-)_2$ (XIV) bedingt sein könnte. Im Pyrrol ($\mu = 1,8$ D) kann das H der Gruppe NH durch Metallatome ersetzt werden, und die Formulierung $(e^-)_2 H^- (e^-)_2$ (XVI) drückt dies weniger befriedigend aus als $(HN)^{2-} = (H^+, N^{5+})(e^-)_8$ (XVII). In der V.B.-Struktur von Chlorophyll wird die Umgebung von Mg durch die «mesomeren» Formeln XVIII a und b dargestellt³⁹. Danach wäre Mg durch seine zwei Valenzen an die Stickstoffatome von zwei Pyrrolringen gebunden,



XVIII a



XVIII b



XIX

jedoch durch Pfeile (semipolare Bindungen?) an die übrigen zwei N. Berücksichtigt man jedoch, daß die Art der Bindung mit allen vier N als identisch angesehen werden muß und daß der Quantenzustand von Magnesium zweifellos Mg^{2+} ist, so gelangt man zu der Q.-Formel XIX, welche die elektrische Natur der Bindung sofort erkennen läßt und keine «Mesomerie» verlangt. Die Annahme, daß Stickstoff in der neonartigen Konfiguration N^{3-} (und nicht etwa N^-) vorliegt, wird durch die Tatsache gestützt, daß im kubischen $Mg_3N_2 = (Mg^{2+})_3(N^{3-})_2$ die Koordinationszahl von Mg in bezug auf N ebenfalls vier ist.

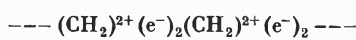
Alle diese Beziehungen führen zu der Frage, ob nicht für Pyridin und Pyrrol die Formeln XV und XVII den Formeln XIV bzw. XVI vorzuziehen sind. Ohne hier eine Entscheidung versuchen zu wollen, sei nur erwähnt, daß in XV und XVII die dem Ring zugeordnete Quantikel statt sechs nur vier Elektronen enthält. Dies erscheint auch deshalb sinnvoll zu sein, weil die Stabilisierung der zentralen Quantikel durch die positiven $(CH)^{3+}$ Gruppen mehr beeinträchtigt wird durch die abstoßende Wirkung der konzentrierten Ladung von N^{3-} im Pyridin (XV) als durch die entsprechende Gruppe $(e^-)_2(CH)^{3+}(e^-)_2$ im Benzol (XIII). In Pyrrol wirkt die kleinere Anzahl der Gruppen $(CH)^{3+}$ in der gleichen Richtung.

Die Formel XIII erlaubt ohne weiteres, die Substitution von H im Benzol durch eine negative Gruppe zu deuten, z.B. $H^- \rightarrow Cl^-$. Im Falle der Substitution durch eine positive Gruppe, z.B. NO_2 , liegen zwei Möglichkeiten vor. Die Nitrierung entspricht entweder dem Schema $C^{4+}H^- + NO_2 \rightarrow C^{4+}(e^-)_2N^{5+}(O^{2-})_2 + H$, oder die Elektronenstruktur erfährt eine tiefgreifende Änderung, welche ein Alternieren der Ladungszeichen im Ring herbeiführt. Danach wäre im Nitrobenzol die substituierte Stelle als $C^{4+}N^{5+}(O^{2-})_2$ zu formulieren, jede der zwei *ortho*-Stellen als $(CH)^{3+} = C^{4+}H^-$, jede der zwei *meta*-Stellen als $(CH)^{3-} = (C^{4+}, H^+)(e^-)_8$. Es ist einleuchtend, daß diese vielleicht recht extrem anmutende Form der alten Idee von alternierenden Polaritäten in besonders einfacher

³⁹ *Organic Chemistry*, herausgegeben von H. GILLMAN, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York 1943, S. 1308.

Weise den orientierenden Einfluß von stark polaren Gruppen bei Substitutionen im Benzolring zu deuten erlaubt.

Das unlängst entdeckte Alternieren der refraktometrischen Inkremente der CH_2 -Gruppe in Alkylketten, welche an stark polare Zentren gebunden sind^{2n, o, p} hat zu der Vorstellung geführt, daß in solchen Ketten die Elektronenkonfiguration



vorliegt. Die gegen die Idee der wechselnden Polaritäten vorgebrachten Argumente (1923 bis 1930) konnte LEWIN²⁰ nicht als allgemein berechtigt finden. Das Vorliegen einer gewissen Polarität selbst in gesättigten Kohlenwasserstoffen ist neuerdings durch den Nachweis eines Dipolmoments von $0,13 \pm 0,01$ D für *iso*-Butan^{2u, 40} und *iso*-Pentan^{2u} bewiesen worden.

Zum Abschluß sei darauf hingewiesen, daß in den obigen Betrachtungen über Benzol und analoge Substanzen «Mesomerie» oder «Resonanz» nicht herangezogen worden sind, obwohl die aromatischen Substanzen das klassische Beispiel für die Anwendung dieser Begriffe darstellen^{1, 7, 13}. Zwei Gründe für den Glauben, daß es notwendig ist, multiple Strukturen zu benutzen, um die Symmetrie gewisser Substanzen richtig wiederzugeben, wurden bereits im Abschnitt II, 5 als nicht stichhaltig erwiesen. Einerseits werden an vielen Stellen der heutigen Literatur klassische Valenzbindungen und elektrische Ladungen in der gleichen Formel benutzt, obwohl sie zwei unversöhnliche Prinzipien der Bindung, nämlich Sättigung bzw. Abschirmung, repräsentieren. Andererseits wird immer noch, der P. O. T. entsprechend, fälsch-

⁴⁰ A. A. MARGOTT und G. BIRNBAUM, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 1022.

lich angenommen, daß gemeinsame Elektronenpaare jedem der gebundenen Atome voll angehören und die äußere Schale beider zu einem stabilen Oktett ergänzen können.

Was nun das Benzol anbelangt, so war bereits KEKULÉ durch die unrichtige Symmetrie der von ihm vorgeschlagenen Struktur zur Oszillationshypothese geführt worden, die jedoch nicht befriedigend war: Die Suche nach einem besseren Ausweg dauerte mehrere Dezennien. Die moderne Wiederbelebung der KEKULÉ-Struktur beruht nun auf der Überzeugung, daß die Wellenmechanik den Chemiker berechtigt, Doppelbindungen einer Substanz zuzuschreiben, welche experimentell keine Doppelbindung erkennen läßt, vorausgesetzt, daß er für die betreffenden Elektronen zwei oder mehrere räumlich fixierte Lagen wählt. Demgegenüber muß daran erinnert werden, daß die Wellenmechanik selbst für den Grundzustand des Wasserstoffatoms zu einem Bild führt, das eine *unendlich* große Zahl von Lagen für das Elektron vorsieht, welche jedoch für alle praktischen Zwecke in der singulären Formel $(\text{H}^+)1^1$ zusammengefaßt werden. Gelangt man nun im Falle einer einheitlichen Molekelart zu einer Formel, welche «mesomere» Gegenformeln verlangt, so hält dies der Verfasser für ein genügendes Anzeichen dafür, daß der Betrachtung eine irreführende oder zumindestens unzumutbare Voraussetzung zugrunde liegt, unabhängig davon, ob dabei klassische Valenzbindungen, ausschließlich Elektronenpaare, molekulare Orbitale oder Quantikeln benutzt worden sind.

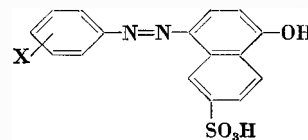
KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über Protolysengleichgewichte von Hydroxyazoverbindungen und eine basizitätserhöhende Wirkung von azidifizierenden Substituenten*

Im Zusammenhang mit textilchemischen Untersuchungen, worüber wir später berichten werden, untersuchten wir die Protolyse der Hydroxylgruppe einer Reihe von Arylazonaphtolsulfonsäuren. Beim Studium des Einflusses von Substituenten am Benzolkern von 1-Phenylazo-2- und -4-naphtolen auf die Aziditätskonstante machten wir eine merkwürdige und anfänglich unverständliche Beobachtung: In der Tabelle 1 sind substituierte 4-Phenylazo-1-naphtol-6-sulfonsäuren in der Reihenfolge zunehmend azidifizierender Substituenten aufgeführt. Die pK -Werte nehmen jedoch nicht, wie erwartet, ab; sie liegen im Bereich 7,30 bis 7,49 mit Ausnahme des *p*-Acetyl-, *p*-Cyano- und *p*-Nitroderivates, deren pK -Werte um mindestens eine halbe Zehnerpotenz

Tab. 1. Aziditätskonstanten K_2 von substituierten 4-Phenylazo-1-naphtol-6-sulfonsäuren



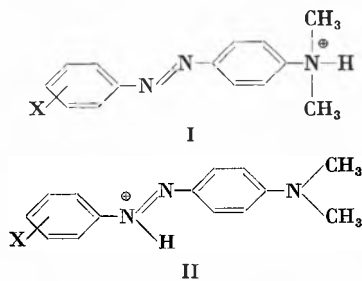
in Wasser, 20°C,
Ionenstärke $I = 0,25$

| X | pK_2 |
|-----------------------------|--------|
| <i>p</i> -OCH ₃ | 7,30 |
| <i>p</i> -CH ₃ | 7,30 |
| H | 7,30 |
| <i>m</i> -OCH ₃ | 7,45 |
| <i>p</i> -Cl | 7,40 |
| <i>m</i> -COCH ₃ | 7,48 |
| <i>m</i> -Cl | 7,49 |
| <i>m</i> -NO ₂ | 7,47 |
| <i>p</i> -COCH ₃ | 7,94 |
| <i>p</i> -CN | 7,81 |
| <i>p</i> -NO ₂ | 8,08 |

* Vorläufige Mitteilung, vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

höher liegen. Diese sonst stets azidifizierenden Gruppen *schwächen* hier also entgegen allen Erwartungen die Säurestärke. Weitere, sich prinzipiell gleich verhaltende Reihen von Phenylazonaphtol-Aziditätskonstanten sind an anderer Stelle^{1,2} beschrieben worden.

Analog sind die Verhältnisse bei den Aziditätskonstanten der konjugaten Säuren von 4-Amino-, 4-Mono- und Dialkylaminoazobenzolderivaten, die Substituenten in 3'- oder 4'-Stellung tragen. In Tabelle 2 sind einige von SAWICKI³ veröffentlichte *pK*-Werte zusammengestellt. Der Vergleich des 3'- und 4'-Nitro-4-dimethylaminoazobenzols läßt erkennen, daß die *p'*-Verbindung nicht wie erwartet einen tiefern, sondern einen höhern *pK*-Wert aufweist. Mit Hilfe des von SAWICKI abgeschätzten Gleichgewichtes zwischen den beiden tautomeren konjugaten Säuren I und II (die der Enol- bzw. Keto-hydrasonform von Hydroxyazoverbindungen entsprechen) haben wir aus den effektiven, d. h. gemessenen Aziditätskonstanten (K_{eff}) die entsprechenden Konstanten K_E und K_K der Säuren I und II berechnet. Man erkennt, daß das abweichende Verhalten des *p'*-Nitrosubstitutionsproduktes besonders in der Keto-hydrasonsäure II deutlich wird. Eine $\rho\delta$ -Behandlung nach HAMMETT⁴, auf die wir später eingehen werden, zeigt jedoch, daß auch der pK_E -Wert höher ist als erwartet. Dabei steht allerdings ein Entscheid, ob dafür die δ - oder δ^* -Konstanten zu verwenden sind, noch aus (JAFFÉ⁵).



Die an anderer Stelle² geäußerte Vermutung, daß die Verschiebung des Tautomeriegleichgewichtes der Hydroxyazoverbindungen zugunsten der Keto-hydrasonform bei Einführung azidifizierender Substituenten die Ursache der Basizitätserhöhung sei, erwies sich bei genauerer Untersuchung als falsch⁶.

Als Ursache des inversen Substituenteneinflusses konnte schließlich die Überlagerung der Protolyse durch *Assoziationsgleichgewichte* ermittelt werden: 4-Dimethylaminoazobenzol-, 1-Phenylazo-2- und -4-naphtolderivate mit -M-Substituenten in *p'*-Stellung des Phenylazoresstes sind wesentlich stärker assoziiert als analoge Verbindungen mit andersartigen Gruppen in *m'*- oder *p'*-

¹ Diss. O. A. STAMM, Universität, Basel 1957.

² H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Verlag Birkhäuser, Basel 1958, S. 219.

³ E. SAWICKI, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 621.

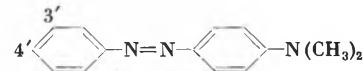
⁴ L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York 1940, S. 186 ff.

⁵ H. H. JAFFÉ, *Chem. Rev.* 53 (1953) 191.

⁶ Wir danken Herrn PD Dr. E. HEILBRONNER, ETH Zürich, dafür, daß er uns auf diesen Punkt aufmerksam machte.

Stellung sowie mit -M-Substituenten in *m'*-Stellung. Experimentell läßt sich dies anhand der in verschiedener Konzentration (und dazu umgekehrt proportionaler Schichtdicke) aufgenommenen Spektren nachweisen. Demzufolge liegt z. B. 4-(4'-Nitrophenylazo)-1-naphtol-6-sulfosäure bei pH 3,57 in $4 \cdot 10^{-7}$ molarer Lösung noch nicht monomolekulardispers gelöst vor, während das 3'-Nitro-Isomere und die unsubstituierte Verbindung bereits in 10^{-6} bzw. 10^{-5} molarer Lösung monomolekulardispers gelöst sind. Bei den 4-Dimethylaminoazobenzolderivaten sind die Verhältnisse analog.

Tab. 2. Tautomerie- und Säure-Basen-Gleichgewichtskonstanten substituierter 4-Dimethylaminoazobenzole



| Substituent | K_T ^a | pK_{eff} ^b | pK_E ^c | pK_K ^c |
|--------------------|--------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|
| 4'-CH ₃ | 0,38 | 2,36 | 1,80 | 2,22 |
| H | 0,29 | 2,28 | 1,64 | 2,17 |
| 3'-Cl | 0,28 | 2,01 | 1,35 | 1,90 |
| 3'-NO ₂ | 0,28 | 1,67 | 1,01 | 1,56 |
| 4'-NO ₂ | 0,12 | 1,81 | 0,82 | 1,76 |

^a Nach SAWICKI³, $K_T = \frac{[I]}{[III]}$, aus SAWICKIS Werten (C_E/A_E) berechnet.

^b Nach SAWICKI³.

^c *pK*-Werte der beiden konjugaten Säuren I bzw. II. Zur Berechnung aus K_T und pK_{eff} vergleiche².

Solange man die spektrophotometrische *pK*-Bestimmung nicht im Bereich monomolekulardisperser Lösungen durchführt, sind deshalb die ermittelten Aziditätskonstanten konzentrationsabhängig (Tabelle 3). Durch Zusatz von Dispergiermitteln kann das Farbstoff-Farbstoff-Assoziationsgleichgewicht praktisch vollkommen auf die Seite der monomolekulardispersen Form verschoben bzw. durch ein Farbstoff-Hilfsmittel-Assoziationsgleichgewicht ersetzt werden⁷. Durch Zusatz eines nichtionogenen Dispergiermittels werden deshalb Bedingungen geschaffen, die die Messung von farbstoffkonzentrationsunabhängigen Aziditätskonstanten ermöglichen (Tabelle 3, letzte Kolonne).

Tab. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Aziditätskonstante K_2 von 4-(4'-Nitrophenylazo)-1-naphtol-6-sulfosäure

| Konzentration des Farbstoffes | pK_2 -Wert | |
|-------------------------------|--------------|---------------------|
| | ohne Zusatz | mit Polyäthylenoxyd |
| $4 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter | 7,55 | 7,23 |
| $40 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter | 8,08 | 7,21 |
| $400 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter | 8,36 | 7,40 |

Bekanntlich wird das Assoziationsbestreben organischer Moleküle und Ionen durch einen planaren Molekül-

⁷ Vgl. dazu W. LUCK, *J. Soc. Dyers Colourists* 74 (1958) 221.

bau begünstigt. Durch -M-Substituenten (NO₂, CN, COCH₃ usw.) in Konjugationsstellung zu Amino- oder Hydroxylgruppen wird nicht nur das planare System um eine Doppelbindung verlängert, sondern auch das

Bestreben des Moleküls (oder Ions), vollkommen eben zu sein, erhöht. Dies läßt verstehen, warum nur die Azoverbindungen mit -M-Substituenten die auffallende Abweichung in der Säurestärke aufweisen.

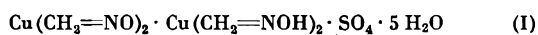
A. N. ROSEIRA, O. A. STAMM, A. ZENHÄUSERN und H. ZOLLINGER
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

Nitrobenzaldoxime: Darstellung aus diazotierten aromatischen Aminen und Untersuchung ihrer Cu⁺⁺-Komplexe*

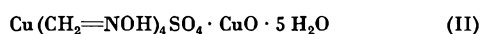
Ausgehend von einer Arbeit von W. F. BEECH¹ über die Kondensation von Diazoniumsalzen mit Formaldoxim in Gegenwart von CuSO₄ + Na₂SO₃ untersuchen wir diese Reaktion an den *ortho*-, *meta*- und *para*-Nitrobenzoldiazoniumsalzen unter Anwendung von NaHCO₃ als neutralisierendem Agens. Eine Glaskalomel-elektrode wurde in die Lösung eingetaucht, um das pH stets genau kontrollieren zu können.

Wir versuchten ferner den Reaktionsmechanismus durch Isolierung der verschiedenen Zwischenprodukte zu ermitteln.

Der Formaldoximlösung wird vor der Kondensation mit dem Diazoniumsalz CuSO₄ zugegeben. Es tritt somit eine starke Grünfärbung auf, während das pH auf 1,8 bis 2 sinkt und ein grüner Niederschlag sich abzuscheiden anfängt, der die wahrscheinliche Formel



hat. Durch Hinzugabe von NaHCO₃ wird das pH auf ungefähr 6 eingestellt, wobei die Grünfärbung in eine dunkelbraune übergeht. Wenige Minuten lang ist die Lösung vollständig; danach scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, dem wir folgende Formel zuschreiben:



Den von uns isolierten Niederschlägen haben wir die Formel (I) bzw. (II) zugeschrieben auf Grund folgender Beobachtungen:

Die Isolierung des grünen Niederschlages ergab eine Ausbeute entsprechend 96% der Kupfermenge und der Hälfte der anfänglich hinzugefügten Sulfationen.

Das NaHCO₃ neutralisiert die übrige Hälfte der Sulfationen, die in der Lösung enthalten sind.

Ferner ist der isolierte grüne Niederschlag im Wasser unbeständig und neigt zur Hydrolyse, und zwar zum braunen Niederschlag übergehend.

Es ist außerdem möglich, mittels KJ + Na₂S₂O₃ einen Teil des Kupfers in der wäßrigen Lösung des grünen Produktes zu titrieren, wobei gleichzeitig eine kleine Menge vom braunen Niederschlag entsteht.

Hingegen läßt sich im Wasser kein Kupfer vom braunen Niederschlag titrieren.

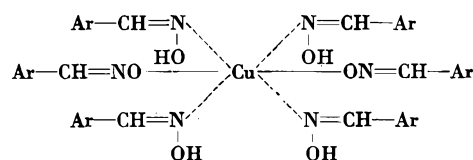
Durch Kochen mit Wasser sowohl des grünen als auch des braunen Niederschlages scheidet sich Cu₂O in einer Menge aus, die genau der Hälfte des Gesamtkupfers entspricht. Aus dem im Vakuum konzentrierten Filtrat entsteht CuSO₄.

Bezeichnend ist das Verhalten dieser beiden Komplexe in Gegenwart von verdünnten Alkalien. Während durch Hinzugabe von NaOH *n*/10 der grüne Komplex eine klare Lösung ergibt, läßt der braune Komplex einen Niederschlag zurück. Dieser besteht aus CuO, der dem in der Molekel gebundenen entspricht.

Die Wasserbestimmung erfolgt nach der Methode von KARL FISCHER unter Berücksichtigung der Kupfer-einwirkung.

Die Bestimmung der Oximgruppen erfolgt durch Erhitzen mit gesättigter Lösung von NH₄Fe(SO₄)₂ · 12 H₂O und Zugabe von H₃PO₄ + MnSO₄. Danach wird die Titration mit KMnO₄ *n*/10 möglichst rasch vorgenommen.

Das braune Produkt kondensiert mit dem Diazoniumion bei 10° bis 15°C und bei pH 4 bis 6 unter Zugabe einer Spur Na₂SO₃ nach einem Mechanismus, welcher dem von M. A. THOROLD ROGERS² beschriebenen ähnlich ist. Es entsteht dabei ein wasserunlösliches gelbbraunes Produkt, das durch Ansäuern der Lösung sich quantitativ abscheidet. Bei der Kristallisation aus Chloroform und Petroleumäther weist es einen bestimmten Schmelzpunkt (mit Zersetzung) auf, und aus der Analyse geht hervor, daß hier ein Kupferatom sechs Mol Nitrobenzaldoxim bindet:



Durch Zersetzung der Substanz mit einem oxydierenden Gemisch und Titration mit einer Lösung von Komplexon III ist es möglich, an dem rohen Komplex die Oximausbeute zu bestimmen.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

¹ J. Chem. Soc. 1954, 1297.

² J. Chem. Soc. 1956, 2784.

Die Hydrolyse des Produktes erfolgt durch Erhitzen mit wässriger FeCl_3 -Lösung. Das entstandene Aldehyd wird isoliert und mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin charakterisiert. Die Dinitrophenylhydrazone werden im Ultraviolett mit jenen aus reinen Produkten verglichen.

Die *ortho*-, *meta*- und *para*-Nitrobenzoldiazoniumsalze kondensieren mit Kupfer-Formaloxim-Komplex zwischen pH 4 und 6 mit unterschiedlichen Ausbeuten.

Die Frage dieser verschiedenen Ausbeuten für jedes Nitrobenzoldiazoniumsalz je nach dem pH soll später untersucht werden und wird möglicherweise eine Deutung der Resultate ergeben.

L. DALL'ASTA und ANNA MARIA SPIALINI
Istituto Sieroterapico Milanese, Milano

Préparation et analyse des sels de la phosphoglycocycamine*¹

La phosphorylation de la glycocycamine, de la guanidine, de la créatine par action de l'oxychlorure de phosphore en milieu fortement alcalin a été exécutée par plusieurs auteurs avec des techniques similaires.

Tous ces auteurs se sont heurtés aux difficultés de l'élimination du phosphore inorganique sous forme de phosphate alcalin, de l'acide aminé qui n'a pas réagi et du ion chlore. Il faut remarquer, en outre, que les auteurs ont isolé les sels de calcium des produits phosphorylés, par une méthode de préparation longue et compliquée, obtenant cependant des rendements très bas.

Notre but a été d'obtenir le sel soluble de sodium de la phosphoglycocycamine par une technique simple, d'augmenter le rendement de la réaction et d'en contrôler toutes les phases, de manière à obtenir une méthode de préparation précise dans tous les détails.

Nous avons opéré en phosphorylant la glycocycamine par un grand excès d'oxychlorure de phosphore (six molécules pour chaque molécule de glycocycamine), à une température comprise entre + 5 et 10° et en milieu fortement alcalin de façon à atteindre un pH supérieur à 10.

Ces conditions de réaction ont été choisies pour les raisons suivantes :

I° - En augmentant graduellement les quantités d'oxychlorure de phosphore nous avons constaté une phosphorylation améliorée (jusqu'à un maximum) contrôlée par la détermination du phosphore organique dans les premiers filtrats.

II° - L'optimum de température (entre + 5 et 10°C) a été choisi après avoir observé que à des températures inférieures on obtenait une phosphorylation bien plus basse et que à des températures supérieures il y avait une tendance à l'hydrolyse du produit phosphorylé.

III° - La stabilité de la phosphoglycocycamine, vis-à-vis de l'hydrolyse est plus élevée en solution très alcaline.

La technique que nous avons élaborée pour résoudre le problème de l'isolement du produit est la suivante.

I° - La phosphorylation terminée, on filtre la fraction des sels inorganiques précipités, dans lesquels on constate l'absence d'azote et on détermine la quantité exacte de phosphore inorganique présente dans le filtrat. Cette quantité est salifiée par addition d'une solution de chlorure de baryum en léger excès, opportunément diluée dans le but d'éviter la précipitation de sel de baryum de la phosphoglycocycamine, dont on a constaté le peu de solubilité.

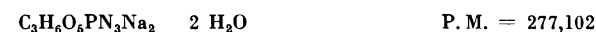
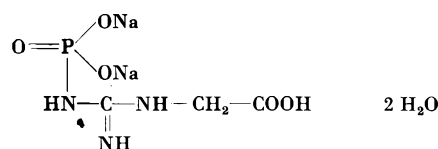
II° Après élimination du phosphate de baryum et après avoir établi analytiquement l'absence du phosphore inorganique dans la solution on ajuste le pH de 7 à 7,2 avec acide de l'acétique et on traite avec une solution saturée d'acétate de cuivre. Le sel basique de cuivre de la phosphoglycocycamine qui précipite quantitativement (eaux mères exemptes de phosphore), essoré et lavé soigneusement, est traité avec des fractions successives de hydrate de sodium 0,1-n. La phosphoglycocycamine passe en solution comme sel complexe de sodium et cuivre, en donnant une coloration bleu-violet très foncée.

L'élimination du cuivre par addition d'hydrate d'hydrazine donne une solution incolore de phosphoglycocycamine sodique.

Le produit est exempt de phosphore inorganique et de soude libre.

$$\text{pH} = 7,2 \text{ à } 7,4 \text{ (solution aqueuse 1\%)}$$

Après dessèchement à 105° pendant 4 h il retient deux molécules d'eau de cristallisation et l'analyse démontre que seuls les deux hydroxyles phosphoriques sont salifiés par le sodium.



Analyse:

| | | | |
|---------------|----------------|---------------|------------------------------|
| Calculé | | | |
| N = 15,1655 % | Na = 16,5982 % | P = 11,1778 % | H ₂ O = 13,0031 % |
| Trouvé | | | |
| N = 15,09 % | Na = 16,34 % | P = 11,02 % | H ₂ O = 13 % |

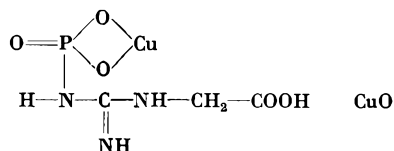
* Communication préliminaire présentée le 12 septembre 1959 à la session d'été de la Société Suisse de Chimie à Lausanne.

¹ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 1938, 193.

Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 1940, 177.

Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 1940, 180.

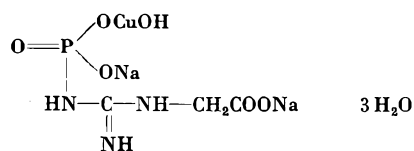
En ce qui concerne le sel de cuivre insoluble dans l'eau l'analyse confirme qu'il s'agit d'un sel basique anhydre qui possède deux atomes de cuivre pour chaque molécule de phosphoglycocamine.



Analyse:

| | | | |
|---------|---------------|--------------|---------------|
| Calculé | Cu = 37,581 % | P = 9,1595 % | N = 12,4272 % |
| Trouvé | Cu = 38 % | P = 9,1 % | N = 12,3 % |

Le sel de cuivre et sodium soluble, isolé par précipitation dans l'alcool et analysé est constitué par un sel complexe, à réaction nettement basique qui retient trois molécules d'eau de cristallisation.



Analyse:

| | | | | |
|---------|----------------|----------------|---------------|--------------|
| Calculé | Cu = 16,9599 % | Na = 12,2761 % | N = 11,2165 % | P = 8,2672 % |
| Trouvé | Cu = 16,5 % | Na = 12,03 % | N = 11,06 % | P = 8,5 % |

Etant donné la présence de deux atomes de sodium par chaque atome de cuivre, on peut affirmer que toutes les trois fonctions acides sont salifiées. En solution aqueuse le sel complexe n'est pas très stable; on observe en effet une lente séparation de l'hydrate cuivrique et formation de phosphoglycocamine sodique neutre.

MARIA MINETTI et E. MORISI
Istituto Sieroterapico Milanese, Milano

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Die Universität Gent verlieh auf Antrag der Medizinischen Fakultät Prof. Dr. JAKOB BÜCHI, Direktor des Pharmazeutischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, die Würde eines *doctor honoris causa* in Anerkennung seiner erfolgreichen Tätigkeit auf dem Gebiete der Galenik und der pharmazeutischen Chemie.

Professor WERNER KUHN, Vorsteher des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Basel, ist für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Spektroskopie, insbesondere über optische Aktivität und Rotationsdispersion optisch aktiver Stoffe, die *Ciamician-Medaille* der Universität Bologna verliehen worden.

Das Institut National de Sécurité, Paris, hat Herrn Dr. ing. chem. S. NICOLET, Subdirektor der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt, Luzern, die Silbermedaille der Arbeitssicherheit verliehen. Diese Auszeichnung erfolgte in der Absicht, «einen der Vorkämpfer der internationalen Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Arbeitssicherheit zu ehren und der Dankbarkeit für die hohe Qualität der unter seiner Direktion ausgeführten Arbeiten Ausdruck zu geben».

Nobelpreis für Medizin. Der Nobelpreis für Medizin wurde den beiden amerikanischen Professoren ARTHUR KORNBERG und SEVERO OCHOA gemeinsam zugesprochen. Professor OCHOA steht im Alter von 54 Jahren und lehrt an der Universität New York. Professor KORNBERG ist 41 Jahre alt und hat einen Lehrstuhl an der University of Stanford in Kalifornien inne. Die Auszeichnung, die dieses Jahr 220 678 Kronen beträgt, wurde den beiden gemeinsam zuerkannt für ihre «Entdeckungen des Mechanismus der biologischen Synthese der Ribonukleinsäure und der Desoxyribonukleinsäure».

Die Schweiz im Internationalen Patentamt. Die Schweiz ist dem Internationalen Patentamt beigetreten, das dieser Tage den zehnten Jahrestag seines Bestehens feiern kann. Das Amt hat folgende Aufgaben: 1. Es soll den Mitgliedstaaten An-

gaben über neue Erfindungen machen, für die Patente verlangt werden oder bereits ausgestellt wurden. 2. Es stellt allen jenen, die ein entsprechendes Gesuch einreichen, unabhängig von ihrer Nationalität, Dokumentationen aus allen Gebieten der Technik zur Verfügung.

Großzügige Stipendienordnung im Kanton Zürich. Der Zürcher Kantonsrat genehmigte die Verordnung über die Ausrichtung von Studienbeiträgen an Mittelschüler und Studierende höherer Lehranstalten. In außerordentlichen Fällen können die Stipendien an Schüler und Studierende bis auf 4000 Franken ansteigen. Die ordentlichen Beiträge an Studierende einer Hochschule und des Technikums Winterthur können bis 1000 Franken erreichen.

Fünfter Internationaler Kongreß für Biologie und Ernährung. In Konstanz fand vom 7. bis 11. Oktober 1959 der 5. internationale Kongreß für Biologie und Ernährung statt, an dem über tausend Ärzte und Wissenschaftler teilnahmen. In einer Schlußresolution der Tagung wandte sich der Kongreß an die Regierungen der Welt, verschärfte Maßnahmen gegen die Vergiftung der Atmosphäre durch Radioaktivität und Industrieabfallprodukte zu treffen. Kongreßteilnehmer verlangten weiter eine intensiviertere Forschung über die Krebsursachen.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Ackermann Jakob, dipl. Chem., 77, route de Chancy,
Petit-Lancy GE
Chardonnens Henri Dr., 18, Grand-Rue, Fribourg
Isenschmid Kurt, stud. chem., Jurablickstraße 19, Spiegel BE

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

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 12. November: PD Dr. A. ESCHENMOSER (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), Synthese des Colchicins. – 26. November: Prof. Dr. CL. SCHÖPF (Institut für organische Chemie der TH Darmstadt), Die Konstitution der Alkaloide aus dem Feuersalamander (*Salamandra maculosa* LAUR). – 10. Dezember: Prof. Dr. M. STACEY (Department of Chemistry, University of Birmingham), Recent Advances in the Chemistry of Aromatic Fluorine Compounds.

Berner Chemische Gesellschaft. 11. November: Professor K. E. ZIMEN (Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin), Chemische Forschungsarbeiten mit dem BER (Berliner Reaktor). – 27. November: PD Dr. A. WINTERSTEIN (Hoffmann-La Roche, Basel), Neuere Ergebnisse aus der Carotinoid-Chemie. – 4. Dezember: PD Dr. A. ESCHENMOSER (ETH, Zürich), Die Synthese des Colchicins. – 11. Dezember: Festsitzung anlässlich des 60. Geburtstages von Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Festvortrag: Prof. Dr. H. W. KOHLSCHÜTTER (Darmstadt).

Chemische Gesellschaft Zürich. 11. November: Professor M. VISCONTINI (Zürich), Biologisch wichtige Pteridine. – 25. November: Professor J. BÜCHI (Zürich), Chemische Konstitution, physikalische Eigenschaften und lokalanästhetische Wirkung. – 9. Dezember: Professor M. STACEY (Birmingham), Immunopolysaccharides.

Photographisches Kolloquium. 19. November: F. BRILL (Chemisch-Physikalisches Labor für Photoanalyse, Hofgeismar), Analyse technischer und biologischer Vorgänge durch Photographie und Kinematographie unter besonderer Berücksichtigung photographischer Fragen (mit Filmvorführung und mit einer Ausstellung von charakteristischen Bildbeispielen; Hörsaal 9 e). – 3. Dezember: PD Dr. H. T. WITT (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg), Analyse schneller photochemischer Reaktionen einschließlich der Photosynthese bei Anregung mit Blitzlicht (Hörsaal 22 f).

Ein Film über Kunststoffe. Die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoffindustrie und das Institut für Film und Bild in Wissenschaft und Unterricht in München und Berlin haben einen Film über Kunststoffe herausgebracht, der einerseits für den Chemie- und Physikunterricht der höheren Schulen, andererseits für die technischen Lehrfächer der Berufs-, Fach- und Ingenieurschulen brauchbar ist, daneben aber auch für Hochschulen und die eigene Nachwuchsschulung von Industrie und Handwerk dienen kann. Der als Farb-Tonfilm hergestellte Film besteht aus zwei Teilen: 1. Kunststoffe – ihr Aufbau und Verhalten, 2. Kunststoffe – ihre Verarbeitung. Hergestellt wurde er von der Ufa mit Agfa-Color-Material. Auskunft erteilt die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoffindustrie, Karlstraße 21, Frankfurt am Main.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 12. September 1959 in Lausanne

R. FLATT (Lausanne), *Sur l'Hydratation des ions alcalins et alcalinoterreux* (als kurze Mitteilung auf Seite 333 veröffentlicht).

A. N. ROSEIRA, O. A. STAMM, A. ZENHÄUSERN und H. ZOLLINGER (Basel), *Über Protolysengleichgewichte von Hydroxyazoverbindungen und eine basizitätserhöhende Wirkung von azidifizierenden Substituenten* (als kurze Mitteilung auf Seite 366 veröffentlicht).

G. BRUNISHOLZ und J. P. QUINCHE (Lausanne), *Procédé chromatographique pour la détermination des terres rares, en particulier des terres cériques* (als kurze Mitteilung auf Seite 331 veröffentlicht).

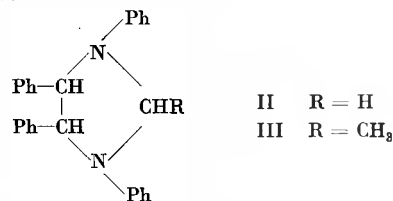
MARIA MINETTI et E. MORISI (Milan), *Préparation et analyse des sels de la phosphoglycocynamine* (als kurze Mitteilung auf Seite 369 veröffentlicht).

L. DALL'ASTA und ANNA MARIA SPIALTINI (Mailand), *Nitrobenzaldoxime: Darstellung aus diazotierten aromatischen Aminen und Untersuchung ihrer Cu⁺⁺-Komplexe* (als kurze Mitteilung auf Seite 368 veröffentlicht).

R. JAUNIN (Lausanne), *Action des aldéhydes formique et acétique sur les D,L- et méso-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane*

Les deux formes D,L et méso du dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane (I), en solution dans un mélange d'acide acétique glacial et d'acétone, réagissent avec l'aldéhyde formique à la température ordinaire en donnant respectivement les D,L- et méso-tétraphényl-1,3,4,5-imidazolidines (II). Avec l'acétaldéhyde et

dans les mêmes conditions, on obtient, à partir de D,L-I, le dérivé méthylé D,L-III et, à partir de méso-I, les deux formes épimères du dérivé méthylé méso-III. Les configurations de ces deux formes épimères ont été déterminées à l'aide de leurs spectres UV.



Le composé D,L-I est proposé comme réactif pour la caractérisation des aldéhydes aliphatiques. Autoreféré

B. HEGEDÜS (Basel), *Über die Synthese des Argininhydrazides*

Es wird über die Synthese des Dihydrochlorides des freien Argininhydrazides (a) und eines für die Peptidsynthesen mit brauchbaren Schutzgruppen versehenen Derivates (b) berichtet. Die beiden Wege nehmen folgenden Verlauf:

(a): Carbobenzoxy-nitro-arginin → Carbobenzoxy-nitro-arginin-carbobenzoxy-hydrazid → Nitro-arginin-hydrazid-hydrobromid → Arginin-hydrazid-dihydrochlorid-mono-hydrat.

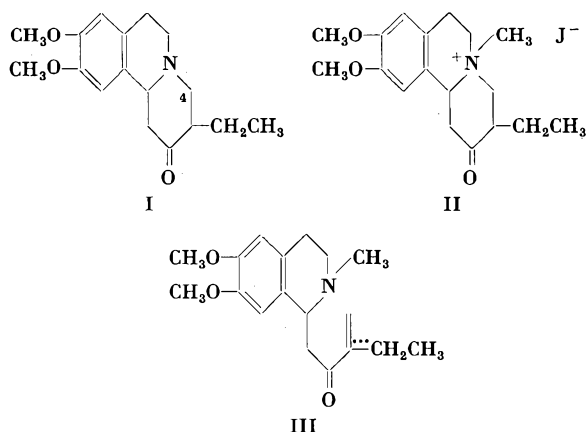
(b): Tricarbobenzoxy-arginin → Tricarbobenzoxy-arginin-trityl-hydrazid (oder Tricarbobenzoxy-arginin-cyanmethylester) → Tricarbobenzoxy-arginin-hydrazid.

Autoreferat

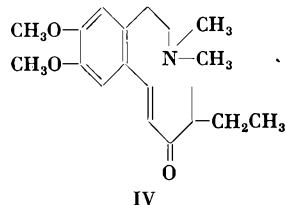
A. BROSSI, M. BAUMANN und O. SCHNIDER (Basel), *Zum Hofmannschen Abbau substituierter Benzo(a)chinolizine*

Der Verlauf der Hofmann-Eliminierung in der 2-Oxo-3-alkyl-9,10-dimethoxy-hexahydro-benzo[a]chinolizin-Reihe wurde am Beispiel des trizyklischen Äthylketons I bzw. seines Methojodides II studiert.

Bei Behandlung des letzteren mit verdünnter Lauge bei Raumtemperatur findet Ringöffnung zwischen dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom 4 statt. Dabei wird das Tetrahydro-isochinolinderivat III erhalten.



Die Konstitution von III ergibt sich aus dem UV-Spektrum (λ_{max} 283 m μ , ϵ = 3680) und der Tatsache, daß aus III nach katalytischer Hydrierung, Quaternisierung und erneuter Laugebehandlung IV erhalten wird. Die Konstitution von IV konnte durch Synthese bestätigt werden.



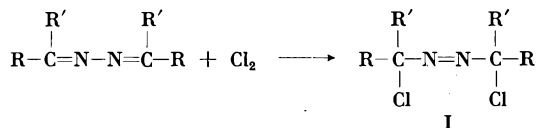
Autoreferat

C. v. PLANTA und M. KOFLER (Basel), *Protonenresonanzspektren von Vitamin-A- und Carotinoidverbindungen*.

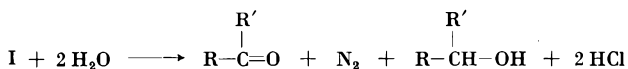
E. TESTA (Mailand), *Synthese, physikalische und chemische Eigenschaften einer Reihe von neuen, am N-Atom unsubstituierten 2,4-Azetindionen*.

E. BENZING (Zürich), *Darstellung und Reaktionen neuer α,α' -disubstituierter Azoalkane*¹

Die 1,4-Addition von Halogen an aliphatische Ketazine führt zu α,α' -Dichlor-azoalkanen (I).



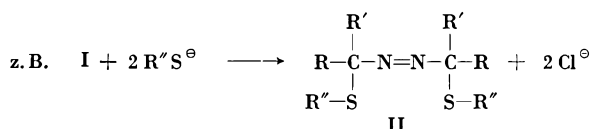
Die Verbindungen I zersetzen sich in Mischungen organischer Lösungsmittel mit Wasser im wesentlichen folgendermaßen:



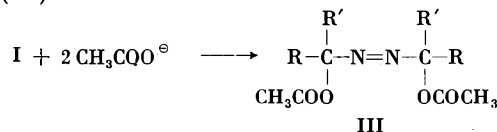
Eine kinetische Untersuchung dieser Reaktion zeigte, daß eine Dissoziation von I in ein Chlorid-Ion und ein resonanzstabilisiertes Carbonium-Ion geschwindigkeitsbestimmend ist.

In Gegenwart starker nukleophiler Agenzien, besonders Anionen von Thiosäuren, Mercaptanen usw., erfolgt kein Zer-

fall, sondern Substitution der Chloratome unter Bildung neuer α,α' -disubstituierter Azoalkane (II),



Mit Natriumacetat in Eisessig entstehen α,α' -Diacetoxyazoalkane (III).



Die Verbindungen I, II und III zerfallen thermisch analog den bekannten Azonitrilen, jedoch bei höheren Temperaturen als diese.

¹ Vgl. auch *Chimia* 13 (1959) 89.

L. MAIER (Zürich), *Darstellung und Reaktionen von Tetraalkyldiphosphindisulfiden mit asymmetrischen Phosphoratomen*

Alkylphosphorthiodihalogenide [RP(S)X₂] reagieren mit Grignard-Verbindungen (R'MgX) in ätherischer Lösung unter Bildung von Tetraalkyldiphosphindisulfiden [RR'P(S)-P(S)RR'] (I) mit 2 asymmetrischen Phosphoratomen. Racemat und Mesoform können durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Die Schmelzpunkte der beiden Formen sind verschieden. Nach Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ist im Falle des 1,2-Dimethyl-1,2-Diphenyldiphosphindisulfids die höherschmelzende Form zentrosymmetrisch und daher die Mesoform. Aus (I) können viele neue organische Phosphorverbindungen hergestellt werden. So gibt die Spaltung mit Brom Dialkylphosphorthiobromide [RR'P(S)Br], die Oxydation mit H₂O₂, HNO₃, HgO oder organischen Peroxydverbindungen Dialkylphosphonsäuren [RR'P(O)OH], die Reduktion mit LiAlH₄ Dialkylphosphine RR'PH, und mit Zn-Staub oder tertiären Phosphinen Tetraalkyldiphosphine [RR'P-PRR'].

Durch Umsetzung von (I) mit Thionylchlorid erhält man Dialkylphosphoroxychloride RR'P(O)Cl, und mit Sulfurylchlorid Dialkylphosphorthiochloride [RR'P(S)Cl].

Autoreferat

J. KISS, E. HARDEGGER und H. FURTER (Basel), *Beiträge zur Stereochemie der Chitarsäure* (als kurze Mitteilung auf Seite 336 veröffentlicht).

R. W. JEANLOZ und DOROTHÉE A. JEANLOZ (Boston), *3-Amino-3-D-idose et 3-Amino-3-D-gulose*

L'isolement du 3-amino-3-désoxy-D-glucose à partir de l'antibiotique kanamycine, ainsi que l'isolement du 3,6-diamino-3,6-didésoxy-D-glucose à partir de l'antibiotique néomycine, a donné un regain d'intérêt aux 3-amino-3-désoxy-D-hexoses. Jusqu'à présent les dérivés 3-amino-3-désoxy des hexoses suivants étaient connus: D-allose, D-altrose, D-glucose et D-idose. La communication suivante décrit la synthèse de nouveaux dérivés du 3-amino-3-désoxy-D-idose, ainsi que la synthèse du chlorhydrate du 3-amino-3-désoxy-D-gulose.

L'ammonolyse du méthyl 4,6-O-benzylidène-2,3-di-O-p-tolylsulfonyl- α -D-galactopyranoside, suivie de N-acétylation, a donné le méthyl 2-acétamido-4,6-O-benzylidène-2-désoxy- α -D-idopyranoside et le méthyl 3-acétamido-4,6-O-benzylidène-3-désoxy- α -D-idopyranoside (I). L'hydrolyse ménagée de I en méthyl 3-acétamido-3-désoxy- α -D-idopyranoside fut suivie de sa transformation en 3-acétamido-1,6-anhydro- β -D-idopyranose, sous l'action de l'acide chlorhydrique, suivie de N-acétylation. Le même dérivé, qui se prête bien à l'identification du 3-amino-3-désoxy-D-idose, fut également obtenu par hydrolyse alcaline du 3-acétamido-2,4-di-O-acétyl-1,6-anhydro- β -D-idopyranose,

un produit secondaire de l'ammonolyse, suivie d'acétylation, du 1,6 : 2,3-dianhydro- β -D-talopyranose. La méthylation en position 2 de I fut suivie d'inversion par l'acétate de sodium en milieu alcoolique. Le méthyl 3-acétamido-4,6-O-benzylidène-3-désoxy- α -D-gulopyranoside qui en résulta fut hydrolysé d'une manière ménagée pour donner le glycoside cristallin. Celui-ci fut transformé, sous l'action de l'acide chlorhydrique, dans le chlorhydrate cristallin du 3-amino-3-désoxy-D-gulose. Ce dernier fut caractérisé par sa base de Schiff avec le 2-hydroxynaphtaldéhyde.

Autoréfééré

K. BERNEIS und R. SIGNER (Bern), *Messungen der Oberflächenspannung bei verschiedener Oberflächenbildungsgeschwindigkeit* (als kurze Mitteilung auf Seite 332 veröffentlicht).

R. LUKEŠ, J. JARÝ und J. NĚMEC (Prag), *Über die Konfiguration des aus Parasorbinsäure hergestellten 4,6-Didesoxyhexonsäurelactons* (als kurze Mitteilung auf Seite 336 veröffentlicht).

O. ČERVINKA (Prag), *Über die asymmetrische Reduktion mittels optisch aktiven Alkoxyolithiumaluminiumhydride* (als kurze Mitteilung auf Seite 332 veröffentlicht).

R. LUKEŠ und ALENA ZOBÁČOVÁ (Prag), *Über Nebenprodukte der Pyrrolonsynthese* (als kurze Mitteilung auf Seite 333 veröffentlicht).

R. ROYER et E. BISAGNI (Paris), *Sur la pyrodécomposition des aryloxyacétophénones* (als kurze Mitteilung auf Seite 334 veröffentlicht).

P. GUYER, H. R. FRIEDLI und A. GUYER (Zürich), *Über die Oxo-reaktion mit aliphatischen Alkoholen* (als kurze Mitteilung auf Seite 331 veröffentlicht).

A. GUYER jr., K. KÖHLMOOS und A. GUYER (Zürich), *Über die Selektivität in der Flotation*

Es wurde gezeigt, daß zwischen ausgeschwommenem Konzentrat und zurückbleibendem Abgang ein Zusammenhang besteht, der in der Folge mit Selektivität der Flotation bezeichnet wurde. Diese neue Charakterisierungsgröße wurde näher untersucht:

Für die Stoffpaare Kaliumchlorid-Natriumchlorid als Chemikalien und Bleiglanz-Zinkblende als Mineralgemisch wurden Selektivitätskurven im Sinne von Gleichgewichtskurven aufgestellt, die erkennen lassen, in welchem Maße ein Stoffteil unter gegebenen Bedingungen bei der Flotation bevorzugt wird.

Aus den Selektivitätskurven können die Austragskurven, wie sie allgemein bei Flotationsuntersuchungen Anwendung finden, theoretisch berechnet werden.

Autoreferat

G. GUT und A. GUYER (Zürich), *Studien zur Wirkungsweise der Peroxyde bei der katalytischen Oxydation*

Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff ist ein autokatalytischer Vorgang. Katalysator ist das primär entstehende Hydroperoxyd, das Anlaß zur Bildung von Alkoxyradikalen gibt. Die Alkoxyradikale reagieren mit dem Ausgangs-Kohlenwasserstoff unter Bildung von Alkoholen und Carbonylverbindungen. Eine Reihe von Nebenprodukten konnte isoliert und deren Bildungsmechanismus klargestellt werden.

Weiterhin wird auf die Reaktion der Hydroperoxyde mit Carbonylverbindungen eingegangen und der Mechanismus der Lacton- und Esterbildung erörtert. Der Einfluß von Schwermetallverbindungen auf den thermischen Zerfall der Hydroperoxyde wurde untersucht und gezeigt, daß Metallkatalysatoren die Radikalbildung aus Hydroperoxyden beschleunigen, so daß die Weiterreaktion mit den im Gemisch vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen unterbunden werden kann.

Autoreferat

J. MOURON, J. BONNET et S. NEUKOMM (Lausanne), *L'extraction du tabac par quelques solvants organiques et ses conséquences sur la composition chimique de la fumée*

1. L'extraction de tabac Maryland a été faite avec différents solvants (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, dérivés chlorés d'hydrocarbures aliphatiques, éthanol) agissant plus ou moins sélectivement sur les principaux constituants solubles du tabac. Le palier d'extraction est généralement atteint après 20 à 25 minutes d'extraction. La hauteur du palier dépend de la nature du solvant et est la plus élevée avec des dérivés halogénés (CH_2Cl_2).

2. L'humidité de la fibre du tabac joue un rôle important sur le poids total extrait; le maximum de substances extraites est obtenu lorsque le tabac est humidifié à 25 %.

3. L'analyse de la fumée de cigarettes pré-extraites a permis de déterminer les diminutions variables des 3 classes de cancérogènes (hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures aromatiques, polymères) suivant le solvant utilisé et de prouver que les hydrocarbures aliphatiques ne jouent pas de rôle dans la pyrosynthèse des hydrocarbures aromatiques.

Autoréfééré

A. HUBERT, R. BUIJLE et B. HARGITAY (Bruxelles), *Le mécanisme de la cyclisation des diesters glutamiques*

Il est bien connu que la cyclisation des diesters de l'acide glutamique s'effectue sous l'action de la chaleur avec formation d'un cycle pyrrolidone.

Nous avons observé que cette réaction se produit à température ordinaire en présence de certaines substances, telles que les acides carboxyliques et le CO_2 . L'intérêt de cette réaction réside dans le fait qu'elle est analogue à la polycondensation des aminoesters: ces derniers se condensent en effet en présence de CO_2 ou d'acides carboxyliques en donnant des polypeptides. Le mécanisme de cette polycondensation n'est pas connu.

Les diesters glutamiques se sont révélés particulièrement utiles pour une étude de mécanisme: la réaction est simple et les produits de réaction bien définis. La cyclisation a été étudiée principalement dans le dioxanne. Dans ce solvant, la réaction ne se produit qu'en présence d'acide carboxylique. Il y a un maximum de vitesse pour une teneur déterminée en acide. Deux effets opposés des acides ont été mis en évidence: un effet catalytique très prononcé pour de faibles teneurs en catalyseur et un effet inhibiteur qui l'emporte sur le précédent pour de fortes teneurs en acide. Ces deux effets ont été identifiés: l'effet catalytique est dû à une action concertée des deux éléments de l'acide (proton et anion), tandis que l'effet inhibiteur est dû à une quaternisation de l'aminoester par l'acide catalyseur. Ce mécanisme a été établi par l'étude de l'effet catalytique de divers acides de pK_a différents, l'emploi d'acide deutéroacétique et des mesures cinétiques à divers pH dans le méthanol. La réaction a été étudiée dans divers solvants. Les énergies d'activation et les entropies d'activation ont été mesurées: ces grandeurs dépendent de la teneur en catalyseur dans le milieu. Les modifications observées sont un reflet de l'effet inhibiteur.

L'effet catalytique de CO_2 a été étudié. Les mesures cinétiques prouvent que le catalyseur effectif de la réaction est l'acide carbamique provenant de l'action de CO_2 sur une molécule d'aminoester. L'addition d'amines étrangères dans le milieu établit particulièrement bien ce fait. En conséquence, la catalyse par CO_2 est un cas particulier de la catalyse par les acides carboxyliques.

Autoréfééré

XX. Konferenz der internationalen Union für reine und angewandte Chemie

26. bis 29. August 1959 in München

Die vor dem Internationalen Chemie-Kongreß in München tagende Konferenz der Union (IUPAC) bestellte ihr Bureau für die Jahre 1959 bis 1961. An Stelle des zurücktretenden

Präsidenten, Professor A. STOLL (Basel), übernimmt W. A. NOYES (Rochester N.Y.) die Leitung der Union. Das Generalsekretariat bleibt weiterhin in den bewährten Händen von R. MORF (Basel). Von den sechs Sektionen wird jene für Physikalische Chemie von Professor W. KUHN (Basel) präsiert. Der Sektion für Angewandte Chemie gehört H. STURM (Zürich) als Mitglied an.

Als neue Mitglieder der Union wurden *Argentinien und Bulgarien* einstimmig und *Nationalchina* durch Mehrheitsbeschluß aufgenommen. Außer verschiedenen Resolutionen geschäftlicher Natur wurde eine solche über eine fruchtbare Zusammenarbeit der IUPAC mit der Internationalen Union für Biochemie (IUB) gefaßt, laut welcher jedoch die Sektion für Biologische Chemie der IUPAC ihre volle Tätigkeit beibehalten soll. In der Sektion für Angewandte Chemie wurde die Bildung neuer Unterabteilungen, so für Oberflächenaktivität und für Korrosion, vorgeschlagen. Die Eingliederung der Verfahrenstechnik in die Tätigkeit der Union befindet sich noch im Stadium der Diskussion.

Nachdem die Beschlüsse der IUPAC und ihrer Komitees bis jetzt nur in *Bulletins* veröffentlicht worden sind, ist nun die Herausgabe eines *IUPAC Journal* geplant, welches der Tätigkeit der Union eine größere Publizität verschaffen soll.

Die nächste Sitzung des IUPAC-Bureaus wird im Frühjahr 1960 in *Leningrad* stattfinden. Für die XXI. Konferenz und den XVIII. Internationalen Kongreß der Union im Jahre 1961 wurde die Einladung Kanadas nach *Montreal* angenommen.

XVII. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie

30. August bis 6. September 1959 in München

Der vom Generalsekretariat der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie und dem Münchner Komitee organisierte Kongreß fand auf dem hierfür besonders geeigneten Kongreßgelände auf der Theresienhöhe statt und war von über 3000 Teilnehmern, darunter etwa 100 Schweizern, besucht. Der Kongreß war in der Hauptsache der *anorganischen Chemie* gewidmet, doch kamen dank den angekündigten Symposien über Biochemie und angewandte Chemie auch weitere Fachrichtungen ausreichend zur Geltung.

Von den acht Plenarvorträgen fanden besonders die Eröffnungsvorträge von R. H. WENTORF (Schenectady, USA) über «High Pressure and Synthetic Diamonds» und von A. BUTENANDT (München) über «Neue Naturstoffe, ihre Biogenese und physiologische Bedeutung» starke Beachtung. In den zehn

Sektionen für anorganische Chemie wurden außer den Sektionshauptvorträgen 463 wissenschaftliche Mitteilungen vorgetragen. Die Themata der einzelnen Sektionen bezogen sich durchwegs auf aktuelle Arbeitsgebiete, wie Metall-Kohlenstoff-Verbindungen, Hydridchemie, Actiniden und Lanthaniden, Fluorchemie, Darstellung reiner Metalle, wasserähnliche Lösungsmittel, homogene und heterogene Gasgleichgewichte, Halbleiter und verschiedene weitere. Mit einem Sektionshauptvortrag über «Berechnung und optische Messung von Gasgleichgewichten bei hohen Temperaturen» ist K. WIELAND (Basel) betraut worden.

Das Symposium über *Biochemie* brachte 80 Mitteilungen, die sich auf die Gebiete der Naturfarbstoffe und ihrer Biogenese einerseits und auf die Struktur, Biogenese und Synthese biologisch wichtiger Oligopeptide andererseits verteilten. In Sektionshauptvorträgen sprachen E. C. GROB (Bern) über die Biogenese der Carotinoide in pflanzlichen Organismen und R. SCHWYZER (Basel) über Synthesen von hormonaktiven Peptiden.

Von den drei Symposien über *angewandte Chemie* handelte das erste von *Reaktionen bei höchstem Druck*. Die Hauptvorträge und Einzelmittelungen bezogen sich fast durchwegs auf die physikalischen Eigenschaften von Stoffen und die Thermodynamik von Systemen bei hohen und höchsten Drucken, wobei auch die neue, vielversprechende Forschungsrichtung der Anwendung höchster Drucke bei gleichzeitig sehr hohen Temperaturen zur Geltung kam. Wichtige Teilgebiete der angewandten Chemie fanden Berücksichtigung im Symposium über Beseitigung und Verwertung biogener und industrieller Abfallstoffe mit einem Hauptvortrag von K. WUHRMANN (Zürich) über neuere Ergebnisse der biologischen Abwasserreinigung und schließlich im Symposium über Lebensmittelzusatzstoffe und Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Lebensmitteln, in dessen Rahmen O. HÖGL (Bern) über die Analytik der Lebensmittelzusatzstoffe sprach.

Im Mittelpunkt der zahlreichen festlichen und gesellschaftlichen Veranstaltungen des Kongresses stand die Festsitzung der *Gesellschaft deutscher Chemiker*. Diese zeichnete Professor A. STOLL (Basel) mit der Ehrenmitgliedschaft aus, und zwar in Würdigung seines wissenschaftlichen Lebenswerkes und seiner Verdienste um die Leitung der Internationalen Union. In sehr gediegem Rahmen erfolgte der Empfang der ausländischen Kongreßteilnehmer durch die Bundesregierung und die bayerische Landesregierung in den wiedererstandenen Räumen der Residenz. Starke Zuspruch fanden auch die *technischen Exkursionen* in das Werk Trostberg der Süddeutschen Kalkstickstoffwerke, in die Werke Gendorf, Gersthofen und Bobbingen der Farbwerke Hoechst und verschiedene weitere. *A. Bieler*

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Jahrbuch der Elektrowärme 1957. Herausgegeben von H. MÜLLER. LV + 487 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1958. Gebunden DM 58.-. – Der vorliegende erste Ergänzungsband ist die Fortsetzung des 1956 erstmals erschienenen Grundbandes. Das Buch gibt Auskunft über die neueste Entwicklung der Anwendung der Elektrowärme auf dem Gebiet der Metallurgie (Erzeugung, Wärmebehandlung, Schweißen, Lötten und Oberflächenveredlung), der Erzeugung und Behandlung von keramischem Material, Textilien, Holz, Kunststoffen, Nahrungs- und Genußmitteln und in der Großchemie. Weitere Kapitel behandeln den Ofen- und Gerätebau, allgemeine wissenschaftliche Fragen, die Elektrowärme im Haushalt, Landwirtschaft und Gewerbe, soziale und wirtschaftliche Fragen der Stromversorgung und Hinweise auf internationale Organisationen. Das Buch bietet einen umfassenden Überblick, da das Schrifttum aus 15 Ländern und insgesamt 212 Zeitschriften erfaßt wird.

W. Gerber

Introduction à l'analyse organique qualitative. Von H. STAUDINGER. XVIII + 188 Seiten. Dunod-Editeur, Paris 1958. Geheftet fFr. 850.-. – Es handelt sich um eine unveränderte französische Übersetzung

der bekannten fünften Auflage der *Anleitung zur organischen qualitativen Analyse* von STAUDINGER. Die theoretischen Grundlagen sind weitgehend berücksichtigt. Eine Anzahl am Schluß angefügter Tabellen geben den übersichtlichen Leitfaden zur Ausführung der Analysen. Auch moderneren Methoden, wie der Chromatographie und der Verteilung, wurde Rechnung getragen. Das seit dreißig Jahren bewährte Unterrichtsbuch darf Studenten und Chemikern auch weiterhin empfohlen werden.

E. Rey

Quantitative Analysis. 4. Auflage. Von W. C. PIERCE, E. L. HANISCH und D. T. SAWYER. XII + 497 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden \$ 5.75. – Dieses klar geschriebene Lehrbuch hat gegenüber der dritten Auflage (1948) wesentliche Veränderungen und Verbesserungen erfahren. Der erste Teil behandelt Arbeitsgeräte und Arbeitsmethoden des Analytikers. Der zweite Teil befaßt sich mit der theoretischen und rechnenden analytischen Chemie. Die übrigen drei Teile bringen titrimetrische, gravimetrische, potentiometrische und calorimetrische Methoden und Anwendungsbeispiele. Die letzteren sind so gewählt, daß brauchbare Resultate entstehen. Eine große Zahl von Aufgaben und Problemen (wovon etwa

die Hälfte gelöst sind) erhöhen den Wert der dargebotenen Theorie. Die Behandlung der Pufferlösungen ist der heutigen Bedeutung entsprechend zu knapp geraten.

E. Rey

The Periodic Table. Von D.G.COOPER. X + 86 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Broschiert 6 s. 6d. – Das Büchlein ist für fortgeschrittene Mittelschüler und Studenten der ersten Semester geschrieben. Auf 58 Seiten werden chemische und physikalische Elementeigenschaften der senkrechten Gruppen im Zusammenhang mit der Stellung der Elemente im periodischen System aufgezählt. Dann folgt ein kurzes Kapitel über diagonale Beziehungen. An Stelle des heute gebräuchlichen Begriffs der Elektronegativität befaßt sich ein weiterer Abschnitt mit der «Elektropositivität» der Elemente. Auf jede theoretische Behandlung der aufgeworfenen Probleme wird verzichtet. Eine tiefere Erklärung der wenigen Grundprinzipien, welche in der Theorie des periodischen Systems die große Mannigfaltigkeit von Tatsachen beherrschen, wäre sehr erwünscht.

E. Rey

Der Chemiker. Von R.SIGNER und W.JENNY. 42 Seiten. Verlag Paul Haupt, Bern 1958. Broschiert Fr. 1.80. – Kein Mittelschüler kann in Fragen seines künftigen Berufes andere Personen für sich entscheiden lassen. Er muß aber vor seiner Berufswahl – womöglich von verschiedenen Seiten – über den zu ergreifenden Beruf erschöpfend unterrichtet werden. Im ersten Teil der vorliegenden Schrift werden Aufgaben und Tätigkeitsmerkmale des Chemikers, die Berufseignung und -neigung, die verschiedenen Möglichkeiten des Ausbildungsganges, wirtschaftliche, soziale und menschliche Aspekte auf Grund der heutigen Verhältnisse dargestellt. In einem zweiten Abschnitt zeichnet ein CIBA-Chemiker den «Alltag des Chemikers» und vermag mit seiner spannenden Schilderung jeden Jungen zu fesseln. Die Schrift hilft mit, unsern Nachwuchs auszuwählen, und dürfte von Eltern, Schülern und Lehrern sehr begrüßt werden.

E. Rey

Atombau und chemische Bindung. 2., erweiterte Auflage. Von F. SEEL. VII + 71 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1958. Kartoniert DM 8.–. – Die chemische Bindung ist eine Funktion des Atombaus. Das BOHRsche Schalenmodell genügt nicht mehr. Die Quantenmechanik (HEISENBERG) und die Wellenmechanik (SCHRÖDINGER) zeigen, daß dieses eine viel zu weitgehende Vereinfachung darstellt. Das wellenmechanische Atommodell, welches das BOHRsche Modell einschließt, führt zu neuen Erkenntnissen und wichtigen Aussagen über die «Feinstruktur» der Elektronenhülle und damit über die verschiedenen Bindungsverhältnisse. Eine anschauliche Darstellung für den mathematisch und physikalisch nicht speziell geschulten Chemiker ist eine didaktische Knacknuß. Einer der ersten gelangten Versuche liegt nun in zweiter, umgearbeiteter und erweiterter Auflage vor. Die Arbeit von SEEL kann all denjenigen, die sich für neuere Anschauungen der chemischen Bindung interessieren und sich nicht an die schwierigen Werke von COULSON, PITZER, HARTMANN usw. heranwagen, bestens empfohlen werden.

E. Rey

Qualitative Testing and Inorganic Chemistry. Von J. NORDMANN. XIV + 288 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden \$ 6.25. – Grundlage jeder analytischen Ausbildung ist die gründliche Kenntnis der allgemeinen Chemie. Von dieser Voraussetzung ausgehend, hat der Verfasser folgenden Weg beschritten: Die ersten 210 Seiten des Lehrbuches enthalten theoretische Grundlagen, begonnen mit der chemischen Gleichung, dem Konzentrationsbegriff, Atombau (BOHRsches und wellenmechanisches Modell), Bindungslehre und weiterentwickelt über die Säure-Basen-Theorie, WERNERSche Komplexe, Gleichgewichtsreaktionen (Löslichkeitsprobleme, Hydrolyse, elektrolytische Zellen, Redoxreaktionen) zur Diskussion organischer Reagenzien und der Herstellung von Metallen und dem Bau der Kristalle. Die nächsten 440 Seiten stellen eine moderne Laboratoriumsanleitung dar mit den üblichen konventionellen Tabellen des Analysenganges, wobei Schwefelwasserstoff und Thioacetamid berücksichtigt sind. Ein Kapitel behandelt die weniger bekannten Elemente, und ein weiteres Kapitel ist speziellen Methoden gewidmet, wie Lötrohrprobe, Tüpfelreaktionen, spektroskopischen und chromatographischen Anwendungsbeispielen, Versuche mit der UV-Lampe. Der ausgiebige Anhang enthält alles an Tabellen, Gerätschaften und Chemikalien, was für die Durcharbeitung des Buches vorausgesetzt wird. Der sicher neuartige Aufbau des Lehrbuches nimmt ihm das «Kochbuchhafte», birgt aber den Nachteil in sich, daß aus dem Analysengang ein Handbuch zu werden droht. Dem zukünftigen Analytiker bringt dieses Werk hohen Gewinn.

E. Rey

Adhesive Bonding of Reinforced Plastics. Von H.A.PERRY. XI + 275 Seiten. McGraw-Hill Book Company, London 1959. Gebunden 68 s. – In dem vorliegenden Werk wird das aktuelle Gebiet der glasfaserverstärkten Kunststoffe hauptsächlich vom Standpunkt des An-

wenders behandelt. Die rein chemische Seite der Bindemittel ist dabei nur auf wenigen Seiten erwähnt. Dagegen sind die physikalischen Prüfmethode sehr ausführlich und interessant dargestellt. In den einzelnen Kapiteln werden vor allem die verschiedenen Verbindungsarten und ihre Prüfung genau beschrieben. Die Rheologie der verwendeten Bindemittel, ihre allgemeinen Eigenschaften und analytischen Untersuchungen bilden ein speziell behandeltes Gebiet. Die für die Verarbeitung in Betracht kommenden Faktoren, wie das Mischen, Trocknen, Pressen und Härten, werden in ausführlicher Weise angegeben ebenso wie die dazu notwendigen Maschinen. Schließlich wird auch noch die Qualitätskontrolle der Fertigartikel mit den modernsten Methoden erwähnt. Man findet in dem Buch ferner wertvolle Hinweise für die richtige Anwendung der Bindemittel und die verschiedenen Prüfmethode. Es stellt aus diesem Grund eine Bereicherung der einschlägigen Fachliteratur dar und kann bestens empfohlen werden.

H. Hopff

Cholesterol. Von D. KRITCHEVSKY. XII + 291 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden \$ 9.75. – Wohl kaum hat eine Verbindungsklasse jemals ein derartiges Interesse wachgerufen wie gerade die Sterine. Das Cholesterin hat unter den Sterinen eine ganz besondere Bedeutung erlangt, und zwar nicht nur, weil es fast überall in tierischen Organismen in mehr oder weniger großen Mengen anzutreffen ist, sondern vielmehr, weil es als Provitamin und auch als Prohormon in enger und direkter Beziehung zu einer Reihe biologisch äußerst wichtiger Steroide steht. Im weitern scheinen zwischen Cholesterin und Arteriosklerose gewisse, heute noch nicht genau übersichtbare Zusammenhänge zu bestehen. So ist es nicht verwunderlich, wenn alljährlich eine fast unübersichtbare Anzahl von Publikationen erscheint, die sich mit dem Cholesterin befassen. Da diese Arbeiten zudem aus verschiedenen Bezirken (Chemie, Biologie und Medizin) stammen, wird es dem einzelnen fast unmöglich, all das Neue noch zu überblicken. So ist es begrüßenswert, daß eine Monographie entstanden ist, die in übersichtlicher und kritischer Weise die heutigen Erkenntnisse zusammenfaßt und gleichzeitig eine fast vollständige Liste der Originalarbeiten bringt. Das Buch ist eingeleitet durch einen kurzen Abriss über die Chemie des Cholesterins. Nach einer recht ausführlichen Behandlung der Biosynthese folgen Kapitel über Absorption und Transport, und über den Stoffwechsel des Cholesterins. Die nachfolgenden zwei Kapitel: Cholesterin bei Krankheitszuständen und das Blut-Cholesterin vermögen auch den Nichtmediziner zu interessieren. Im Schlußkapitel behandelt der Autor die Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Cholesterins. In einem Anhang finden wir tabellarisch angeordnet Angaben über die physikalischen Eigenschaften und Konstanten des Cholesterins und zahlreicher Derivate. Wertvoll sind ebenfalls die Gehaltswerte verschiedener Gewebe und Körperflüssigkeiten. Das Buch, dessen Hauptgewicht auf die biologische Bedeutung des Cholesterins gelegt ist, vermittelt einen guten Einblick in den Stand der heutigen Erkenntnisse.

E. C. Grob

Chemical Transformations by Microorganisms. Von F.H.STODOLA. IX + 134 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1958. Gebunden \$ 4.25. – In der Reihe der «E. R. Squibb Lectures on Chemistry of Microbial Products» ist das zweite Bändchen mit drei Vorlesungen von F.H.STODOLA erschienen. In der ersten Vorlesung «Chemical Anatomy of Microorganisms, with special Reference to *Mycobacterium tuberculosis*», gibt der Autor eine gute, moderne Übersicht über die insbesondere in *Mycobacterium tuberculosis* aufgefundenen chemischen Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung der Lipide und Polysaccharide. Im Rahmen dieser Vorlesung befaßt sich der Autor auch mit den charakteristischen Verbindungen einzelner Bakterienteile, wie Kapsel, Zellwand, Flagellen, Cytoplasmamembran und Granula. Die zweite Vorlesung «Organic Type Reactions of Microorganisms» bringt eine klare und übersichtliche Darstellung der verschiedenen Reaktionstypen, die von Mikroorganismen durchgeführt werden können. Anhand zahlreicher Beispiele wird die Vielfalt der mikrobiellen Reaktionen und deren Spezifität veranschaulicht. An einer kleinen Auswahl interessanter Beispiele (Pigmente, zyklischer Säuren, Ketoglutarinsäure und Gibberelline) werden in der dritten Vorlesung «Synthetic Powers of Microorganisms» die fast unbegrenzten Synthesefähigkeiten der Mikroorganismen eindrücklich geschildert. Das gutgeschriebene, mit vielen Angaben über Originalarbeiten versehene Buch gibt dem Chemiker einen ausgezeichneten Einblick in die chemischen Fähigkeiten dieser «niederen Lebewesen». Nebst der praktischen Bedeutung z. B. für die präparative organische Chemie dürfte die mikrobielle Chemie auch zum besseren Verständnis der Lebensweise der Mikroorganismen beitragen.

E. C. Grob

Organic Syntheses with Isotopes, Bände I und II. Von A. MURRAY und D.L.WILLIAMS. X + 1146 Seiten bzw. IX + 950 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1959. Gebunden \$ 25.– je

Band. – Die Darstellung organischer Verbindungen, die an bestimmten Stellen isotope Atome tragen, ist im letzten Jahrzehnt zu großer Bedeutung für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen, für biochemische, technologische und andere Probleme geworden. Mehrere Tausende solcher Verbindungen sind (wie der Isotope Index der Scientific Equipment Co. in Indianapolis zeigt) bereits käuflich! Die vorliegende umfassende Darstellung der dafür gebräuchlichen Synthesewege wird deshalb auf großes Interesse stoßen. Der erste Band behandelt (nach einer Einleitung) die mit den beiden Kohlenstoffisotopen ^{13}C und ^{14}C markierten Verbindungen, während der zweite Band diejenigen Körper umfaßt, die Deuterium, Tritium, ^{15}N , ^{18}O , Isotope der Halogene, ^{32}P und ^{35}S enthalten. Die einzelnen Kapitel enthalten in der Art der *Organic Syntheses* Vorschriften für die Herstellung der betreffenden markierten Verbindungen inklusive Bemerkungen, Literaturzitate und Hinweise auf andere Darstellungsmethoden. Die experimentellen Einzelheiten sind infolgedessen so genau beschrieben, daß die betreffende Verbindung im Labor hergestellt werden kann, ohne daß man die Originalliteratur konsultieren muß. Die Verbindungen sind in verwandte Gruppen zusammengefaßt. Das führt an gewissen Orten zu Inkonsistenzen (z. B. ist 2,4,6-Trideutero-anilin unter den *nicht* substituierten Aromaten zu finden, weil es als Zwischenstufe für 1,3,5-Trideuterobenzol dient), was jedoch unwesentlich ist, da ein sehr sorgfältig zusammengestelltes Sachregister vorhanden ist. Insgesamt sind wohl etwa 3000 Synthesen detailliert beschrieben. Besonders bemerkenswert sind die Nomenklaturvorschläge, die in einige knappe Regeln zusammengefaßt werden. Eine allgemeine Einführung der «Murray-Williams-Nomenklatur» wäre zu begrüßen! Angesichts der Fülle des behandelten Stoffes und der sorgfältigen Darstellung und Drucklegung erscheint der Preis angemessen. Dem Buch ist eine weite Verbreitung zu wünschen. Es wird allen Chemikern, die sich mit Isotopen befassen, ein willkommenes, reiches und unentbehrliches Nachschlagewerk sein.

H. Zollinger

Allgemeine und angewandte Kolloidkunde, Band 2. Von E. MANEGOLD. 766 + XVI Seiten. Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg 1958. Gebunden DM 130.–. – Das beachtliche Werk MANEGOLDS ist mit dem Erscheinen des zweiten Bandes abgeschlossen (vgl. *Chimia II* [1957] 259). Der Autor befaßt sich zunächst mit den Kapillarsystemen (die Korpuskular-, die Linear- und die Planarsysteme wurden im ersten Band erörtert), um dann auf die Systemzusammenhänge einzugehen. Dieses letzte Kapitel behandelt im einzelnen die Zustandsänderungen, die Deck-, Binde-, Schmier- und Schutzschichten sowie die Verfahren der Reinigung, der Trennung und der Fraktionierung. Der Verfasser bezeichnet seine Abhandlung nicht als ein Lehrbuch. Sie könnte ein solches tatsächlich auch nicht ersetzen. Die «Kolloidkunde» besitzt vielmehr den Charakter eines Nachschlagewerkes, das dank dem Umfang des darin gesammelten Wissens dem Forscher und dem Techniker einen tiefen Einblick in das Fachgebiet vermittelt und viel Anregung bietet. Anerkennenswert sind sowohl das ausführliche Namen- und Sachregister als auch die sorgfältige Ausstattung. Dagegen vermißt der Leser aufs neue die Hinweise auf die Originalliteratur.

H. Ammann

Sulfur in Proteins. Proceedings of a Symposium held at Falmouth (Massachusetts), May 1958. XI + 469 Seiten. Academic Press, New York 1959. Gebunden \$ 14.–. – Die vorliegende Neuerscheinung enthält 29 wissenschaftliche Beiträge zum Thema «Schwefel in Proteinen», die anlässlich eines Symposiums in Falmouth – im Mai 1958 – zum Vortrag gelangten. Die Frage nach der Bedeutung des Schwefels im Eiweiß, insbesondere in den Gruppierungen –SH und –S–S–, ist in den Mittelpunkt intensiver Diskussionen gerückt. Der Konferenzbericht vermittelt die neuesten Forschungsergebnisse.

H. Ammann

Precipitation from Homogeneous Solutions. Von L. GORDON, M. L. SALUTSKY und H. H. WILLARD. VIII + 187 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden \$ 7.50.–. – Das Buch befaßt sich mit dem Vorgang der Fällung aus homogenen Systemen. Es wendet sich vor allem an den Analytiker, dem es neue Wege zur Beeinflussung des Verteilungszustandes von aus Lösungen ausscheidenden festen Stoffen weist. Die Autoren geben anhand zahlreicher Beispiele neue Fällungsvorschriften und erläutern die Vorteile der neuen Technik gegenüber den konventionellen Methoden. Es werden dem Leser die Möglichkeiten zur Verbesserung der Abtrennbarkeit der festen von der flüssigen Phase vor Augen geführt. Das Buch bringt dem Analytiker, aber auch allen denen reichen Gewinn, die sich mit den Problemen der Niederschlagsbildung und deren Beeinflussung auseinandersetzen haben.

H. Ammann

Vector Space and Its Application in Crystal-Structure Investigation. Von M. J. BUERGER. XIII + 347 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1959. Gebunden \$ 12.00.–. – Das Hauptproblem bei der Kristallstrukturbestimmung ist das Phasenproblem: Von den gestreuten Röntgenwellen können im allgemeinen nur die absoluten Beträge, nicht aber die Phasen bestimmt werden. Es ist nun gelungen, dieser Schwierigkeit bis zu einem gewissen Grade Herr zu werden: 1945 entwickelte BUERGER seine Implikationstheorie und 1947 bis 1949 HARKER-KASPER und KARLE-HAUPTMAN ihre Theorien der Ungleichungen zur Phasenbestimmung. Es kommen darin die geometrische bzw. die algebraische Seite des Problems zum Ausdruck. Der «Vektorraum», für reelle Atome, auch «Patterson-Raum» genannt, ergibt sich aus dem Raum der Kristallstruktur, indem man nur die zwischenatomaren Vektoren betrachtet. Er ist aus den Quadraten der Strukturamplituden, welche direkt beobachtet werden können, in jedem Fall berechenbar. Das Problem besteht jetzt in der Rückführung oder Reduktion dieses Vektorraumes auf den Kristallraum, d. h. im Finden der Kristallstruktur. Im vorliegenden Werke werden die Eigenschaften des Vektorraumes und seine Beziehungen zum Kristallraum *in extenso* und in sehr klarer Art und Weise dargestellt. Im Falle punktförmiger Teilchen ist die Auflösung des Vektorraumes als Summe von Kristallräumen prinzipiell stets möglich; in der Praxis ergeben sich bei großem Untergrund, hervorgerufen durch eine große Anzahl von Atomen pro Fundamentalebene, Schwierigkeiten. – Das Buch kann jedem Kristallstrukturforscher aufs wärmste zum Studium empfohlen werden.

W. Nowacki

The Harvey Lectures, Series LIII, 1957–1958. Delivered under the Auspices of the Harvey Society in New York. XIV + 254 Seiten. Academic Press Inc., New York/London 1959. Gebunden \$ 7.50.–. – Von den «Harvey Lectures», welche im akademischen Jahr 1957/58 gehalten wurden, sind gleich mehrere demselben aktuellen Problem gewidmet: dem Vorgang der Reduplikation der lebenden Materie, wie er sich bei der Vererbung und der Zellteilung in augenfälliger Weise beobachten läßt. Aus Referaten biochemischen Inhalts geht mit Deutlichkeit hervor, welche große Fortschritte auf diesem Gebiet zu verzeichnen sind: Die Referate von H. FRAENKEL-CONRAT über «Structure and Infectivity of Tobacco Mosaic Virus» und von A. KORNBURG über «Enzymatic Synthesis of Deoxyribonucleic Acid» dürften in dieser Hinsicht als ausgezeichnete Übersichten den Leser besonders interessieren, das letztere vor allem der anschaulichen Illustration wegen. Zum gleichen Thema gehört ferner der Vortrag von D. MAZIA über «Cell Division», in welchem auf Grund eigener Versuche an Seeigelleiern sehr aufschlußreiche Ansätze zu einer Biochemie der Zellteilung zu finden sind. Dies ist vor allem dadurch ermöglicht worden, daß dem Autor die Isolierung des «mitotischen Apparates» mit Hilfe der sogenannten Alkohol-Digitonin-Methode gelungen ist. – Von den weiteren Referaten mehr biologischen und medizinischen Inhalts ist vor allem dasjenige von A. COONS zu erwähnen über «Some Reactions of Lymphoid Tissues to Stimulation by Antigens». Darin wird eine vorzügliche Darstellung der Entwicklung unserer Kenntnisse über die Antikörperbildung gegeben, wozu der Autor selbst mit seiner Methode des Nachweises von Antikörpern in Gewebsschnitten einen wesentlichen Beitrag geleistet hat.

H. Aebi

Biochemie der Hormone. Von TH. BERSIN. VIII + 342 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1959. Gebunden DM 27.–. – Mit der Herausgabe dieser kurzgefaßten Monographie über die Biochemie der Hormone hat der Autor ohne Zweifel einen Wunsch vieler Chemiker, Ärzte und Studierender erfüllt, indem er damit auf dem Gebiet der Endokrinologie eine Brücke zwischen Chemie und Medizin geschlagen hat. Die Vertreter beider Seiten dürften dies um so mehr zu schätzen wissen, als dieses Werk dank der klaren und übersichtlichen Gliederung des Stoffes und der knappen, aber prägnanten Darstellung zur Lektüre geradezu einlädt. Wenn der Autor im Vorwort bemerkt, daß «die Wahl der Darstellung, die Geschichtes mit zukunftsreichiger (!) Problematik in ein ausgeglichenes Verhältnis bringen sollte, nicht ganz leicht war», dann ist ihm beizupflichten. Man darf die Feststellung daran anknüpfen, daß ihm dies sehr gut gelungen ist. Speziell hervorgehoben zu werden verdient der erste, allgemeine Teil, der dem zweiten, systematischen Teil vorangestellt ist und in welchem er bezüglich Disposition und Darstellungsweise mit Erfolg eigene Wege gegangen ist. Es dürfte vor allem für den Nichtfachmann sehr aufschlußreich sein, sich über allgemeine Aspekte, wie das Stoffliche, das Präparative, das Biologische (d. h. Hormonbildung und Abbau) und über die praktische Verwendung – so heißen die vier Kapitel des ersten Teiles – im Zusammenhang zu orientieren. So werden z. B. in «Die Hormone als Stoff-

wechseleffektoren» die verschiedenen Angriffspunkte der Hormone diskutiert. Die moderne Auffassung, daß die Effektorenwirkung weniger die Fermente selbst betrifft als Permeabilitätsänderungen an Grenzflächen, kommt darin wohl zum Ausdruck. Daß es sich im Falle des Insulins sicher mehr als um eine «Vermutung» (S. 61) handelt, kommt ja im systematischen Teil deutlich zum Ausdruck. Ob man die Hormone im Organismus «verstoffwechseln» (z. B. S. 40) lassen will, darüber kann man geteilter Meinung sein! Trotz der gedrängten Form umfaßt die im zweiten Teil gegebene systematische Übersicht auch die große Reihe von weniger bekannten und zum Teil noch ungenügend definierten hormonalen Faktoren, wie z. B. die Hämoipoetine, deren Existenz bereits 1907 von CARNOT und LEFLANDRE nachgewiesen worden ist. — Der letzte Teil behandelt Fragen betreffend die allgemeine Bedeutung der Hormone. Er ist dem ersten Teil analog, indem es hier biologische und medizinische Probleme sind, welche darin eine allgemeine Darstellung gefunden haben, wie z. B. das Zusammenwirken der Hormone oder etwa der Einfluß der Hormone auf das Altern. Die beigefügten Literaturzitate, welche begreiflicherweise nur eine kleine und willkürliche Auslese des Schrifttums darstellen, erleichtern dem Außenstehenden die Orientierung. Dem wohl erschwinglichen und ansprechend illustrierten Werk ist eine weite Verbreitung unter Chemikern und Medizinern sehr zu wünschen.

H. Aebi

Les Peroxydes Organiques. Von V. KARNOJIZKI. 142 Seiten, Verlag Hermann, Paris 1958. Broschiert fFr. 1200.—. — Die organischen Peroxyde haben in letzter Zeit vor allem deshalb an Interesse gewonnen, weil ihnen heute bei strahlenchemischen Umsetzungen sowie vor allem beim Zustandekommen von Strahlenschädigungen im Organismus eine bedeutende Rolle zugeschrieben wird. Für den mehr technisch orientierten Chemiker sind die Peroxyde von Bedeutung als Hilfsstoffe zur Darstellung von Polymeren, bei der Trocknung verschiedenster Anstrichmittel u. a. m. Es ist daher vor allem für denjenigen, der mit der Chemie der Peroxyde weniger vertraut ist, von Nutzen, mit der Übersicht von KARNOJIZKI eine Schrift zur Hand zu haben, welche über die Eigenschaften der wichtigsten Vertreter dieser Klasse Aufschluß gibt. Eine systematische Gliederung nach chemischen Gruppen, eine klare Darstellung sowie zahlreiche tabellarische Zusammenstellungen machen die Übersicht leicht. Ein Sachregister wäre allerdings gleichwohl erwünscht gewesen. Die angeführten Literaturzitate betreffen zum überwiegenden Teil präparative Arbeiten. Bei den allgemeinen bibliographischen Hinweisen wird der biologisch und radiochemisch Interessierte vor allem die Erwähnung der von LATARJET herausgegebenen Verhandlungsberichte (Symposium vom 9./10. Januar 1957 in Paris) über «Organic Peroxydes in Radiobiology» vermissen. Im übrigen aber darf diese Schrift als gut brauchbarer Ratgeber für den betrachteten werden, der sich in Kürze über Bau, Eigenschaften und Darstellung organischer Peroxyde informieren will.

H. Aebi

Gewerbliche und industrielle Abwässer. Entstehung, Schädlichkeit, Verwertung, Reinigung und Beseitigung. 2. Auflage. Von F. STERP. XI + 660 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 59,40. — In der zweiten Auflage von F. STERPS Buch über die gewerblichen und industriellen Abwässer wurde dem neuesten Stand der Entwicklung auf diesem Fachgebiet weitgehend Rechnung getragen. Wesentliche Erweiterungen erfuhren z. B. die Kapitel über Phenolabwässer, galvanische Betriebe und radioaktive Abwässer. Ferner wurden viele neue Abbildungen aufgenommen. Das Buch enthält einerseits eine Darstellung der allgemeinen Probleme der Abwasserreinigung (Reinigungsmöglichkeiten, Wiedergewinnung von im Abwasser enthaltenen Stoffen, Wiederverwendung des Abwassers im Kreislauf, Auswirkung der Industrieabwässer auf Kanalisationen, Kläranlagen und Vorfluter). Andererseits wird über die besonderen Fragen berichtet, die bei der Beseitigung der einzelnen gewerblichen und industriellen Abwässer von Bedeutung sind. — Die Industrie, die stets größere Mengen einwandfreien Wassers benötigt, ist heute in erster Linie daran interessiert, daß mit dem Wasser hausälterisch umgegangen wird und daß zweckmäßige Maßnahmen zur Reinhaltung der Vorfluter ergriffen werden. Im vorliegenden Buch findet sich eine gute Übersicht über die gegenwärtig zur Verfügung stehenden Abwasserreinigungsverfahren.

F. Zehender

Aromatic Substitution—Nitration and Halogenation. Von P. B. D. DE LA MARE und J. H. RIDD. VII + 252 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 50 s. — Die moderne theoretisch-organische Chemie basiert bekanntlich im wesentlichen auf dem experimentellen Material, das man bei Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen gesammelt hat. Bereits HOLLEMAN ahnte den Reichtum an grundlegenden Erkenntnissen, die dieses Gebiet der organischen Chemie zu bieten vermag. Doch erst INGOLD entwickelte die großen Zusammenhänge der Reaktionsmechanismen,

des aromatischen Charakters und der Substituentenwirkung. Ob schon INGOLD selbst 1953 in seinem Buch *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* einen eingehenden Überblick über die aromatische elektrophile Substitution gibt, ist das Buch von DE LA MARE und RIDD, die beide aus INGOLDS Schule stammen, hochwillkommen. Im wesentlichen auf die Nitrierung und Halogenierungen beschränkt, werden die präparativen und mechanischen Prinzipien der elektrophilen aromatischen Substitution aus der reichen persönlichen Erfahrung der Autoren heraus in klarer Weise entwickelt. Die vorwiegend kinetisch orientierte Betrachtungsweise der INGOLDSchen Schule ist dabei in beachtenswerter Weise einerseits in präparativer, andererseits in quantenchemischer Richtung erweitert worden. Bei der Erörterung theoretischer Fragen sind spekulative Schlüsse deutlich als solche gekennzeichnet. In den einleitenden Kapiteln werden die allgemeinen Grundlagen der quantitativen Elektronentheorie und die kinetischen Methoden dargestellt. In vier Kapiteln wird die Nitrierung diskutiert (präparative Methoden, Mechanismen, Substitutionseinflüsse, über Nitrosierungsvorstufen führende Nitrierungen). Die drei Kapitel über die Halogenierungen sind analog aufgebaut. Daran schließen sich ein Kapitel über die Einführung von Nitrogruppen und Halogenatomen durch Umlagerungen sowie vier Kapitel über die Substitution in Diphenyl-, bi- und polyzyklischen Aromaten, in nichtbenzoiden und heterozyklischen Verbindungen an. Schließlich werden Substitutionen von anderen Gruppen als Wasserstoffatomen bei Halogenierungen und Nitrierungen besprochen. Den Schluß bilden zwei rein theoretische Kapitel über die Anwendung der MO-Theorie auf die aromatische Substitution und über die Bedeutung von freien Energiebeziehungen. Im Vorwort ist in Aussicht gestellt worden, daß in ergänzenden Bänden weitere aromatische Substitutionen behandelt werden sollen. Da das vorliegende Buch für den Fachmann außergewöhnlich anregend ist, kann man nur hoffen, daß die Fortsetzung bald folgen wird. Man kann sich sogar fragen, ob es nicht zweckmäßiger gewesen wäre, das ganze Gebiet der elektrophilen aromatischen Substitution in einem, wenn auch wesentlich umfangreicheren Band zusammenzufassen und dann die nukleophile und homolytische Substitution gesondert darzustellen.

H. Zollinger

Modern Aspects of Electrochemistry, Band 2. Von J. O'M. BOCKRIS. 416 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 75 s. — Der Band enthält wie der erste dieser Reihe fünf zusammenfassende Artikel über spezielle Gebiete der Elektrochemie, die zurzeit im Vordergrund des Interesses stehen, verfaßt von Autoren, die selber Namhaftes zur Entwicklung beigetragen haben, nämlich: 1. The Present State of the Theory of Electrolytic Solutions, von H. FALKENHAGEN und G. KELBG; 2. Physical Chemistry of Ion Exchange Resins, von J. A. KITSCHENER; 3. Molten Electrolytes, von H. BLOOM und J. O'M. BOCKRIS; 4. The Anodic Behavior of Metals, von T. P. HOAR, und 5. Electrochemistry of Semiconductor-Electrolyte Interface, von M. GREEN. Alle Artikel sind durch das Bestreben ausgezeichnet, den neuesten Stand wiederzugeben, sehr reichlich mit Literaturzitaten dotiert und werden dadurch für den Forscher, der auf den genannten Gebieten tätig ist, zu einer sehr wertvollen Hilfe. Auf den ersten Band wird in der Literatur häufig hingewiesen; er hat also gute Aufnahme und weite Verbreitung gefunden. Der vorliegende zweite Band wird ihm darin nicht nachstehen.

K. Huber

Recent Progress in Hormone Research, Band 15. Proceedings of the Laurentian Hormone Conference 1958. Herausgegeben von G. PINCUS. XVI + 504 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden \$ 12,50. — Im neuesten Band der bekannten Reihe weist Dr. PINCUS im Vorwort darauf hin, daß diese Tagungen nicht jeweils auf ein bestimmtes Thema hin angelegt werden, sondern neue wichtige Entwicklungslinien auf allen Gebieten der Hormonforschung zum Gegenstand haben. Dementsprechend ist ein Drittel des vorliegenden Bandes dem Wuchshormon (KNOBIL und GREEP, RABEN) und den hypophysären Gonadotrophinen (STEELMAN und SEGALOFF, BENOIT und ASSENMACHER) gewidmet, ein Fünftel den «Transportverbindungen» der Steroide mit Proteinen (LIEBERMAN und Mitarbeiter) und mit Glucuron- und Schwefelsäure (SCHNEIDER und LEWBART) sowie dem Umsatz der Nebennierenrindensteroide beim Menschen (PETERSON), ein weiteres Siebtel der Steuerung und Wirkung des Aldosterons (FARRELL; BARTTER und Mitarbeiter), und der Rest befaßt sich mit folgenden Themen: Psychische Einflüsse auf das Hypophysen-Nebennierenrinden-System (MASON), Steroide und Lymphgewebe (BLECHER und WHITE), Parathyroidhormon (FIRSCHEN und Mitarbeiter), Calciummangelerscheinungen bei Geflügel (URIST). Die lebhaften Kommentare und Diskussionsbemerkungen der versammelten Spezialisten sind eine Fundgrube für Anregungen und kritische Gesichtspunkte aller Art. Ausstattung und Druck sind von gewohnter Qualität, obwohl diesmal einige Druckfehler mehr stehen

geblieben sind, als der verwöhnte Leser dieser Reihe erwartet. Die auf endokrinologischem Gebiet arbeitenden Kollegen werden nicht zögern, den neuen Band zu den übrigen zu stellen, die sie selbstverständlich bereits besitzen.

R. Borth

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage. Band 1: *Allgemeine Laboratoriumspraxis*, Teil I. Herausgegeben von E. MÜLLER. XLIV + 1048 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1958. Gebunden DM 198.-. – Ein Vergleich der Größe dieses Buches mit der Seitenzahl, in der die entsprechenden Themen in der dritten Auflage des Houben-Weyl (1925) behandelt wurden (428 Seiten) zeigt, wie die Experimentierkunst der organischen Chemie sich erweitert und verfeinert hat. Ohne die Begriffe: Normalschliff, Kunststoff, Ionenaustauscher, Papierelektrophorese, kontinuierliche Verteilung, Molekulardestillation, Rotationsverdampfer, welche im Sachregister der dritten Auflage nicht vorkommen, können wir uns die organisch-chemische Praxis gar nicht mehr vorstellen. – Im vorliegenden Band werden von 27 Autoren in 29 Kapiteln die wichtigsten Aspekte der Materialkunde und der Methoden zur Stofftrennung behandelt. Die Materialkunde umfaßt Beschreibungen der Eigenschaften von verschiedenen Glas-, Keramik-, Metall- und Kunststoffsorten, welche unter bestimmten Umständen zur Konstruktion von Apparaten, Geräten, Böden, Tischplatten usw. gebraucht werden können. Wir lernen hier über die Beständigkeit der Materialien gegen z. B. Hitze, Druck, Sauerstoff, Säuren, Basen und organischen Chemikalien, über die Kombinationsmöglichkeiten verschiedener Stoffe, über das Verschmelzen von Glas mit Metallen und Keramikmassen, über Verarbeitungsmethoden und anderes mehr. Leicht bedauerlich ist, daß die Ausdehnungskoeffizienten der Glase (S. 12), der Stähle (S. 42) und der Kunststoffe (S. 82) nicht in direkt vergleichbaren Einheiten angegeben sind. Der Leser wird sich auch für unsere Beobachtung interessieren, daß Kugelschliffe aus Polytetrafluoräthylen vorzüglich zu vakuumdichten drehbaren Verbindungen geeignet sind. Von großem Nutzen sind auch die Kapitel über Verbindungen von Apparaturen (Schläuche, Fette), Kitten und Klebstoffe, Methoden zum Aufhängen (Stative) und Aufbewahren von Chemikalien. – Der größere Teil des Buches (820 Seiten) befaßt sich mit den Methoden zur Stofftrennung. Die Kapitel von sehr verschiedenen Längen behandeln die folgenden Operationen: Filtrieren, Waschen, Pressen, Brechen von Emulsionen, Aussalzen, Adsorbieren, Zentrifugieren, Dialyse, Trocknen, Destillieren und Rektifizieren, Eindampfen, Sublimieren und Gefriertrocknen. Besonders interessant erschienen dem Referenten die Kapitel über Verteilen und Extrahieren (Theorie!) von O. JÜBERMANN, über Kristallisieren (Zonenschmelz-Reinigungsmethode!) von A. LÜTTRINGHAUS, über Ionenaustauscher von R. GRIESSBACH und G. NAUMANN und über Elektrophorese (Apparate!) von W. GRASSMANN und K. HANNIG. Auch die Behandlung der Reinigung mittels Einschluß- und Komplexverbindungen (W. SCHLENK jr., F. CRAMER und O. BAYER) sowie der Redoxharze (G. MANECKE) dürfen nicht vergessen werden. Mit Hilfe der detaillierten Diskussionen dieser Methoden kann sich sogar ein Anfänger im Labor zu recht finden. Neben den Beschreibungen und Zeichnungen von vielen einfachen und komplizierten Apparaten, deren kommerzielle Quellen oft angegeben sind, werden häufig experimentelle Beispiele angeführt. Dabei kommt auch die Theorie der Methoden nicht zu kurz. In wenigen Fällen wäre eine eingehendere Beschreibung der mit einfachen Laborgeräten herstellbaren Apparaturen von Interesse gewesen, da der Chemiker die Anwendbarkeit einer neuen Methode für einen bestimmten Zweck zuerst ausprobieren möchte, bevor er sich eine teure Apparatur anschafft. – Wie auch die früher erschienenen Bände der 4. Auflage des Houben-Weyl ist dieser erste Band der Serie mit jeder erdenklichen Sorgfalt geplant, geschrieben und ausgeführt worden. Das Papier, der Satz, die vielen Zeichnungen und Photographien sind von bester Qualität. Die Organisation, die Inhaltsverzeichnisse und das Sachregister sind klar. Die vielen Hinweise zur Fach- und Originalliteratur erleichtern dem Leser ein eingehenderes Studium der Materie, obschon dies nur in den seltensten Fällen nötig sein wird. Die vielen Autoren und die Herausgeber O. BAYER, H. MEERWEIN, K. ZIEGLER und besonders E. MÜLLER verdienen unseren Dank.

A. S. Dreiding

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage. Band 1: *Allgemeine Laboratoriumspraxis*, Teil II. Herausgegeben von E. MÜLLER. XLVIII + 1017 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1959. Gebunden DM 196.-. – Dieser Professor HANS MEERWEIN zum 80. Geburtstag gewidmete Teilband umfaßt vier Abschnitte. – Eingang werden auf 185 Seiten, meist von Fachleuten aus der Industrie, «Methoden zur Stoffzerkleinerung und Stoffverteilung» beschrieben (Zerkleinern, Sieben, Sichten, Kornanalyse; Durchführung von Mischvorgängen; Emulgieren, Emulgatoren; Schaumbekämpfung). – Der

zweite Abschnitt, der mehr als die Hälfte des Buches ausmacht, befaßt sich mit allgemeinen Laboratoriumsmethoden. Sein erstes Kapitel behandelt die Dosierung von Flüssigkeiten, Förder- und Meßvorrichtungen. In einem zweiten, sehr instruktiven Kapitel (61 Abbildungen!) setzt sich H. KIENITZ mit «Darstellung, Reinigung, Trocknung und Aufbewahrung von Gasen» auseinander. Zunächst werden die prinzipiellen Darstellungsmöglichkeiten und zugehörige Apparaturen besprochen. Nach Anführung einfacher Reinigungsmethoden wird dann auf die Tieftemperaturdestillation und (zum Teil mit Arbeitsvorschriften) auf spezielle Fälle und die Trocknung eingegangen. 20 Seiten bringen abschließend alles Wissenswerte über die Aufbewahrung in Gasometern und Druckflaschen. – Die Kapitel «Arbeiten mit strömenden Gasen» und «Arbeiten in verflüssigten Gasen» (NH₃, SO₂, HF) beschränken sich auf eine knappe Schilderung der apparativen Hilfsmittel und auf Hinweise. «Arbeiten unter Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit» (85 Abbildungen!) von H. METZGER und E. MÜLLER ist eine zurzeit wohl einmalige Zusammenstellung der in verschiedenen Arbeitskreisen entwickelten Techniken, welche das besonders für den Unerfahrenen oft mühsame Nachsuchen in der Originalliteratur weitgehend erübrigen dürfte. Über «Explosive Stoffe und ihre Handhabung» orientiert ein vierzehnteiliges Kapitel. Das «Arbeiten mit kleinen Substanzmengen» beschreiben anhand von 55 vorzüglichen Abbildungen H. LIEB und W. SCHÖNIGER. Das von W. BÜCHE verfaßte Kapitel «Arbeiten unter Überdruck» bringt nach einem kurzen Resümee der wichtigsten physikalisch-chemischen Gesetze und Regeln eine sorgfältige Beschreibung der zum Durchführen von Druckreaktionen erforderlichen Apparate, wobei das Schwergewicht bei den diskontinuierlich arbeitenden liegt. Ausführlich wird auch auf Armaturen, Leitungen, Absperr- und Regelorgane, Kompressoren und Flüssigkeitspumpen, Meßgeräte und Regler sowie auf Werkstoffprobleme eingegangen. Viel Wissenswertes bringt R. JAECKEL über «Erzeugung von Vakuum und Arbeiten mit Unterdruck» (verschiedene Pumpentypen, Vakuummessung, Aufbau von Vakuumapparaturen). Das umfassende Kapitel «Heizen und Kühlen, Messen, Registrieren und Regeln von Temperaturen» aus der Feder von H. KIENITZ reicht vom Bunsenbrenner zu den verschiedensten Thermostaten, von der Kältemischung zum Kryostat, vom einfachen Flüssigkeitsthermometer bis zu komplizierten Registriergeräten und zum Programmregler! – Der Abschnitt «Hilfsstoffe der Laboratoriumstechnik» besteht aus zwei Kapiteln über Lösungsmittel und Trockenmittel. Das erste, von H. BUNGE verfaßt, behandelt nach einer Definition der «Reinheit» das Trocknen und dann recht ausführlich alle einschlägigen Lösungsmittel, geordnet nach Typen unter Angabe der Reinigungsmöglichkeiten, von speziellen Arbeitsvorschriften, der physikalischen Daten und der Eignung für spektroskopische Messungen. Abschließend folgen einige Hinweise (anorganische Lösungsmittel, hydrotrope Lösungsmittel) und tabellarische Übersichten. – Den Beschluß des Teilbandes macht der sehr lesenswerte Abschnitt «Verhütung von Unglücksfällen, kanzerogene Substanzen» mit einer Tabelle gefährlicher Stoffe. Man darf wünschen, daß einige der Angaben über kanzerogene Verbindungen Eingang in die Praktikumsbücher finden (Benzidin!). – Allen Kapiteln ist eine Bibliographie beigegeben. Die Literatur ist meist bis 1958 berücksichtigt. – Kein Zweifel, daß auch dieser Teilband in keiner Bibliothek fehlen darf! Der Chemiker, der sich eine Handbibliothek zusammenstellen möchte, wird es bedauern, daß soweit auseinanderliegende Themen wie etwa Stoffzerkleinerung und Mikromethoden in einem Buch abgehandelt werden.

K. Bernauer

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Beiträge zur Physik und Chemie des 20. Jahrhunderts*. Lise Meitner, Otto Hahn, Max von Laue zum 80. Geburtstag. Von O. R. FRISCH, F. A. PANETH, F. LAVES und P. ROSBAUD. XI + 285 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1959. Gebunden DM 29.50.
- Chemical Engineering Plant Design*. 4. Auflage. Von F. C. VILBRANDT und C. E. DRYDEN. IX + 534 Seiten. McGraw-Hill Publishing Company Ltd., London 1959. Gebunden 93 s.
- Analytical Applications of Diamino-Ethane-Tetra-Acetic Acid*. Von T. S. WEST und A. S. SYKES. 106 Seiten. The British Drug Houses Ltd., Poole/England 1959. Broschiert.
- W. C. Röntgen und die Geschichte der Röntgenstrahlen*. 2. Auflage. Von O. GLASSER. X + 381 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Cöttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 58.-.
- Kinetics of High-Temperature Processes*. Report of the Endicott House Conference on Kinetics of High-Temperature Processes, June 1958. Von W. D. KINGERY. XVI + 326 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden \$ 13.50.

Dechema Monographien, Band 32, Nr. 451-476: *Betriebstechnik, Grundlagen*. Herausgegeben von der Dechema. 412 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Broschiert DM 48.80 (Dechema-Mitglieder DM 39.-).

Dechema Monographien, Band 33, Nr. 477-502: *Betriebstechnik, Verfahren und Operationen*. Herausgegeben von der Dechema. 317 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Broschiert DM 37.50.
Physikalische Kernchemie. Von U. SCHNEDWOLF. VIII + 194 Seiten. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1959. Gebunden DM 19.80.

Raum, Zeit und Elektron. Perspektiven der Kybernetik. Von A.V. BLOM. 296 Seiten. Verlag Paul Müller, München 1959. Gebunden DM 13.80.

Mises au Point de Chimie Analytique pure et appliquée et d'Analyse Bromatologique, 7. Serie. Von J.A. GAUTIER. 230 Seiten. Masson & Cie., Paris 1959. Broschiert fFr. 4800.-.

Die Bewertung der Wasserqualität. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Band 6. Von H. LIEBMANN. 191 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1959. Gebunden DM 40.-.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im September 1959, verglichen mit September 1958, sowie kumulativ für Januar bis September 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

| Warengruppen | Sept. 1959 | Sept. 1958 | I. bis III. Quartal (kumulativ) | |
|---|-------------|------------|---------------------------------|---------|
| | 1959 1958 | | | |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 58 351 | 47 838 | 501 421 | 444 086 |
| b) Chemikalien* | 20 244 | 15 237 | 171 157 | 142 446 |
| c) Farbwaren | 33 150 | 24 360 | 267 882 | 200 859 |
| d) Fette, Öle usw.** | 3 944 | 3 244 | 29 117 | 24 941 |
| Total | 115 689 | 90 679 | 969 577 | 812 332 |

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat September 1959, verglichen mit September 1958, sowie kumulativ für Januar bis September 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

| Kategorien | Sept. 1959 | Sept. 1958 | I. bis III. Quartal (kumulativ) | |
|--|-------------|------------|---------------------------------|-----------|
| | 1959 1958 | | | |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Maschinen | 139 632 | 124 472 | 1 193 326 | 1 142 822 |
| Fahrzeuge | 4 625 | 6 020 | 45 567 | 63 876 |
| b) Uhren | 108 377 | 102 350 | 748 832 | 783 024 |
| Instrumente und Apparate | 47 910 | 45 338 | 390 532 | 386 962 |
| c) Chemische Erzeugnisse | 115 689 | 90 679 | 969 577 | 812 332 |
| d) Textilien | 91 899 | 80 973 | 717 185 | 685 105 |
| e) Erzeugnisse diverser Industrien | 142 742 | 123 562 | 1 073 440 | 938 428 |
| Total | 650 874 | 573 394 | 5 138 459 | 4 812 549 |

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat September 1959, verglichen mit September 1958, sowie kumulativ für Januar bis September 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

| Warengruppen | Sept. 1959 | Sept. 1958 | I. bis III. Quartal (kumulativ) | |
|---|-------------|------------|---------------------------------|---------|
| | 1959 1958 | | | |
| Importwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 12 251 | 10 971 | 107 751 | 95 228 |
| b) Chemikalien* | 40 507 | 32 469 | 322 041 | 268 416 |
| c) Farbwaren | 6 272 | 4 269 | 50 005 | 37 417 |
| d) Fette, Öle usw.** | 8 192 | 8 035 | 62 204 | 59 192 |
| Total | 67 222 | 55 744 | 542 001 | 460 253 |

* ohne Zollpositionen 1065b und 1084a/b

** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128a

Frankreich: Im *Journal Officiel de la République française* vom 26. September 1959 wurde eine Liste von Waren – darunter auch chemischer Produkte – veröffentlicht, deren Einfuhr teils vom 26. September 1959, teils vom 1. Januar 1960 an liberalisiert ist (vgl. SHAB Nr. 235 vom 9. Oktober 1959).

Italien: Im Zuge des stufenweisen Abbaus der Pharmapreise hat der italienische Regierungsausschuß für die Preisbildung die Ermäßigung der Verkaufspreise von mehr als 70 Spezialpräparaten auf Penicillin-Basis beschlossen. Die Verbilligung dieser Waren beträgt durchschnittlich 40 %.

Syrien: Dem Vernehmen nach soll eine Spezialkommission des Gesundheitsministeriums der Vereinigten Arabischen Republik beauftragt worden sein, zu prüfen, ob die Preise für Medikamente in Syrien herabgesetzt werden können. Man spricht von Preisermäßigungen von 15 bis 30 %.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

Dr. Ing. Alexander Winterberg, Haifa:

335855 (56). Emballage et conservation d'aliments et autres denrées périssables, de produits pharmaceutiques, cosmétiques, etc. A l'aide d'une émulsion aqueuse contenant une résine synthétique et une substance à action stabilisatrice et émulgatrice, on revêt étroite-

ment le produit d'une couche continue élastique et imperméable aux gaz.

Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich:

335856 (P 54). Mélange durcissable contenant une résine éthyloxyline et, comme durcisseur, une résine phénolique modifiée par un métal, telle qu'elle peut être obtenue par condensation d'un phénolate d'un métal au moins trivalent avec une aldéhyde.

338303 (P 55). Utilisation de fer-pentacarbonyle comme accélérateur de durcissement de mélanges résineux, destinés à être coulés et catalysés au peroxyde de benzoyle, contenant des polyesters non saturés et des composés monomères polymérisables.

Henkel & Cie., Düsseldorf-Holthausen:

335857 (54). Préparation de résines synthétiques, particulièrement intéressantes comme adhésifs. On polymérise en polyéthers des composés dont la molécule renferme au moins un anneau oxacyclobutane mais aucun groupe ester carboxylique, en présence de fluorure de bore ou de chlorure d'aluminium, de fer, de zinc ou d'étain.

Reichhold Chemie AG, Hambourg:

336191 (P 54). Fabrication de plaques décoratives. On dépose sur une surface lisse une couche d'un mélange contenant un polyester et un composé liquide non saturé, polymérise superficiellement, recouvre la couche avec une plaque-support portant elle-même une couche d'un mélange analogue au premier, provoque la liaison des deux couches à l'aide d'une polymérisation et en employant une pression et une température peu élevées, et sépare le produit de ladite surface lisse.

339378 (P 54). Préparation d'éthers glycidiques auto-durcissables et présentant des groupes carboxyle libres. On étherifie d'abord partiellement des phénols polyvalents au moyen d'acides gras α -halogénés, étherifie ensuite le produit de réaction avec une épi-dihalogénhydrine et transforme finalement les groupes carboxylates en groupes carboxyle libres.

Rohm & Haas Company, Philadelphia:

336366 (P 54). Acylation d'esters époxydés. On fait réagir un ester obtenu par époxydation d'un ester oléfiniquement non saturé et contenant des groupes hydroxyle et époxy, avec un agent acylant contenant de deux à quatre atomes de carbone. Plastification des résines d'halogénures polyvinyliques.

337658 (P 54). Fabrication d'objets façonnés (fibres, filaments, pellicules...). On fait passer une dispersion aqueuse d'une matière polymère vinylique ou vinylidénique, ayant un poids moléculaire de 50 000 à 2 000 000 et une température de transition du second ordre comprise entre 24 et 100°C, cette matière étant émulsionnée sous forme de particules de dimension inférieure à deux microns, à travers un orifice directement dans un bain coagulant, on lave le produit façonné, on le chauffe entre 60 et 400°C au-dessus de ladite température de transition, et on l'étire à raison de 50 à 2000%. Produits orientés sans être cristallins.

British Artificial Resin Company, Londres:

336596 (P 53). Préparation d'articles tels que rubans, feuilles, etc., à l'aide d'un mélange comprenant un matériau cellulosique, un aminoplaste et du citrate d'ammonium comme durcisseur, préparation dans laquelle le mélange, mis en forme, subit un préchauffage. La température, pendant le préchauffage, est maintenue assez basse pour que le citrate n'exerce pratiquement encore aucun effet durcissant.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen:

336597 (P 54). Mélange durcissable, contenant des composés possédant en moyenne plus d'un groupe époxy par molécule, des composés oléfiniques polymérisables exempts de groupes époxy et des acides carboxyliques ou leurs anhydrides.

L'Aluminium Français, Paris:

336981 (P 54). Produit pour la formation de corps composites. Il contient au moins une matière plastique adhérent au métal (ou ses matières premières) et un métal dans un degré de division tel qu'au moins la moitié du métal soit sous forme de fragments dont la plus petite dimension dépasse 0,07 mm. Masses à propriétés mécaniques se rapprochant de celles des métaux.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

336982 (55). Préparation d'objets colorés en polymères vinyliques, notamment en polymères acryliques. On incorpore des colorants aziniques au polymère, avant sa mise en forme.

337659 (55). Préparation de masses durcissant superficiellement et intérieurement déjà à la température ambiante. On mélange avec un siccatif métallique et avec un peroxyde, le produit de réaction d'un éther méthylolaminotriazinylé, possédant au moins deux groupes amino et au moins deux groupes allyle, avec un composé α,β -non saturé.

338024 (54). Durcissement de résines éthoxylinées à l'aide de polyamines aliphatiques. On utilise des polyamines N-alcylées acycliques, saturées, qui possèdent au moins deux atomes d'azote aminique tertiaires et au plus encore un atome d'azote aminique dans une position déterminée.

338301 (P 52). Masse résineuse thermodurcissable, utilisable notamment pour la fabrication de stratifiés. Elle contient (A) une résine alkyde et (B) un produit de condensation de 1 à 4 moles de formaldéhyde avec 1 mole d'une amino-1,3,5-triazine, produit formant une solution à 50% stable dans l'éthanol et présentant un indice de plasticité de 1,5 mm, la proportion de (B) étant au moins égale mais pas supérieure à 9 fois la proportion de (A).

Nordens Gummivaerk Juul Johansen, Odense:

337334 (P 54,55). Fabrication de produits en caoutchouc. Une plaque de caoutchouc, obtenue à la calandre à partir d'un mélange contenant une substance engendrant des pores, est chauffée sur un support avec formation d'un vulcanisat poreux. Le support présente des orifices dans lesquels pénètre le caoutchouc en formant des prolongements, ces orifices représentant plus de la moitié de la surface qui vient effectivement en contact avec le caoutchouc. Sous-tapis, rembourrage de meubles, etc.

Food Machinery & Chemical Corporation, San José:

337498 (P 54). Epoxydation d'acides gras supérieurs non saturés. On fait agir sur ces acides, en mélange avec un solvant organique inerte, de l'acide acétique et de l'acide sulfurique, du peroxyde d'hydrogène aqueux à une température de 40 à 80°C.

337660 (P 54). Préparation de combinaisons renfermant des groupes époxy. On époxyde une dioléfine polymérisée présentant un poids moléculaire moyen de 250 à 250 000 et une pluralité de doubles liaisons. Réactivité variée.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

337656 (P 52). Préparation de masses plastiques, dans laquelle des polyisocyanates et des composés polyoxy sont amenés à réagir en solution avec formation de polyuréthanes. On utilise comme solvant des composés vinyliques polymérisables, qui sont également polymérisés. On évite les inconvénients dus à l'élimination d'un solvant.

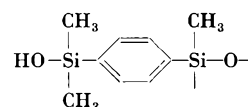
339375 (P 54). Fabrication d'objets à parois minces (feuilles, tubes, etc.) en dérivés cellulosiques. Les dérivés cellulosiques, contenant des plastifiants solubles dans l'eau, sont soumis à une mise en forme thermoplastique, et le plastifiant est finalement extrait des objets à l'aide d'eau.

Imperial Chemical Industries, Londres:

338025 (P 54, 55). Préparation de résines époxydes, par réaction d'une mole d'un phénol divalent avec une à deux moles d'une halogénhydrine en présence d'alcali et lavage du produit. Celui-ci est pulvérisé avant d'être lavé.

Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh:

338302 (P 52). Préparation d'organopolysiloxanes durcis. Un organopolysiloxane liquide, renfermant l'unité



est soumis à un traitement thermique en présence d'un alcali. Isolation de conducteurs électriques.

The Chemstrand Corporation, Decatur:

338305 (P 53). Préparation de copolyesters linéaires à partir d'un mélange contenant au moins deux acides dicarboxyliques et un carbonate d'alcoylène avec 2 à 8 atomes de carbone dans le groupe alcoylène, dans la proportion d'une mole d'acide pour 0,025 à 6 moles de carbonate. Fibres, films, articles formés, etc.

Herbert Kurth, Oberursel/Taunus:

338306 (54). Préparation d'un précondensat liquide, soluble dans l'eau. Dans une solution de formaldéhyde, contenant de l'hexaméthylènetétramine et rendue alcaline, on introduit goutte à goutte et sous agitation de l'acétaldéhyde, on refroidit pour ne pas dépasser 50°C, acidifie et condense à 100°C. Produit intermédiaire.

Jacques Wolf & Co., Passaic:

338603 (53). Mélange résineux soluble dans l'eau. Il contient un produit de condensation de dicyandiamide et de formaldéhyde, et un sel soluble, sans groupes acides libres, d'un composé organique renfermant au moins un groupe $-\text{SO}_3\text{H}$. Donne des solutions aqueuses diluées sans précipitation. Imprégnation.

N. V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie, Hengelo:

337185 (P 53). Procédé pour diminuer la tendance du chlorure de sodium à s'agglomérer. On ajoute au chlorure de sodium un cyanure de fer complexe, soluble, en proportion inférieure à 0,05 % en poids.

Imperial Chemical Industries, Londres:

337186 (P 54, 55). Concentration continue de solutions d'hydroxydes de métaux alcalins, par évaporation. Pour éviter ou réduire la corrosion du métal de l'appareillage, on ajoute aux solutions de l'amidon ou de la dextrine, soit lorsque la concentration atteint 45 à 50 %, soit lorsque la température monte à 150 °C.

Otto Madersbacher, Zurich:

337490 (55). Préparation d'une solution aqueuse de bioxyde de chlore à partir de chlorate de sodium et d'acide chlorhydrique. Une solution aqueuse de chlorate et de l'acide chlorhydrique dilué sont introduits dans un récipient de réaction à l'aide de buses de pulvérisation, dans une atmosphère constituée principalement d'oxygène et d'azote.

Stamcarbon N. V., Heerlen:

337493 (P 54). Fabrication de carbure de calcium à partir d'un combustible solide riche en carbone et d'une matière comprenant de l'oxyde de calcium. Cette matière est introduite dans l'enceinte de réaction de façon que, ni elle ni le carbure qui en est issu, ne viennent en contact avec le courant de gaz chauds provenant de la combustion du combustible par le vent contenant de l'oxygène insufflé dans le four.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main:

338428 (P 54). Préparation de borohydrures alcalins ou alcalino-terreux, à partir d'hydrures alcalins ou alcalino-terreux et de trihalogénure de bore. Le processus s'effectue en deux étapes dans des enceintes séparées. Dans la première il se forme du diborane, que l'on isole et que l'on fait réagir dans la seconde avec de l'hydrure alcalin ou alcalino-terreux.

Lonza Elektrizitätswerke, Bâle:

338429 (55). Préparation d'acide cyanhydrique à partir de méthane et d'ammoniac. On opère dans une installation comprenant au moins deux tubes concentriques, parcourus successivement, de l'intérieur vers l'extérieur et à contre-courant, par un mélange gazeux, le gaz frais contenant le méthane et l'ammoniac entrant par le tube interne et le mélange contenant l'acide cyanhydrique sortant par le tube externe.

Vereinigte Aluminium-Werke, Bonn:

338430 (55). Préparation d'alumine pure, par traitement de bauxite avec une lessive de soude, précipitation d'hydrate d'alumine de la solution d'aluminate obtenue et déshydratation de cet hydrate, les impuretés présentes dans la solution d'aluminate étant séparées à l'aide d'une matière finement divisée à action de surface. Une petite partie de l'hydrate d'alumine précipitable de la solution d'aluminate, est précipitée en même temps que les impuretés avant la précipitation principale.

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Milan:

338431 (P 54). Préparation de chromates alcalins par fusion oxydante de mélanges de minerais de chrome et de carbonates alcalins. Lesdits mélanges sont préalablement granulés.

Columbia-Southern Chemical Corporation, Pittsburgh:

338812 (P 52). Préparation de silice finement divisée, par addition d'acide à une solution aqueuse d'un silicate alcalin contenant 10 à 150 g/litre de SiO₂. On règle le taux d'addition de l'acide, la température et la concentration du silicate de façon à précipiter de la silice ayant une étendue de surface de 25 à 200 m² par gramme. Charge renforçante pour caoutchoucs.

Laporte Titanium Limited, Luton:

338813 (P 54). Purification de vapeurs de tétrahalogénure de titane ou de zirconium contenant, comme impuretés, des composés du vanadium. Lesdites vapeurs s'écoulent à travers au moins une couche turbulente de particules, desquelles au moins la surface est composée d'un métal présentant la propriété, dans les conditions opératoires, de transformer les composés volatils du vanadium en composés non volatils.

339612 (P 54). Préparation de dioxyde de titane par oxydation de tétrachlorure, tétrabromure ou tétraiodure de titane en phase vapeur. La réaction entre le tétrahalogénure et un gaz constitué au moins partiellement d'oxygène a lieu entre 750 et 1250 °C, au sein d'une couche mouvante de particules solides; le gaz entraîne avec lui hors de ladite couche au moins une partie du dioxyde de titane formé.

Société Monsavon-l'Oréal, Paris:

339611 (P 55). Procédé pour faciliter la conservation et la manipulation des borohydrures alcalins. On enrobe ces borohydrures, pulvérisés, dans un agent chimiquement inerte vis-à-vis de ceux-ci et autoémulsionnable dans un solvant.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

339613 (55). Séparation du niobium et du tantale dans un mélange contenant du chlorure de niobium et du chlorure de tantale. Le mélange est dissous dans un alcool ou une cétone anhydres, additionné de 8-oxyquinoléine et le quinoléinate de niobium précipité est séparé de la solution.

Farbstoffe

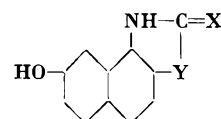
A. Azofarbstoffe

1. Metallisierte bzw. metallisierbare Azofarbstoffe

a) Monoazofarbstoffe

J. R. Geigy AG, Basel:

336525 (55). Kupplung von Diazoniumverbindungen der Benzolreihe, die in *o*-Stellung zur Diazogruppe einen die Metallkomplexbildung ermöglichenden Substituenten und im übrigen keine Carboxylgruppe wie auch keine Sulfonsäuregruppe enthalten, mit 7'-Oxy-naphtazolonen der Formel



(X = O oder S; Y = O oder NH) und Metallisierung mit schwermetallabgebenden Mitteln; auf Polypeptidfasern graue, blaugraue bis blaue Töne.

336919 (55). Kupplung eines im Kern gegebenenfalls weiter substituierten, diazotierten *o*-Oxyaminobenzaldehyds mit einer in Nachbarstellung zu einer metallisierbaren Gruppe kuppelnden Azokomponente und Behandlung mit schwermetallabgebenden Mitteln. Auf Polypeptidfasern gelbe, orange, rote, braune und graue Töne.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

336918 (P 54). Kupplung von diazotierten *o*-Aminophenolen der Benzolreihe, die von Sulfonsäure- und Carbonsäuregruppen frei sind, mit 2-[Pyrrolidinyl-(1')] -4-alkylphenolen. Nachchromiert auf Wolle braunrote bis braune Töne.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

337285 (P 54, 55). Aus diazotierten *o*-Aminophenol-phosphorsäureestern und Kupplungskomponenten, die mindestens eine Kupplungsstelle in Nachbarstellung zu einer metallisierbaren Gruppe enthalten. Besser löslich und beständiger als die entsprechenden Schwefelsäureester (vgl. Patent 329376, *Chimia* 12 [1958] 340).

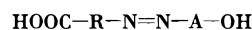
Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

337593 (P 54). Behandlung von kernsulfonsäuregruppenfreien *o,o'*-Dioxy- oder *o*-Oxy-*o'*-carboxy-monoazofarbstoffen, welche ein- oder zweimal die Gruppe -SO₂-CH₂CH₂-OSO₃H enthalten, mit chromabgebenden Mitteln und dann mit alkalischen Mitteln, zwecks Überführung der genannten Gruppe in die Vinylsulfongruppe. Auf Wolle und Polyamidfasern echte Reaktivfärbungen.

Ciba AG, Basel:

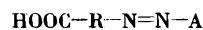
337594 (55). Metallisierung von sulfonsäuregruppenfreien und im übrigen carboxylgruppenfreien Monoazofarbstoffen aus *o*-Carboxy-, *o*-Oxy- oder *o*-Alkoxy-diazoverbindungen der Benzolreihe und 1-Oxy-5- (oder -6)-chlor-naphtalin-3-sulfonen oder -sulfonamiden mit chrom- oder kobaltabgebenden Mitteln. Auf Wolle echte blaue Töne.

339997 (55). Metallisierung von Monoazofarbstoffen der Formel



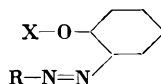
(R = Rest der Benzolreihe mit COOH-Gruppe in Nachbarstellung zur Azogruppe, A-OH = Rest einer in Nachbarstellung zur OH-Gruppe kuppelnden Azokomponente, welche die OH-Gruppe in einer aliphatischen Kette oder in einem sechsgliedrigen Ring enthält) allein oder im Gemisch mit andern metallisierbaren Monoazofarbstoffen, mit eisen-, nickel- oder kobaltabgebenden Mitteln. Auf Wolle lichtechte Töne, verschiedene Nuancen.

339998 (55). *Idem*, ausgehend von Farbstoffen der Formel



(R = wie oben, A = in Nachbarstellung zur Aminogruppe an die Azogruppe gebundener Aminonaphtalinrest, deren Aminogruppe mindestens 1 Wasserstoffatom enthält).

340285 (56). Chromierung von Monoazofarbstoffen der Formel



(X = H oder bei der Metallisierung sich abspaltender Rest, R = Rest einer von Carbonsäure- und Sulfonsäuregruppen freien, in Nachbarstellung zu einer Oxygruppe gebundenen Azokomponente); für Wolle, verschiedene Nuancen.

Sandoz AG, Basel:

339304 (55). Aus einer diazotierten 2-Amino-1-oxy-nitrobenzolsulfonsäure und einem 2-Benzoylamino-1-oxy-4-alkyl-benzol, das im Benzoylaminorest eine oder mehrere kerngebundene Alkylgruppen mit insgesamt mindestens 3 Kohlenstoffatomen enthält. Durch Chromieren echte Braun- bis Khakitöne.

339684 (55). Kupplung eines diazotierten 2-Amino-1-hydroxybenzol-alkylsulfons bzw. -sulfonamids, das am Amidstickstoff substituiert sein kann, mit einem 1-Hydroxy-4-alkoxy-naphtalin mit gegebenenfalls substituiertem Alkylrest und Metallisierung zum sogenannten 1:2-Komplex. Auf Wolle blaue bis grüne, auch graue Töne.

340284 (55). Aus diazotierten 2-Amino-1-oxy-benzol-4- (oder -5)-sulfonsäureaniliden, die im Anilinrest durch eine Sulfogruppe und eventuell durch 1 bis 2 weitere Reste, nämlich 1 bis 2 Halogenatome, 1 bis 2 niedermolekulare Alkylreste und/oder einen niedermolekularen Alkoxyrest und im erstgenannten Benzolrest eventuell durch Halogen, Nitro oder einen niedermolekularen Alkylrest substituiert sind, und 1-Acylamino-7-oxy-naphtalinen; auf Wolle nachchromiert graue bis blaugraue, echte Töne.

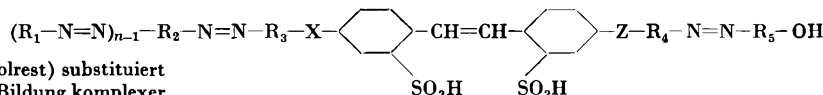
Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein:

339999 (P 55). Chromhaltige *o,o'*-Dioxy-azofarbstoffe, durch Behandlung von *o*-Alkoxy-*o'*-oxy-azofarbstoffen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart organischer Lösungsmittel mit Verbindungen des sechswertigen Chroms.

b) Dis- und Polyazofarbstoffe

Ciba AG, Basel:

336526 (55). Aus Diazoverbindungen von 1-Oxy-2-arylaazo-naphtalin-3,5-disulfonsäuren, die in 6-Stellung mit einem Rest $-X-R-NH_2$ ($R_1-N=N$)_{n-1}-R₂-N=N-R₃-X (X = stickstoffhaltiges Brückenglied, R = Benzolrest) substituiert sind, und Azokomponenten, die für sich allein zur Bildung komplexer Metallverbindungen befähigt sind. Insbesondere für Cellulosefasern; rote bis blauviolette Töne.

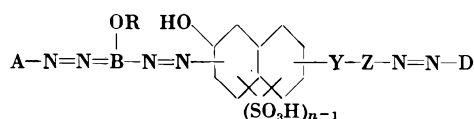


336920 (55). Kupplung von Dioxyarylylverbindungen, die 2 kuppelungsfähige, je in Nachbarstellung zu einer Oxygruppe befindliche Kohlenstoffatome aufweisen, einerseits mit einer durch einseitige Kupplung eines tetrazotierten 4,4'-Diamino-1,1'-diphenyls mit einer Gelbkomponente erhältlichen Diazo-azoverbindung und andererseits mit einer Diazoverbindung eines *o*-Oxy-aminobenzols, in welchem ein Ringkohlenstoffatom an einen fünfgliedrigen Heteroring gebunden ist, der mindestens zwei Heteroatome, darunter ein ausschließlich ringförmig gebundenes Stickstoffatom, enthält. Insbesondere für Cellulosefasern; echte Brauntöne.

339305 (55). Kupplung von diazotierten 1-Oxy-2-arylaazo-6-amino-benzoylaminonaphtalin-3-sulfonsäuren, deren Arylazorest in *o*-Stellung zur Azogruppe einen Rest $-O-X-OSO_3H$ (X = niedermolekulare Alkylengruppe) trägt mit 8-Oxy-chinolin. Insbesondere für Cellulosefasern; lebhafte, echte blaurote Töne.

J.R. Geigy AG, Basel:

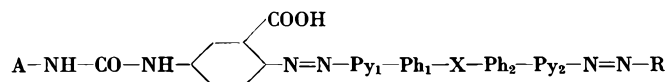
336528 (55). Kupferbare, Cellulosefasern oliv bis grün färbende Farbstoffe der Formel



A = Rest einer beliebigen Anfangskomponente, B = Rest einer Mittelkomponente, welche die Azobindungen in *p*-Stellung und OR in *o*-Stellung zur zweiten Azogruppe enthält, R = niedere Alkyl-

gruppe oder Carboxyalkylgruppe, *n* = 1, 2 oder 3, Y = direkte Bindung, $-NH-CO-Ph-$ oder $-NH-CO-NH-Ph-$, wobei Ph = *m*- oder *p*-Phenylen, Z = Acylacetylamino- oder 5-Pyrazolonrest, D = Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphtalinreihe, der in *o*-Stellung zur Azobindung eine metallisierbare Gruppe enthält.

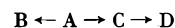
340287 (55). Kupferbare, Cellulosefasern gelb bis gelbbraun färbende Disazofarbstoffe der Formel



A = Benzol- oder Naphtalinrest mit mindestens einer sauren Gruppe, Ph₁ und Ph₂ = *p*-Phenylenreste, Py₁ und Py₂ = 5-Pyrazolonreste, X = direkte Bindung oder kohlenstoffhaltiges Brückenglied, R = Benzol- oder Naphtalinrest, der in *o*-Stellung zur Azobindung eine metallisierbare Gruppe trägt.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

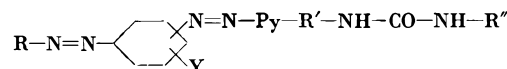
339685 (P 54). Kupferung von Trisazofarbstoffen der Formel



(A = Rest einer Tetrazokomponente, B = Rest einer *o*-Oxy-aryl-carbonsäure, C = Rest eines in *p*-Stellung kuppelnden, gegebenenfalls sulfierten Naphtylamins mit *o*-ständiger Alkoxygruppe, D = Rest einer 1-Amino-8-oxy-naphtalinsulfonsäure) und teilweise Entkupferung durch Behandlung mit komplexbildenden aliphatischen Aminen oder Aminocarbonsäuren. Auf Baumwolle grüne bis olive Töne.

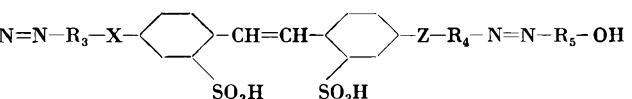
Sandoz AG, Basel:

340001 (55). Wasserlösliche Polyazofarbstoffe der Formel



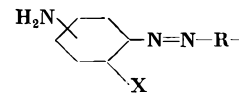
R = Rest der Benzol- oder Naphtalinreihe, Py = Rest eines 5-Pyrazolons, Y = zur zweiten Azogruppe *o*-ständige OH-, CH₃O- oder COOH-Gruppe, R' = einen oder zwei direkt oder über ein Brückenglied gebundene Benzolreste, R'' = gleicher Rest wie links der Harnstoffgruppe oder Rest einer anderen metallisierbaren Aminodisazoverbindung bzw. einer metallisierbaren Aminomonoazoverbindung. Auf Cellulosefasern gelbe, orange bis braune Töne.

340002 (55). Polyazofarbstoffe der Formel



R₁, R₂ und R₃ = Reste der Benzol- oder Naphtalinreihe, R₄ = *idem*, aber mit einem in *o*-Stellung zur letzten Azogruppe gebundenen, metallisierbaren Rest und beiden Azogruppen in 1,3- oder 1,4-Stellung, R₅-OH = Rest einer Azokomponente mit der OH-Gruppe in Nachbarstellung zur Azogruppe, X und Z = Azo- oder Azoxy-Gruppen, *n* = 1 oder 2. Für pflanzliche Fasern und Leder; verschiedene Nuancen.

340300 (56). 1 Mol eines Trihalogenotriazinins wird einerseits mit 1 Mol eines 4-Acylamino-stilben-2,2'-disulfonsäurederivates, der in 4'-Stellung einen Rest



(X = OH, CH₃O, COOH oder COOCH₃, R = an der Methylengruppe des Acetylrestes mit der Azogruppe und über eine Iminogruppe mit dem Stilbenrest verknüpfter Acylacetylrest oder in 1-Stellung mit dem Stilbenrest und in 4-Stellung mit der Azogruppe verknüpfter 5-Pyrazolonrest) und andererseits mit 1 Mol des gleichen oder eines anderen Stilbenderivates der genannten Art oder aber einer anderen Aminoazoverbindung umgesetzt. Auf Cellulosefasern gelbe bis rotbraune Töne.

2. Andere Mono- oder Polyazofarbstoffe

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

336521 (P 54). Kupplung von aromatischen Diazoverbindungen mit Oxyalkylamiden der 2,3-Oxynaphtoesäure; Pigmentfarbstoffe, Farblacke, zum Teil metallisierbar.

Eastman Kodak Co., Rochester:

337592 (P 54). Aus diazotiertem 2-Amino-3-nitro-5-acyl-thiophen und in *p*-Stellung zum Stickstoff kuppelnden Anilin-, Tetrahydrochinolin- oder Benzomorpholinderivaten. Auf Celluloseesterfasern echte Blautöne.

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

338259 (P 54). Kupplung einer im Kern durch Methyl- und/oder Alkoxygruppen substituierten Diazosulfonsäure der Benzolreihe mit einer 1-Amino-2-(diazosarylazo)-8-oxy-naphtalin-mono- oder -disulfonsäure zu einem Diazo-disazofarbstoff, der dann mit einem 1-Amino-3-oxy-benzol gekuppelt wird. Schwarze Lederfarbstoffe.

Sandoz AG, Basel:

338538 (55). Von wasserlöslichmachenden Gruppen freie Farbstoffe durch Kupplung von diazotierten Aminen der Benzol-, Naphtalin- oder heterozyklischen Reihe mit N,N-Dialkylanilinen, deren Alkylreste zusammen mindestens einen negativen Substituenten und mindestens eine Hydroxylgruppe besitzen, und Acylierung der Hydroxylgruppe (vor oder nach der Kupplung) mit Säuren, die 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthalten. Auf Celluloseester- und vollsynthetische Fasern orange, rote und violette Töne.

Ciba AG, Basel:

339683 (55). Aus in Nachbarstellung zu einer Amino- oder Oxygruppe kuppelnden Azokomponenten und Diazoverbindungen, die eine über eine Stickstoffbrücke gebundenen 1,3,5-Triazinrest aufweisen, der ein austauschbares Halogenatom und einen direkt am dritten Kohlenstoffatom des Triazinrestes gebundenen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest enthält. Für Wolle, Seide, Leder, Polyamide und Polyurethane; walk- und waschecht.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Küpenfarbstoffe

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

336531 (P 54). Acylierung von 1-Amino-4-chlor-anthrachinon mit 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure und gegebenenfalls Reduktion der Nitrogruppe; rote, gut egalisierende Töne.

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

336921 (P 54). Acylierung von 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon mit Fluoren-2-carbonsäure; lebhaft, goldgelbe Töne.

Ciba AG, Basel:

340301 (56). Acylierung von 1 Mol eines 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinons und 1 Mol 1-Amino-anthrachinon mit 1 Mol 4,4'-Azodiphenyl-4'',4'''-dicarbonsäure; gelbe, sehr echte Töne.

340302 (55). Carbazolierung des 1,1'-4',1''-4'',1'''-Tetranthrimids mit Aluminiumchlorid unter besonderen Bedingungen; graue bis olivstichig graue Töne.

2. Dispersionsfarbstoffe

Ciba AG, Basel:

338260 (54). 5-Oxy-1,9-isothiazolantron durch Behandlung von 1-Halogen- oder 1-Sulfo-5-oxy-anthrachinon mit Alkalipolysulfid und Ammoniak bei erhöhter Temperatur. Auf hydrophobe Fasern leuchtende, reine und kräftige Gelbtöne.

General Aniline and Film Corporation, New York:

338539 (P 52). Umsetzung von α -Anilino-anthrachinonen, die im Anilinkern mit einem Halogensulfonsäurerest substituiert sind, mit Aminen; auf synthetische Fasern rote bis blaugüne Töne, zum Teil auch Küpenfarbstoffe.

Sandoz AG, Basel:

339306 (55). Umsetzung von 1 Mol eines Alkalimetallsalzes der 1-Amino-4-hydroxyanthrachinon-2-sulfonsäure in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxyds mit 1 Mol eines Di- oder Triäthylenglykolmonoalkyläthers. Auf synthetische Fasern leuchtende Rottöne.

C. Andere Farbstoffe

1. Phtalocyaninfarbstoffe

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

336533 (P 53, 54). Basische, in verdünnten Säuren gut lösliche Phtalocyaninfarbstoffe durch Umsetzung von Phtalocyanin-sulfochloriden mit aliphatischen Diaminen, die eine primäre oder sekundäre und eine tertiäre Aminogruppe enthalten.

336534 (P 54). Blau- bis rotviolette Tetrazaporphin-Farbstoffe durch Wärmebehandlung von mit Kohlenwasserstoffresten substituierten 2-Amino-5-imino-pyrroleninen in Gegenwart von schwach reduzierenden organischen Lösungsmitteln sowie von Schwermetallen oder deren Verbindungen.

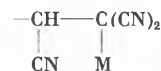
E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington:

338917 (P 53). Blaue Monochlor-kupferphtalocyanin-Pigmente, durch Erhitzen von Phtalonitril mit mikropulverisiertem, wasserfreiem Cuprichlorid in Gegenwart einer inerten organischen Flüssigkeit auf 190 bis 215°C unter kräftigem Rühren.

2. Weitere Farbstoffe

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington:

336372 (P 53). C-Tricyan-vinylverbindungen durch Oxydation von Verbindungen, die an ein Kohlenstoffatom eines organischen Restes die Gruppierung



(M = Wasserstoff oder Metall) enthalten; substantiv aufziehend.

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

336532 (P 54). Gelbbraun bis schwarzbraun färbende Schwefelfarbstoffe, durch Behandlung von Polynitrodekacyclenen in Gegenwart von Chlorsulfonsäure mit Schwefel und Halogen oder mit Chlorschwefel.

Ciba AG, Basel:

336922 (55). Braun färbende indigoide Farbstoffe durch Kondensation eines 8-Halogen-1,2-naphtoxy-thiophens mit im Benzolkern gegebenenfalls halogeniertem Isatin.

336523 (54). Überführung beliebiger, saurer organischer Farbstoffe, die in Form ihrer Natriumsalze wasserlöslich sind, in die wasserunlöslichen Isothiuroniumsalze, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind.

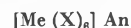
Kunstfasern

1. Viscosefasern

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

337609 (P 54). Viscosegebilde mit starker Mantelzone durch Zusatz eines Imidazols zur Viscose, Verspinnen in einem sauren, zink-sulfathaltigen Bad und Heißverstrecken in einem zweiten, schwach sauren Bad.

337980 (P 54). *Idem*, aber unter Zusatz von Komplexverbindungen der Formel



worin Me = Fe, Zn, Cr, Cd oder Sn, X = ein Alkyl-, Alkanol- oder Arylamin oder Pyridin, A = Cl, SO₄ oder NO₃ bedeuten.

339696 (P 54). *Idem*, aber unter Zusatz von Hydrazin.

Spinnfaser AG, Kassel-Bettenhausen:

339189 (P 54). Beim Sulfidieren der Alkalicellulose wird diese in Flockenform kontinuierlich in eine Rührapparatur eingetragen und gleichzeitig Schwefelkohlenstoff im Innern der Apparatur verdüst.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem:

339316 (P 54, 55). Die Viscose enthält gelöste organische Stoffe, welche mit Zink Chelate bilden, die in saurem, nicht aber in alkalischem Medium stabil sind; sie wird in einem Zinkbad versponnen und die Gebilde verstreckt. Fäden mit sogenannter Hautstruktur über den ganzen Querschnitt.

2. Vollsynthetische Fasern

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm:

337610 (P 52, 53). Modifizierte Polyacrylnitrilfasern durch Verspinnen einer Lösung in ein Fällungsbad, das aus Kohlenwasserstoffen besteht; das im Fällungsbad angesammelte Spinnlösungsmittel wird unter Kühlung des Fällungsbades als getrennte Phase abgetrennt.

Montecatini Soc. Gen., Mailand:

340008 (P 54). Gemisch aus mindestens 85 Gewichtsprozent eines Vinylhalogenidpolymerisats und mindestens einem Acrylnitrilmischpolymerisat; gibt gut färbbare Fasern.

J.-L. Comte

Der pH-Wert als Aziditätsmaß

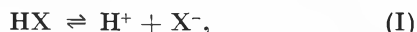
Von K. SCHWABE

Institut für Elektrochemie der Technischen Hochschule Dresden

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum 60. Geburtstag

A. Der Aziditätsbegriff

Der pH-Wert wird heute allgemein benutzt, um in flüssigen oder auch pastösen Medien die Säureeigenschaften, die «Azidität», anzugeben. Wir verstehen dabei also unter der Azidität den mehr oder weniger sauren Charakter des betreffenden Mediums. Manchmal spricht man auch von der Azidität einer Säure und meint damit ihr Dissoziationsvermögen:



das man im Prinzip durch die entsprechende Dissoziationskonstante ausdrücken kann. Tatsächlich kann man allerdings diese Konstante nicht messen, sondern nur



wo B ein Protonenakzeptor, z. B. Wasser, ist. Mithin hängt die Azidität einer Säure vom Lösungsmittel ab. F. ARNDT¹ nennt diese Azidität mit $\text{B} = \text{H}_2\text{O}$ statische Azidität im Gegensatz zur dynamischen Azidität, als die er die Geschwindigkeitskonstante der Protonenabgabe durch die Säure HX nach (II) definiert, wobei er als Protonenakzeptor (B) in erster Linie Diazomethan verwendet. Durch den pH-Wert kann nur die Azidität eines Mediums angegeben werden, die natürlich durch den verschiedenen Gehalt an Säuren und ihre Dissoziationskonstanten bestimmt wird. Dabei müssen wir aber noch festlegen, was wir unter einer Säure verstehen wollen.

Bereits 1786 hat GUYTON DE MORVEAU gesagt:

«La définition de l'acide est à vrai dire la clef de la chimie»,

aber einen wirklichen «Passe-partout» hat man wohl noch nicht gefunden. Von den verschiedenen Definitionen² für Säuren seien hier nur drei genannt:

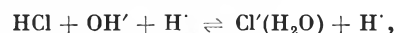
1. Die Definition von ARRHENIUS bezieht sich nur auf wäßrige Lösungen und bezeichnet eine Säure als einen Stoff, der Wasserstoffionen liefert, eine Base als einen Stoff, der Hydroxylionen liefert.

Dabei sind im Sinne unserer heutigen Auffassung unter Wasserstoffionen hydratisierte Protonen und unter Hydroxylionen ebenfalls hydratisierte OH^- zu verstehen.

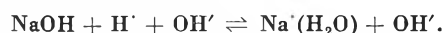
¹ Abh. braunschweig. wiss. Ges. 8 (1956) 1–15.

² Vgl. z. B. W. F. LUDER und S. ZUFFANTI, *The Electronic Theory of Acids and Bases*, J. Wiley & Sons, New York 1951.

HCl ist eine Säure, weil er mit Wasser H^+ liefert, NaOH ist eine Base, weil sie mit Wasser OH^- liefert, dabei können wir nicht entscheiden, ob dieser Vorgang darin besteht, daß HCl in H_3O^+ und Cl^- aufspaltet oder ob



d. h. der Chlorwasserstoff sich mit den Ionen des Wassers umsetzt, bzw.



In jedem Fall ist diese Definition auf Lösungen beschränkt, die sowohl H^+ wie OH^- enthalten, und das trifft praktisch nur bei Gegenwart von H_2O zu.

2. Die allgemeinere Definition von BRÖNSTED-LOWRY, jede Säure ist ein Protonendonator, jede Base ist ein Protonenakzeptor, macht die Korrespondenz zwischen Säure und Base offensichtlich, $\text{BH} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$, wäh-

rend sie bei der ARRHENIUSschen Definition nur aus dem Ionenprodukt des Wassers resultiert.

3. Die allgemeinste Definition von LEWIS: Die Säure ist ein Elektronenpaarakzeptor, die Base ein Elektronenpaardonator.

Diese drei Definitionen gruppieren denselben Stoff verschieden ein, z. B. ist HCl im Sinne von ARRHENIUS natürlich eine Säure, nicht aber im Sinne von LEWIS, dagegen ist nach BRÖNSTED-LOWRY und nach LEWIS das Chlorion eine Base, nicht aber nach ARRHENIUS. Deswegen hat man noch die Gruppe der H-Säuren bzw. der Antibasen eingeführt.

Wenn wir die Azidität messen wollen, müssen wir den Gehalt des betreffenden Mediums an der in irgendeiner Weise definierten Säure bestimmen. Wir haben bisher kein Verfahren, um allgemein den Gehalt an Elektronenpaarakzeptoren zu messen. Noch viel weniger ist eine Bestimmung von «Säuren» im Sinne der sogenannten Lösungsmitteltheorie der Säuren von FRANKLIN-GERMANN³ bzw. JANDER⁴ oder der Definition von EBERT und KONOPIK⁵ bzw. USSANOWITSCH⁶ allgemein mög-

³ E. C. FRANKLIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905) 820. *Amer. Chem. Soc. J.* 47 (1912) 285. *J. Amer. Chem. Soc.* 46 (1924) 2137. *The Nitrogen System of Compounds*, Reinhold Publishing Corp., New York 1935.

⁴ G. JANDER und H. MESECH, *Z. physik. Chem. A* 183 (1939) 255, 277 und die dort angegebene Literatur, sowie G. JANDER, *Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1945.

⁵ L. EBERT und N. KONOPIK, *Österr. Chemiker-Ztg.* 50 (1949) 184.

⁶ USSANOWITSCH, *J. allg. Chem.* (UdSSR) 9 (1939) 182.

lich. Daher kommen für eine Aziditätsmessung nur Säuren im Sinne von ARRHENIUS oder BRÖNSTED-LOWRY in Betracht. Aber auch bei diesen Säuren ist ja neben dem Gehalt noch ihre Tendenz, Wasserstoffionen bzw. Protonen abzugeben, für die Azidität des Mediums maßgebend, weil diese ihre Säureeigenschaften bestimmen. Im Sinne der ARRHENIUSschen Elektrollytheorie und Säuredefinition war also der von SÖRENSEN definierte pH -Wert

$$pH \equiv -\log c_H \equiv pcH \quad (a)$$

ein wirkliches Aziditätsmaß, wenn man unter c_H die Konzentration an freien Hydroxoniumionen (z. B. in $\text{Val} \cdot \text{l}^{-1}$) versteht.

Wenn auch die BRÖNSTED-LOWRYsche Definition die Säuren als Protonendonatoren definiert, so sind doch praktisch in keinem flüssigen Medium freie Protonen vorhanden, sondern selbst in einer reinen Säure bilden sie Solvate mit den Säuremolekülen, z. B.



Die Azidität wird also immer, wenn wir uns auf protonenliefernde Säuren, zu denen ja auch die ARRHENIUSschen gehören, beschränken, durch solvatisierte Protonen bestimmt, und wir können mithin diese Azidität durch den Gehalt an solvatisierten Protonen definieren und eventuell messen.

B. Der pH -Wert in wäßrigen Lösungen

In wäßrigen Lösungen hätten wir den Gehalt an hydratisierten Protonen = Hydroxoniumionen zu messen, um die Azidität zu bestimmen. Dies geschieht heute im allgemeinen auf elektrometrischem Wege mit der Wasserstoff-, Chinhydrin- oder Glaselektrode und einer Bezugslektrode, wobei ja entsprechend der NERNSTschen Gleichung zwischen der gemessenen Spannung und dem pH -Wert Proportionalität bestehen sollte. Jede elektrometrische pH -Messung beruht im Prinzip auf der Messung der Änderung der freien Enthalpie ΔG eines Prozesses, an dem Wasserstoffionen beteiligt sind. Seit LEWIS und RANDALL⁷ wissen wir aber, daß in die thermodynamischen Beziehungen nicht die Konzentrationen der an dem Prozeß beteiligten Komponenten, sondern ihre Aktivitäten einzusetzen sind, d. h. wir erhalten aus der Spannung z. B. der Kette



Aktivitäten und nicht Konzentrationen

$$\Delta G = nEF = RT \ln K \cdot a_H = RT \ln K \cdot c_H \cdot f_H \quad (1)$$

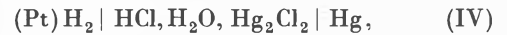
Der Faktor n gibt die Zahl der bei dem Prozeß ausgetauschten Elektronen an; F = Faradaysche Konstante. Der Aktivitätskoeffizient f_H , der der interionischen Wechselwirkung zwischen H^+ und den übrigen in der Lösung vorhandenen Ionen Rechnung trägt, ist eine Funktion der Zusammensetzung des Elektrollyten, seiner Ionenstärke $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$. (c_i = Konzentration des Ions der Sorte i ; z_i seine Ladungszahl).

⁷ LEWIS-RANDALL, *Thermodynamik*, übersetzt von O. REDLICH, Wien 1927.

Wenn man nun, um eine dem elektrometrischen Meßvorgang entsprechende Größe zu definieren, setzt:

$$pH \equiv -\log a_H = -\log c_H \cdot f_H \equiv paH, \quad (b)$$

wie dies SÖRENSEN⁸ später selbst vorgeschlagen hat, so muß man voraussetzen, daß K von der Wasserstoffionenaktivität unabhängig ist. Das trifft aber nicht zu, denn selbst wenn die Kette nur einen einzigen Elektrollyten enthält, z. B.



ist die EMK der Kette auch von der Cl^- -Aktivität abhängig nach

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_H \cdot a_{\text{Cl}^-}, \quad (2)$$

und diese läßt sich nicht getrennt bestimmen. Mit einer solchen Kette ohne Überführung können wir aber das Produkt $a_H \cdot a_{\text{Cl}^-}$ bestimmen und somit allgemein die mittlere Aktivität $a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$ (a_+ = Aktivität des Kations, a_- = Aktivität des Anions) bei einem binären Elektrollyten. Prinzipiell lassen sich mit thermodynamischen Methoden nur mittlere Aktivitäten ermitteln, also für den Elektrollyten $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$: $a_{\pm} = \sqrt{\nu_+ \nu_- / \nu_+ \nu_-} \sqrt{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}}$.

Die Definition

$$pH \equiv ptH \equiv -\log a_{\pm} \quad (c)$$

hat aber keine praktische Bedeutung, weil die Messung dieses Wertes bei Elektrollyten unbekannter Zusammensetzung im allgemeinen nicht möglich und auch bei bekannter Zusammensetzung recht umständlich ist.

Abgesehen davon, ist es fraglich, ob die mittlere Aktivität den für kinetische und biologische Untersuchungen wesentlichen Aziditätswert darstellt. Im allgemeinen ist $a_H \neq a_{\text{Cl}^-}$ (Aktivität des Anions) und $a_{\pm} \neq a_H$. Z. B. beträgt die mittlere Aktivität der Salzsäure in einer Lösung, die 0,1 m an HCl und 1 m an NaCl ist, $a_{\pm} = 0,805$ bei 25°C. Die Einzelionenaktivität läßt sich nach BJERRUM und UNMACK⁹ abschätzen, $a_H = 0,105$, d. h. ein um 20% größerer Wert. Diese Differenzen sind bei hohen Ionenstärken sicher noch wesentlich größer. Wenn man den pH -Wert in der üblichen «konventionellen» Weise etwa mit der Kette III mißt, erhält man 0,95 für a_H . In Wirklichkeit kann man aber mit solchen Ketten weder paH noch ptH bestimmen, denn sie enthalten stets Flüssigkeitsphasengrenzen (d):



an denen von den Ionenstärken und a_H abhängige Diffusionspotentiale ε_d auftreten, so daß ihre EMK gegeben ist durch

$$E = E^0 + \varepsilon_d(I, a_H) + \frac{RT}{F} \ln a_H \quad (3)$$

Die gemessene EMK liefert mithin keinen eindeutigen Zusammenhang mit a_H , aber auch nicht mit a_{\pm} oder mit c_H , zumal sich ε_d , von praktisch uninteressanten Sonderfällen abgesehen, weder bestimmen noch berechnen läßt.

⁸ C. R. Trav. Lab. Carlsberg 15 (1924) 6.

⁹ N. BJERRUM, *Z. physik. Chem. A* 104 (1923) 406. A. UNMACK, *Z. physik. Chem. A* 129 (1927) 349, 131 (1928) 371, 133 (1928) 45.

Man ist also gezwungen, die elektrometrische pH -Messung als Vergleichsmessung durchzuführen, indem man mit derselben Kette eine Pufferlösung bekannten pH -Wertes (pH_{K_B}) mißt (EMK = E_B). Damit ist der konventionelle pH -Wert durch das Meßverfahren definiert:

$$pH_{K_x} \equiv pH_{K_B} + \frac{E_x - E_B}{2,303 RT} = pH_{K_B} + \frac{E_x - E_B}{F_N} \quad (d)$$

mit $F_N = \frac{2,303 \cdot RT}{F}$.

Diese Definition stellt also den pH_{K-} -Wert als Vergleichsmaß für die Azidität gegenüber einer Lösung bekannten pH_{K-} -Wertes dar, damit ist pH_{K-} weder identisch mit pH noch mit pH_B noch mit pH .

Nun kann man zwar als Vergleichslösung Pufferlösungen, deren a_+ -Wert genau bestimmt ist, in solcher Verdünnung verwenden, daß $a_+ = a_H$ gesetzt werden kann ($I = 0,01$). Selbst unter dieser Bedingung wäre wegen $\epsilon_d = f(I, a_H)$ der gemessene pH_{K-} -Wert nur dann gleich paH , wenn sich die zu messende Lösung in I und a_H möglichst wenig von der Pufferlösung unterscheidet. In diesem speziellen Fall kann man $pH_{K-} = paH \pm 0,01$ setzen, sofern pH_{K_B} innerhalb $\pm 0,01$ gleich paH_B ist.

In einem anderen Spezialfall kann man den pH_{K-} -Wert als ziemlich genaues Maß für c_H bzw. Δc_H ansehen, wenn man nämlich Lösungen mit derselben Kette vergleicht, die eine hohe und konstante Ionenstärke besitzen.

In diesem Fall werden die Diffusionspotentiale und die Aktivitätskoeffizienten praktisch konstant bleiben und $\Delta pH_{K-} = \log \frac{c_{H^+}^B}{c_{H^+}^1}$. Im allgemeinen werden allerdings als Vergleichslösung Puffer höherer Ionenstärke verwendet, deren pH -Wert mit Hilfe der Wasserstoffelektrode aus

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_H$$

konventionell ermittelt wird, wobei E^0 die EMK der Standardwasserstoffelektrode gegen die verwendete Bezugselektrode ist, und diese E^0 -Werte sind meistens nur auf 2 bis 3 mV sicher. Dann kann aus pH_{K-} nichts über die Wasserstoffionenaktivität der zu messenden Lösung ausgesagt werden, und wegen der Diffusionspotentiale ist pH_{K-} auch als Vergleichsmaß um mindestens $\pm 0,05$ unsicher.

Wenn nun also der elektrometrisch gemessene konventionelle pH_{K-} -Wert kein physikalisch eindeutiges Maß für die Wasserstoffionenaktivität und damit für die von uns definierte Azidität ist, so erscheint es besonders wünschenswert, ihn mit anderen Aziditätsmaßen vor allem unter solchen Bedingungen zu vergleichen, wo sicher $pH_{K-} \neq paH$ ist.

Die kolorimetrischen Aziditätsmessungen (oder allgemeiner, Aziditätsmessungen mit Indikatoren) liefern im allgemeinen auch nicht a_H bzw. paH . Sie beruhen darauf, daß das Gleichgewicht zwischen Indikator und Wasserstoffionen optisch untersucht wird. Wenn z. B. eine Indikatorbase B (im Sinne von BRÖNSTED-LOWRY) mit H^+ nach



im Gleichgewicht steht, so gilt

$$K_{BH^+} = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+} \cdot a_{H_2O}} \approx \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+}} \quad (e)$$

K_{BH^+} ist dann die Dissoziationskonstante der Indikatorsäure; in verdünnter wäßriger Lösung kann man näherungsweise a_{H_2O} gleich der Aktivität des reinen Wassers, d.h. gleich 1 setzen. Man kann nun formal den paH -Wert aus (e) berechnen

$$paH = pK_{BH^+} + \log \frac{a_B}{a_{BH^+}} \quad pK_{BH^+} = -\log K_{BH^+} \quad (f)$$

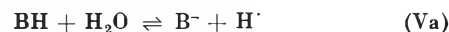
wenn K_{BH^+} bekannt und $\log \frac{a_B}{a_{BH^+}}$ bestimmbar ist.

Mit optischen Methoden (kolorimetrisch, spektral-photometrisch) kann man $\frac{c_B}{c_{BH^+}}$ bestimmen, nicht aber das Aktivitätsverhältnis. Infolgedessen läßt sich auf diesem Wege paH nicht messen. L. P. HAMMETT¹⁰ hat daher als Aziditätsmaß die Funktion

$$H_0 = pK_{BH^+} + \log \frac{c_B}{c_{BH^+}} \quad (g)$$

vorgeschlagen. Sie wird nur dann mit paH identisch, wenn $\frac{f_B}{f_{BH^+}} = 1$ ist.

Damit ist aber normalerweise nicht zu rechnen, denn der Aktivitätskoeffizient der elektronutralen Indikatorbase wird meistens sehr nahe 1 sein, während für das Säureion BH^+ schon bei kleinen Ionenstärken f_{BH^+} kleiner als 1 sein wird. Verwenden wir einen Indikator, bei dem die Säure ein Neutralkmolekül ist:



$$H_- = pK_{BH^+} + \log \frac{c_{B^-}}{c_{BH}}$$

so wird daran prinzipiell nichts geändert. Auch hier ist im allgemeinen $H_- \neq paH$.

Die HAMMETT-Funktion kann allgemein nicht gleich dem paH -Wert gesetzt werden, das gilt in besonderem Maße für nichtwäßrige Lösungen (siehe später).

Wenn man nun in reinen wäßrigen Säuren hoher Konzentration die HAMMETT-Funktion mit pH_{K-} in Abhängigkeit von $c_{Säure}$ vergleicht, so stellt man keineswegs einen übereinstimmenden Kurvenverlauf fest.

In Abb. 1 ist für eine Reihe von mittelstarken und starken Säuren einerseits die HAMMETT-Funktion nach Werten von PAUL und LONG (*l. c.*) (ausgezogene Kurven) und andererseits der pH_{K-} -Wert (eigene Messungen mit der Glaselektrode und der H_2 -Elektrode) in Abhängigkeit von der Volumenmolarität (gestrichelte Linien) der Säuren in Wasser aufgetragen.

Daß pH_{K-} und H_0 eine verschiedene Konzentrationsabhängigkeit haben, erklärt sich daraus, daß einerseits mit wachsender Säurekonzentration bei der pH_{K-} -Bestimmung die Diffusionspotentiale beträchtlich anwachsen und andererseits der Quotient $\frac{f_B}{f_{BH^+}}$ immer mehr von 1 verschieden wird, so daß $H_0 \neq -\log a_H$.

Beide praktischen Aziditätsmaße (pH_{K-} und H_0) gründen sich, wenn auch nicht exakt, auf die Thermodyna-

¹⁰ Vgl. die Übersichtsberichte von L. P. HAMMETT, *Chem. Rev.* 13 (1935) 61, sowie von M. A. PAUL und F. A. LONG, ebenda 57 (1957) 1.

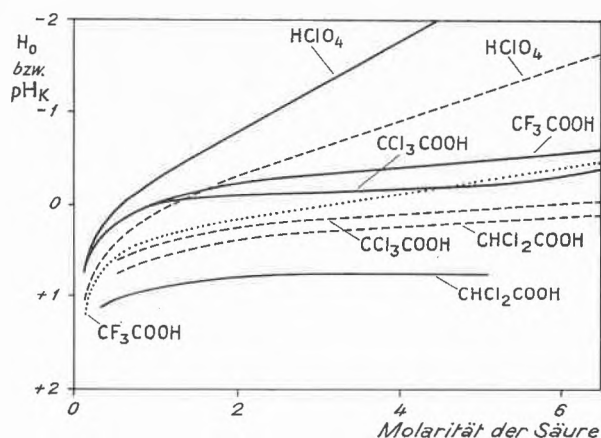


Abb. 1. HAMMETT-Funktionen (ausgezogene Kurven) nach Werten von PAUL und LONG sowie pH_K -Werte (gestrichelte Kurven) nach Messungen am Institut des Verfassers in Abhängigkeit von der Volumenmolarität einiger mittelstarker und starker Säuren in wäßriger Lösung

mik. Die älteste Methode der quantitativen Aziditätsmessung ist aber ein kinetisches Verfahren: die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante einer durch Säuren katalysierten Reaktion. Als Vorteil dieser Methode wäre die Proportionalität zwischen der zu messenden Größe und der Azidität anzusehen:

$$k = k_0 \cdot c_H.$$

$$\text{oder } k = k_0 \cdot a_H. \quad -\log k = \text{Konst.} + pH_{kin}$$

(k_0 ist die Geschwindigkeitskonstante der betreffenden Reaktion bei c_H , bzw. $a_H = 1$).

Ob die Geschwindigkeitskonstante c_H , oder a_H , proportional ist, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden.

Wenn nun die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, etwa der Diazoessigesterspaltung, in verdünnter, wäßriger Überchlorsäure konstanter Konzentration bei wachsendem Neutralsalzgehalt untersucht, so sollte sich die Geschwindigkeitskonstante nicht ändern, da ja c_H in diesem Fall sicher konstant ist. Dagegen nimmt die Aktivität der Wasserstoffionen mit

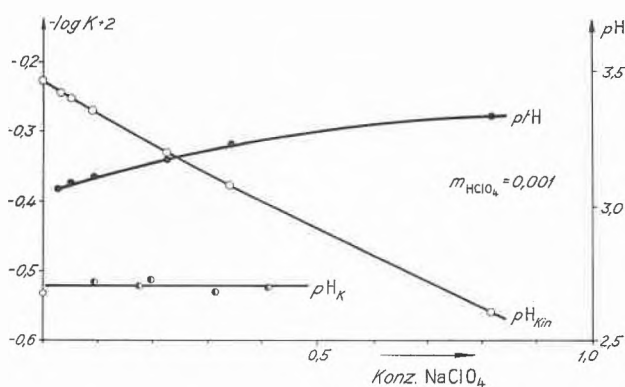


Abb. 2. Zersetzung von Diazoessigestern durch 0,001 m $HClO_4$

- Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante (proportional pH_{kin})
 - pH -Werte (nach Literaturangaben berechnet)
 - ◐—◐—◐ Konventioneller pH -Wert, gemessen mit der Glaselektrode
- Abzisse: Gehalt der Lösung an Natriumperchlorsäure in Mol/l

wachsendem Salzgehalt wegen der verstärkten interionischen Wechselwirkung ab, demgegenüber nimmt aber die Geschwindigkeitskonstante beträchtlich zu.

In Abb. 2 sind Präzisionsmessungen der Geschwindigkeitskonstanten des Diazoessigesters in 0,001 m $HClO_4$ gegen den Perchlorsäurezusatz (in Mol/l) aufgetragen. Während sich der elektrometrisch gemessene pH_K -Wert und der aus Literaturwerten für f_+ näherungsweise berechnete pH -Wert nur wenig ändern, steigt der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante, und damit sinkt der kinetische pH_{kin} -Wert stark ab.

Daraus folgt, daß die potentiometrischen Methoden der Aziditätsmessungen keine Aussagen über den Geschwindigkeitsverlauf einer Reaktion zulassen und daß umgekehrt die kinetischen Methoden der Aziditätsmessung zu völlig anderen Ergebnissen führen können als die potentiometrischen. Bei kinetischen Messungen muß man von vornherein mit individuellen Einflüssen des Elektrolyten, des Mediums und des Reaktionstypes auf die Aktivierungsenergie und -entropie und damit auf die Geschwindigkeitskonstante rechnen, so daß hier für verschiedene Reaktionen bei sonst gleichen Bedingungen verschiedene Werte von $a_H = \frac{k}{k_0}$ gefunden werden, weil sich k_0 bei den betreffenden Reaktionen unterscheidet. Andererseits wird man aber auch bei der gleichen Reaktion verschiedene Funktionen $k = f(c_{\text{Säure}})$ erhalten, wenn man die Elektrolytzusammensetzung variiert, weil die Aktivierungsenergie infolge verschiedener aktivierter Komplexe auch vom Anion, von der sonstigen Elektrolytzusammensetzung usw. abhängt.

Wenn man nun schließlich die HAMMETT-Funktion mit $-\log k$ vergleicht, so kann man aus den gleichen Gründen keine generelle Proportionalität zwischen diesen beiden Größen erwarten und muß bei verschiedenen Reaktionen mit unterschiedlichen Funktionen

$$H_0 = f(-\log K)$$

rechnen. Über die zahlreichen Untersuchungen in dieser Richtung, vor allem von amerikanischen Autoren, ist kürzlich eingehend von F.A. LONG und M.A. PAUL¹¹ berichtet worden.

Wenn man in wäßrigen Lösungen $-H_0$ gegen $\log k$ aufträgt, so erhält man keineswegs für alle möglichen Reaktionen eine Gerade mit der Steigung 1 und dem gleichen Ordinatenabschnitt, wie zu erwarten wäre, wenn es einen allgemeinen Zusammenhang $k = k_0 \cdot a_H$ gäbe, und $-H_0$ für $\log a_H$ gesetzt werden könnte. Vielmehr erhält man selbst bei ähnlichen Reaktionstypen verschiedene Ordinatenabschnitte wegen der Unterschiede in k_0 und auch verschiedene Neigungen, wobei nicht entschieden werden kann, ob dies auf $-H_0 \pm \log a_H$ oder auf eine andere Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Azidität zurückzuführen ist.

Abb. 3 zeigt z. B.¹², daß bei der Verseifung von Mesitonsäuremethylester in wäßriger Lösung die Steigung statt 1,0 in Per-

¹¹ Chem. Rev. 57 (1957) 935.

¹² Vgl. C. T. CHMIEL und F. A. LONG, J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 3326.

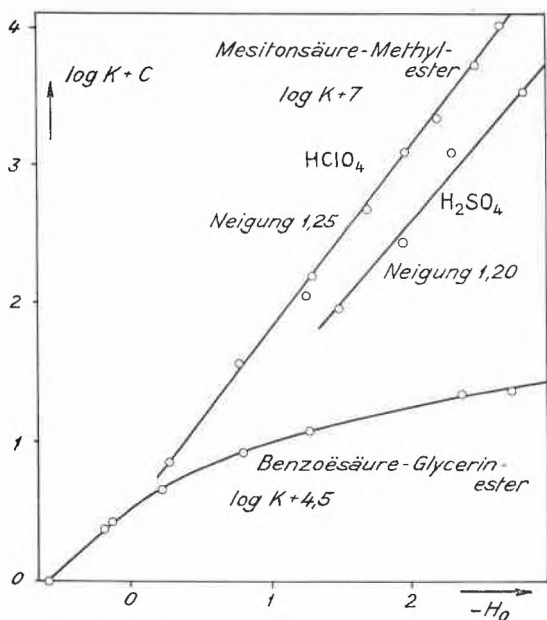


Abb. 3. Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der HAMMETT-Funktion bei der Verseifung von Estern durch Perchlorsäure und Schwefelsäure

chlorsäure 1,25 und in Schwefelsäure 1,20 ist, wenn man $\log k + 7$

gegen $-H_0$ aufträgt, und daß man bei der Verseifung von Benzoessäureglycerinester unter gleichen Bedingungen mit Perchlorsäure überhaupt keinen linearen Zusammenhang findet. In diesem Fall scheint die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung wie bei vielen Hydrolysereaktionen mit starken Säuren eher der Wasserstoffionenkonzentration als ihrer Aktivität bzw. der HAMMETT-Funktion proportional zu sein. Die k_0 -Werte für die beiden Ester unterscheiden sich um über 2 Zehnerpotenzen.

Bei anderen Hydrolysereaktionen, insbesondere der früher viel für Aziditätsmessungen verwendeten Rohr-

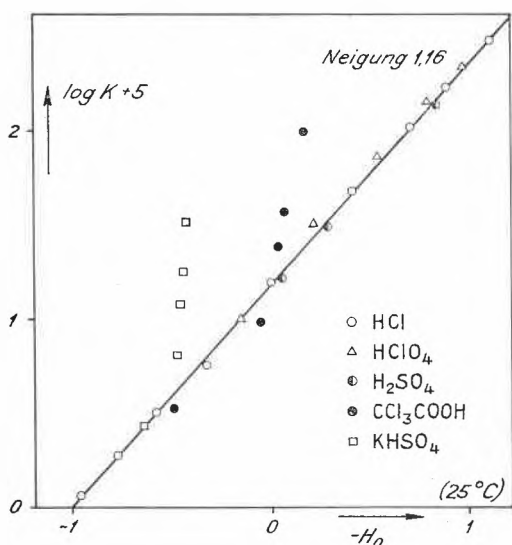


Abb. 4. Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der HAMMETT-Funktion für die Depolymerisation von Paraldehyd durch wäßrige Säurelösungen

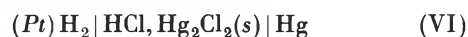
zuckerinversion durch starke Säuren, findet man die Beziehung $-H_0 = \log k + C$ annähernd erfüllt¹³. Immerhin spielen individuelle Einflüsse der Säure auch da eine wesentliche Rolle.

Besonders eindrucksvoll zeigt das Abb. 4, wo $\log k + 5$ für die Depolymerisation von Paraldehyd¹⁴ durch wäßrige Säurelösungen gegen $-H_0$ aufgetragen ist. Während die Werte für HCl, HClO₄ und H₂SO₄ im Bereich $H_0 = +1$ bis -1 einigermaßen auf einer Geraden mit der Steigung 1,16 liegen, fallen die Werte für Trichloressigsäure und Kaliumhydrogensulfat völlig heraus.

Daß bei hohen Elektrolytkonzentrationen oft $-\log k$ eher H_0 proportional ist als $\log a_{H^+}$, läßt sich wahrscheinlich dadurch deuten, daß der Elektrolyt auf den Indikator einen ähnlichen Salzeffekt ausübt wie auf die der Reaktion unterliegenden Moleküle.

C. Der pH-Wert in anderen Lösungsmitteln

Wenn man die verschiedenen praktischen Aziditätsmaße in wäßrigen Lösungen vergleicht, wo doch die «Azidität» immer durch das gleiche Agens, die Hydroxoniumionen, hervorgerufen wird, wir es also mit ARRHENIUSschen Säuren zu tun haben, so müssen wir feststellen, daß sie selbst da nicht zu gleichen Werten führen und nicht die gleiche Abhängigkeit von Säure- und Elektrolytkonzentration zeigen. Wir wollen nun prüfen, wie die Aziditätsmaße in anderen Medien miteinander übereinstimmen. Man kann natürlich ein in wäßrigen Lösungen übliches Meßverfahren, insbesondere die Bestimmung des konventionellen pH-Wertes, auf ein beliebiges anderes Medium (z.B. Benzol) anwenden, indem man z.B. die Glaselektrode einmal in eine wäßrige Pufferlösung taucht und die Spannung E_B mißt, dann in die bezolische Lösung (E_x) und entsprechend der Definitionsgleichung pH_{K_x} errechnet. Es fragt sich aber, welche Bedeutung dieser Wert hat, und insbesondere, ob er mit dem in wäßriger Lösung erhaltenen Wert vergleichbar ist. Im Hinblick darauf, daß dem pH_K keine eindeutige physikalische Bedeutung zukommt, kann man von vornherein nicht sagen, ob ein in Benzol gemessener pH_K -Wert 5 der gleichen Azidität entspricht, die eine wäßrige Lösung mit $pH_K = 5$ hat. Der thermodynamisch eindeutige ptH -Wert ist zur Prüfung dieser Frage geeigneter. Wenn man die EMK der Kette VI



einmal in wäßriger Salzsäure, zum anderen in Salzsäure der gleichen Konzentration, aber in einem anderen Lösungsmittel bestimmt, so erhält man in jedem Fall, auch wenn in beiden Lösungen vollständige Dissoziation herrscht, verschiedene Werte. Aus den Werten für die nichtwäßrigen Lösungen lassen sich nun zwei mittlere Aktivitäten der Salzsäure und damit zwei pH-Werte errechnen.

¹³ Vgl. L.P.HAMMETT und H.A.PAUL, *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (1934) 830.

¹⁴ R.P.BELL und A.H.BROWN, *J. Chem. Soc. (London)* 1954, 774.

Tab. 1. Definition der Medieeffekte und der pH -Werte in nichtwässrigen Lösungen

$$\begin{array}{l}
 \text{(Pt)H}_2 | \text{HCl, H}_2\text{O, Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{Hg} \qquad \qquad \text{(Pt)H}_2 | \text{HCl, S, Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{Hg} \\
 E_W = E_W^0 + 2F_N \log a_{\pm} \left(F_N = \frac{RT}{F} \cdot 2,303 \right) \quad E_S = E_S^0 + 2F_N \log a_{\pm S} \\
 = E_W^0 + 2F_N \log c_{\text{HCl}} \cdot f_{\pm} \qquad \qquad \qquad = E_S^0 + 2F_N \log c_{\text{HCl}} \cdot f_{\pm S} \\
 E_S = E_W^0 + 2F_N \log a'_{\pm S} = E_W^0 + 2F_N \log c_{\text{HCl}_S} \cdot f'_{\pm S} \\
 c_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}_S} \quad \text{totaler Medieeffekt:} \quad \log \frac{f'_{\pm S}}{f_{\pm}} = \frac{E_S - E_W}{2F_N} \\
 \text{primärer Medieeffekt:} \quad \log f_M = \frac{E_S - E_W^0}{2F_N} \\
 \text{sekundärer Medieeffekt:} \quad \log \frac{f_{\pm S}}{f_{\pm}} = \frac{(E_S - E_S^0) - (E_W - E_W^0)}{2F_N} \\
 \log \frac{f'_{\pm S}}{f_{\pm}} = \log f_M + \log \frac{f_{\pm S}}{f_{\pm}} \\
 pH'_S = pH + \frac{E_W - E_S}{2F_N} = pH - \log \frac{f'_{\pm S}}{f_{\pm}} \\
 pH_S = pH + \frac{E_W - E_S}{2F_N} + \log f_M \\
 pH_S - pH'_S = \log f_M
 \end{array}$$

Die Aktivität ist ja selbst eine relative Größe und kann nur in Verbindung mit einem Bezugszustand, für den $E = E^0$ ist und mithin $a_{\pm} = 1$ (genauer $f_{\pm} = 1$, $c = 1$), angegeben werden.

Als dieser fiktive Bezugszustand kann einmal die wässrige Lösung, in der $c = 1$ und $f_{\pm} = 1$ ist, gewählt werden, dann hat man für E^0 die Standard-EMK in wässriger Lösung einzusetzen und erhält den pH'_S -Wert, oder man wählt als Bezugszustand die Lösung in dem Solvens S, für die $c = 1$ und $f_{\pm} = 1$ ist, dann hat man den E^0 -Wert einzusetzen, der sich durch Extrapolation bei Variation der HCl-Konzentration in dem betreffenden Medium ergibt.

Der daraus resultierende pH_S -Wert muß natürlich von dem pH'_S -Wert verschieden sein, wenn sich die E^0 -Werte unterscheiden. Sie differieren um den sogenannten «primären Medieeffekt»¹⁵ (vgl. die Formelübersicht in Tabelle 1), der die Änderung der freien Enthalpie angibt, wenn 1 Mol HCl bei der Aktivität $a_{\pm} = 1$ (also ohne interionische Wechselwirkung) in das Solvens S ebenfalls bei der Aktivität 1 übergeführt wird. Je größer also dieser Energiebetrag ist, um so mehr unterscheiden sich die beiden pH_S -Werte. Wenn man nun in wässriger Salzsäure (z. B. $c = 0,1 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl}$) allmählich das Wasser durch wachsende Mengen organisches Lösungsmittel (z. B. CH_3OH) ersetzt, so wächst der primäre Medieeffekt beträchtlich an, die Differenz $pH_S - pH'_S$ wird immer größer, wobei pH'_S absinkt und pH_S ansteigt (Abb. 5). In 97,29prozentigem Methanol (mit $0,1 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl}$) ist $pH'_S = -0,1$, dagegen $pH_S = 1,3$, während für die gleichkonzentrierte wässrige Lösung

$pH = 1,1$ gefunden wird. Durch das Methanol hat also die mittlere Aktivität, bezogen auf den wässrigen Bezugszustand, um 1 Zehnerpotenz zugenommen.

Denselben Verlauf der pH_S - und pH'_S -Werte findet man auch in Äthanol, Aceton, Dioxan und einer Reihe anderer mit H_2O mischbarer LM¹⁶. Für einen Vergleich mit der wässrigen Lösung muß man konsequenterweise den pH'_S -Wert, der sich ja auf E_W^0 bezieht, verwenden, dann nimmt also bei $c = \text{konst.}$ die Azidität mit zunehmendem Gehalt an organischem Solvens zu.

In der Praxis wird man auch in organischen Medien den pH_K -Wert konventionell messen, dabei bezieht man auch auf die wässrige Lösung, wenn man als Vergleichspuffer eine wässrige Pufferlösung verwendet. Tatsächlich hat sich nun gezeigt, daß im allgemeinen dieser pH_K -Wert sich in der gleichen Weise mit dem Gehalt an organischem Lösungsmittel ändert

wie der pH'_S -Wert, wenn man von wässrigen Lösungen bestimmter ionaler Zusammensetzung ausgeht und das Wasser allmählich durch organische Lösungsmittel ersetzt. Mit der Glaselektrode und einer Kalomelektrode als äußerer Ableitung, ebenso wie mit der Wasserstoff- und auch einer Kalomelbezugslektrode, also Ketten mit Überführung, wurde in einer Reihe von Lösungsmitteln

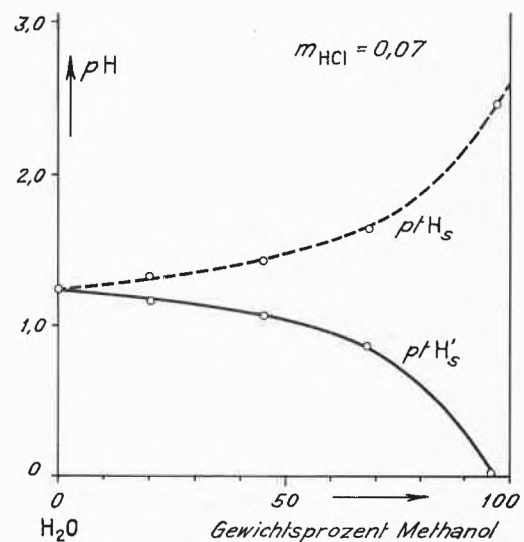


Abb. 5. pH -Werte von Chlorwasserstoff ($m_{\text{HCl}} = 0,07$) in Wasser-Methanol-Mischungen in Abhängigkeit vom Methanolgehalt

¹⁵ Vgl. H.S. HARNED und B.B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 2. Auflage, New York 1950.

¹⁶ Vgl. K. SCHWABE und S. ZIEGENBALG, *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 172; K. SCHWABE und W. SCHWENKE, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 441. K. SCHWABE und R. HERTZSCH, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 445.

der konventionelle pH-Wert bestimmt und mit dem ptH'_S -Wert verglichen. Die Absolutbeträge unterscheiden sich zwar oft nicht unerheblich, aber die Abhängigkeit vom Wassergehalt des Lösungsmittels ist bei beiden Aziditätsmaßen gleich.

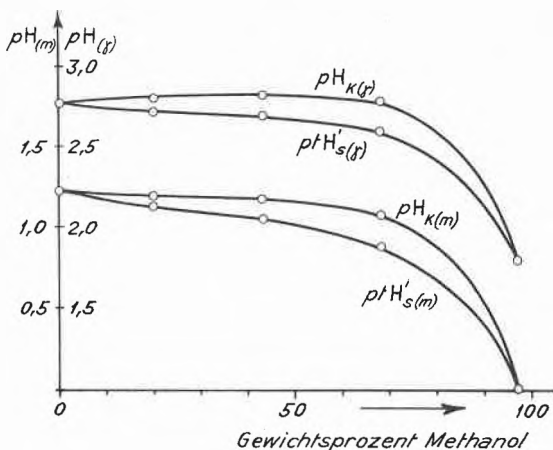


Abb. 6. pH_K -Werte und ptH'_S -Werte von Chlorwasserstoff in Wasser-Methanol-Mischungen in Abhängigkeit vom Methanolgehalt

In Abb. 6 sind die pH_K -Werte und die ptH'_S -Werte für konstanten Salzsäuregehalt (einmal Molenbruch 0,02, zum anderen Gewichtsmolarität 0,07 Mol/1000 g Lösungsmittel) in Ab-

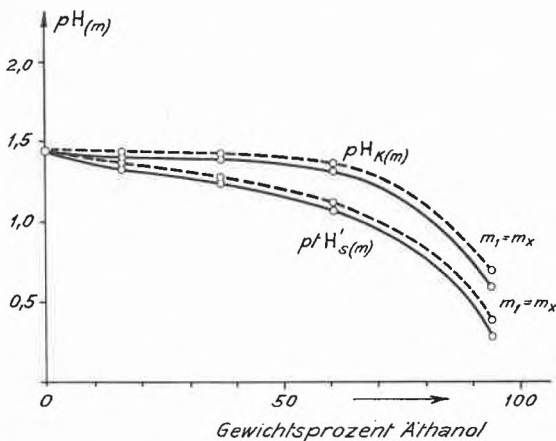


Abb. 7. pH_K -Werte und ptH'_S -Werte von Chlorwasserstoff in Wasser-Äthanol-Mischungen in Abhängigkeit vom Äthanolgehalt

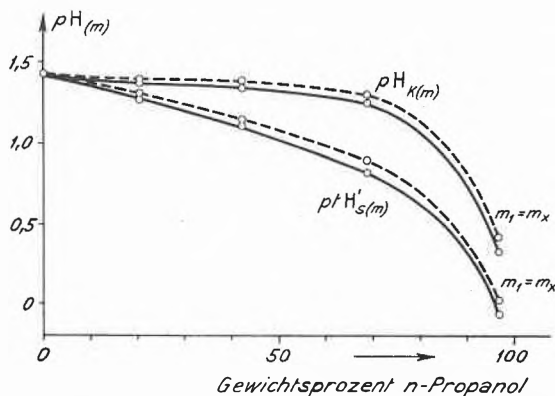


Abb. 8. pH_K -Werte und ptH'_S -Werte von Chlorwasserstoff in n-Propanol-Mischungen in Abhängigkeit vom Propanolgehalt

hängigkeit vom Methanolgehalt (Gewichtsprozent) dargestellt. Man erkennt deutlich den gleichen Verlauf beider Werte. Ein entsprechender Verlauf wird in Äthanol und n-Propanol gemessen (vgl. Abbildungen 7 und 8).

Dabei ist noch folgendes zu beachten: Bei Steigerung des Gehaltes an organischem Lösungsmittel bleibt zwar die Volumenkonzentration der Salzsäure konstant, dagegen nimmt die Gewichts-

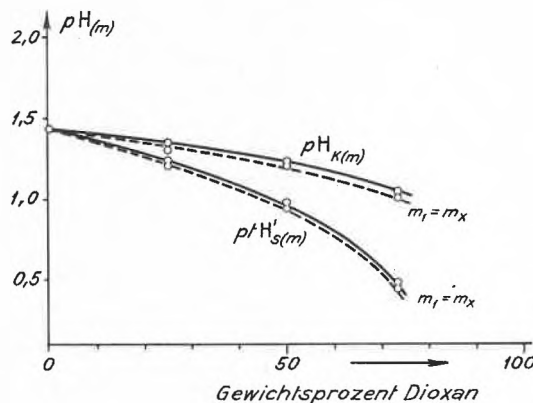


Abb. 9. pH_K -Werte und ptH'_S -Werte von Chlorwasserstoff in Wasser-Dioxan-Mischungen in Abhängigkeit vom Dioxangehalt

molarität wegen der abnehmenden Dichte zu. Daher sind als dünn ausgezogene Kurven noch die Werte, bezogen auf konstante Gewichtsmolarität, eingetragen ($m_1 = m_x$). Bei Dioxan divergieren die konventionellen pH-Werte und die ptH'_S -Werte schon beträchtlich (Abb. 9). Ebenso ist die Differenz bei Aceton erheblich, außerdem fallen hier die Werte bei hohen Acetongehalten sehr steil ab (Abb. 10).

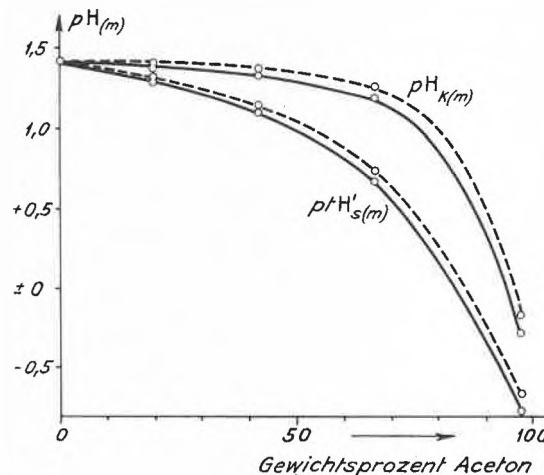


Abb. 10. pH_K -Werte und ptH'_S -Werte von Chlorwasserstoff in Wasser-Aceton-Mischungen in Abhängigkeit vom Acetongehalt

Um nun zu prüfen, ob der pH_K -Wert, von dem wir einen gleichen Gang mit dem Gehalt an organischem Solvens feststellen konnten, wie ihn der ptH'_S -Wert zeigt, tatsächlich ein Maß für die Aktivität der Wasserstoffionen darstellt, haben wir noch ein unabhängiges Verfahren eingesetzt. Das polarographische Halbstufenpotential stellt bei einem reversiblen Reduktionsprozeß an der Quecksilbertropfelektrode eine Größe mit thermodynamischer Bedeutung dar. Es entspricht etwa dem

thermodynamischen Standardpotential des Reduktionsvorgangs, z. B.



und muß sich nach

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0 + F_N \cdot \frac{\nu}{n} \log a_H \quad (4)$$

mit der Wasserstoffionenaktivität ändern¹⁷.

Wenn man nun die Verschiebung des Halbstufenpotentials mißt, die auftritt, wenn bei gleicher Elektrolytkonzentration das Wasser durch organische Medien ersetzt wird, so müßte diese Halbstufenpotentialverschiebung der pH-Verschiebung, gemessen nach der konventionellen Methode, nach

$$\Delta \varepsilon_{1/2} = - \frac{\nu}{n} F_N \cdot \Delta pH_K \quad (5)$$

proportional sein. Tatsächlich findet man diese Gleichung bei reversiblen Depolarisatoren erfüllt, wenn man von wäßrigen zu nichtwäßrigen Lösungen übergeht und die pH-Verschiebung mit Hilfe der Glaselektrode gemessen wird.

In Tabelle 2 sind die gemessenen Verschiebungen der pH_K -Werte, die man erhält, wenn man von der wäßrigen Lösung zu organischen Lösungsmitteln übergeht, den aus den Verschiebungen des HSP ($\varepsilon_{1/2}$) errechneten Werten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist bis 50% organisches Solvens recht gut. Daß es sich dabei um eine echte Änderung der Wasserstoffionenaktivität handelt, ergibt sich auch daraus, daß man den Wert des HSP in Wasser wiederfindet, wenn man den pH_K -Wert der wäßrigen Lösung im organischen Solvens durch Zusatz wasserfreier Base (NH_3) oder Säure (CH_3COOH) wiederherstellt. Mit Chloranil als Depolarisator wurden die Messungen bis auf 90% organisches Solvens ausgedehnt und ebenfalls gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der aus dem HSP berechneten pH-Verschiebung gefunden (Tabelle 3). Allerdings ist dabei Voraussetzung, daß die Reduktion

Tab. 2. Vergleich der mit der Glaselektrode gemessenen (pH gemessen) und der aus dem HSP berechneten (pH berechnet) pH-Werte bei verschiedenen Gehalten an organischen Lösungsmitteln

| Depolarisator | Verwendetes Lösungsmittel | Wäßrige Lösung | | Gemischt wäßrig-organische Lösung | | |
|---------------|---------------------------|----------------|-------|-----------------------------------|--------------|-------------|
| | | pH | HSP | HSP | pH berechnet | pH gemessen |
| Capriblau . . | 30% Methanol | 3,40 | +0,03 | 0,00 | 3,80 | 3,70 |
| Capriblau . . | 40% Äthanol | 4,10 | -0,03 | -0,07 | 4,63 | 4,70 |
| Capriblau . . | 50% <i>i</i> -Propanol | 4,95 | -0,10 | -0,16 | 5,75 | 5,90 |
| Capriblau . . | 30% Aceton | 8,45 | -0,28 | -0,28 | 8,45 | 8,30 |
| Capriblau . . | 40% Dioxan | 4,10 | -0,03 | -0,11 | 5,11 | 4,95 |
| Phenosafranin | 50% Methanol | 4,90 | -0,39 | -0,44 | 5,57 | 5,70 |
| Phenosafranin | 30% Äthanol | 3,25 | -0,27 | -0,30 | 3,65 | 3,60 |
| Phenosafranin | 40% <i>i</i> -Propanol | 4,05 | -0,33 | -0,38 | 4,72 | 4,85 |
| Phenosafranin | 50% Aceton | 4,90 | -0,39 | -0,46 | 5,83 | 6,05 |
| Phenosafranin | 30% Dioxan | 8,45 | -0,52 | -0,51 | 8,32 | 8,30 |

¹⁷ Vgl. J. HEYROVSKY, *Polarographie*, Springer-Verlag, Wien 1941. M. V. STACKELBERG, *Polarographische Arbeitsmethoden*, Verlag de Gruyter, Berlin 1950.

Tab. 3. Vergleich der mit der Glaselektrode gemessenen (pH gemessen) und der aus dem HSP berechneten (pH berechnet) pH-Werte (Depolarisator: Chloranil) bei verschiedenen Gehalten an organischen Lösungsmitteln

| pH des wäßrigen Li-Acetat-Essigsäurepuffers | Vol.% organisches Lösungsmittel | pH _{gemessen} | pH _{berechnet} |
|---|---------------------------------|------------------------|-------------------------|
| 3,45 | 30 Aceton | 4,02 | |
| | 40 Aceton | 4,31 | 4,15 |
| | 50 Aceton | 4,65 | 4,73 |
| | 60 Aceton | 5,02 | 5,02 |
| | 70 Aceton | 5,48 | 5,40 |
| | 80 Aceton | 6,00 | 6,05 |
| | 90 Aceton | 6,73 | 7,00 |
| 3,70 | 30 Aceton | 4,31 | |
| | 40 Aceton | 4,65 | 4,51 |
| | 50 Aceton | 4,93 | 4,66 |
| | 60 Aceton | 5,26 | 5,01 |
| | 70 Aceton | 5,73 | 5,47 |
| | 80 Aceton | 6,25 | 6,06 |
| | 90 Aceton | 6,85 | 7,14 |
| 3,45 | 30 Dioxan | 4,19 | |
| | 40 Dioxan | 4,56 | 4,45 |
| | 50 Dioxan | 5,02 | 4,94 |
| | 60 Dioxan | 5,49 | 5,45 |
| | 70 Dioxan | 6,01 | 5,97 |
| | 80 Dioxan | 6,54 | 6,70 |
| | 3,70 | 30 Dioxan | 4,51 |
| 40 Dioxan | | 4,87 | 4,81 |
| 50 Dioxan | | 5,24 | 5,14 |
| 60 Dioxan | | 5,71 | 5,55 |
| 70 Dioxan | | 6,18 | 6,08 |
| 80 Dioxan | | 6,68 | 6,92 |

auch bei Zusatz an organischem Solvens reversibel erfolgt und das Lösungsmittel nicht stärker am Quecksilber adsorbiert wird als der Depolarisator. Das trifft nur bei wenigen Depolarisatoren zu¹⁸, z. B. sind diese Voraussetzungen beim Chinon offenbar nicht erfüllt (Tabelle 4). Immerhin kann man aus dem Vergleich der Veränderung des pH_K -Wertes bei Ersatz des Wassers durch organische Solventien und konstanter Elektrolytzusammensetzung (in den aufgeführten Beispielen wurden vor allem Acetatpuffer verwendet) mit der Verschiebung des HSP doch schließen, daß der pH_K -Wert ebenso wie der pH_s -Wert einen Aziditätsvergleich mit der wäßrigen Lösung zuläßt. Allerdings muß bei der Messung in solchen Medien nicht nur immer mit den gleichen Elektroden gearbeitet werden, sondern sie sind auch immer in der gleichen Weise vorzubehandeln, wenn man vergleichbare Werte erhalten will.

Die Wasserstoffelektrode ist als Meßelektrode in solchen Medien viel verwendet worden¹⁹.

Sie stellt ihr Potential um so träger ein, je geringer der Wassergehalt des betreffenden Mediums ist, außerdem ist sorgfältige Befreiung von reduzierenden und oxydierenden Substanzen im Lösungsmittel erforderlich. Zu große Oberflächen sind wegen auftretender Adsorptionspotentiale ungünstig. Es empfiehlt sich daher, keine schwarze, sondern graue Platinierung zu verwenden, dann ist ihr Potential auf $\sim 0,1$ mV reproduzierbar. Andere Redoxelektroden sind im allgemeinen

¹⁸ K. SCHWABE, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 484; *Prace konferencji, Warszawa 1956*, Diplomarbeit W. HAHN, TH Dresden 1958, Diplomarbeit U. STEGER, TH Dresden 1958, K. SCHWABE, *Z. physik. Chem.* 1958, 289, Sonderheft: Internationales polarographisches Kolloquium.

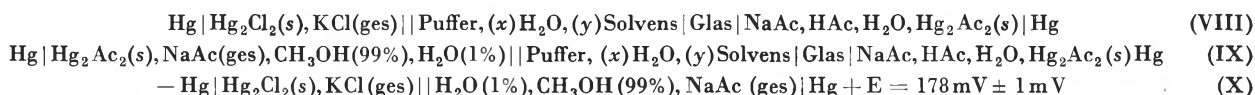
¹⁹ Vgl. z. B. auch K. SCHWABE, *Chem.-Ing.-Techn.* 31 (1959) 109.

Tab. 4. Vergleich der mit der Glaselektrode gemessenen (pH gemessen) und der aus dem HSP berechneten (pH berechnet) pH-Werte (Depolarisator: Chinon) bei verschiedenen Gehalten an organischen Lösungsmitteln

| Vol.% organisches Lösungsmittel | pH _{gemessen} | pH _{berechnet} |
|---------------------------------|------------------------|-------------------------|
| 0 Methanol | 4,28 | |
| 10 Methanol | 4,37 | 4,32 |
| 20 Methanol | 4,52 | 4,35 |
| 30 Methanol | 4,70 | 4,42 |
| 40 Methanol | 4,94 | 4,47 |
| 50 Methanol | 5,17 | 4,58 |
| 60 Methanol | 5,43 | 4,77 |
| 70 Methanol | 5,68 | 4,91 |
| 80 Methanol | 5,94 | 5,17 |
| 90 Methanol | 6,20 | 5,42 |
| 100 Methanol | 6,51 | 5,55 |
| | | |
| 0 iso-Propanol | 4,30 | |
| 10 iso-Propanol | 4,46 | 4,33 |
| 20 iso-Propanol | 4,64 | 4,42 |
| 30 iso-Propanol | 4,86 | 4,50 |
| 40 iso-Propanol | 5,09 | 4,65 |
| 50 iso-Propanol | 5,34 | 4,84 |
| 60 iso-Propanol | 5,63 | 5,03 |
| 70 iso-Propanol | 5,92 | 5,39 |
| 80 iso-Propanol | 6,35 | 5,65 |
| 90 iso-Propanol | 6,91 | 6,23 |
| 100 iso-Propanol | 7,82 | 6,95 |

nicht zu empfehlen; sie zeigen ebenfalls träge Potentialeinstellung, und außerdem sind die verschiedenen Löslichkeiten der Oxydations- und Reduktionsstufe in den Solventien zu berücksichtigen.

Metallelektroden (Sb, Bi usw.) sind nur für potentiometrische Titrations brauchbar.



In sehr großem Umfang wird auch die Glaselektrode verwendet. Es ist anzunehmen, daß auch in «wasserfreiem» Lösungsmittel eine wasserhaltige Quellschicht

potentialbestimmend ist, da Glas sich nicht völlig entwässern läßt und Elektrodengläser besonders hygroskopisch sind. Wenn man aber in Wasser gequollene Elektroden in sehr wasserarme Medien bringt, erhält man einen sehr starken zeitlichen Potentialgang. Extrapoliert man auf die Zeit 0, so erhält man einen pH_K-Wert, der im allgemeinen recht gut mit dem ptH_S'-Wert übereinstimmt.

Der stationäre Endwert, den man auch erhält, wenn man eine in dem betreffenden Medium gequollene Elektrode verwendet, ergibt einen oft um 0,5 und mehr verschiedenen pH_K-Wert (Tabelle 5). Daraus folgt wieder, wie notwendig es ist, nur Werte zu vergleichen, die nach demselben Meßverfahren unter gleichen Bedingungen erhalten sind. Wenn man jedenfalls die mit der Glaselektrode gemessenen pH_K-Werte zum Vergleich mit der Azidität in wäßrigen Lösungen verwenden will, sollte man in Wasser gequollene Elektroden benutzen und die zur Zeit t = 0 erhaltene Spannung zur Berechnung heranziehen.

Als Bezugs Elektroden lassen sich sowohl wäßrige Elektroden zweiter Art, z. B. die Kalomelektrode, wie auch solche mit organischen Lösungsmitteln verwenden. Die Diffusionspotentiale an der Phasengrenze H₂O || LM sind dann klein, wenn sich die beiden Phasen in der Ionenstärke nicht wesentlich unterscheiden, andererseits sind sie bei großen Unterschieden in I unabhängig von der Art des Lösungsmittels.

Der Fehler, den hier bei Wechsel des Mediums das Diffusionspotential hervorruft, liegt bei höchstens ± 1 mV. Das erkennt man daraus, daß die Ketten VIII und IX bei Veränderung des organischen Lösungsmittels und der Pufferzusammensetzung in weiten Grenzen innerhalb ± 2 mV dieselbe Spannungsdifferenz zeigen wie die Kette X:

Man erkennt es auch daran, daß man mit beiden Ketten VIII und IX dieselbe Verschiebung des pH_K-Wertes mißt, wenn man in einer wäßrigen Pufferlösung das Wasser durch Alkohol ersetzt (Abb. 11).

Tab. 5. pH-Messungen

mit der Kette (Pt)H₂ | HCl(m), y H₂O, z CH₃OH, Hg₂Cl₂ | Hg (ptH'_S)
 und der Kette Hg | Hg₂Cl₂, 0,1-n HCl | Glas | HCl(m), y H₂O, z CH₃OH || 0,1-n HCl, Hg₂Cl₂ | Hg (pH_{GI}; E_{GI})
 (Meßtemperatur 25 ± 0,02 °C; m = 0,07 Mol HCl/1000 g Lösungsmittel; Asymmetriepotential der Glaselektrode + 0,5 mV)

| | | | | | |
|-----------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| ptH' _S | 1,24 | 1,20 | 1,18 | 1,10 | 0,02 |
| Gewichts-% CH ₃ OH | | 20,23 | 43,06 | 68,34 | 97,17 |
| E _{GI} (t = 0) | - 9,9 | - 8,2 | - 6,4 | - 1,1 | + 53 |
| pH _{GI} | 1,26 | 1,23 | 1,20 | 1,11 | 0,19 |
| | | | | | |
| E _{GI} (mV) | nach | nach | nach | nach | nach |
| | 15 min | 60 min | 70 min | 55 min | 105 min |
| | 35 min | 85 min | 90 min | 75 min | 175 min |
| | 50 min | 100 min | 110 min | 95 min | 200 min |
| | 65 min | 130 min | | 120 min | 315 min |
| | - 9,9 | - 8,5 | - 7,3 | - 2,9 | + 35,8 |
| | - 9,9 | - 8,7 | - 7,4 | - 3,3 | + 33,4 |
| | - 9,9 | - 8,8 | - 7,6 | - 3,6 | + 30,1 |
| | - 9,9 | - 8,9 | | - 4,0 | + 28,7 |

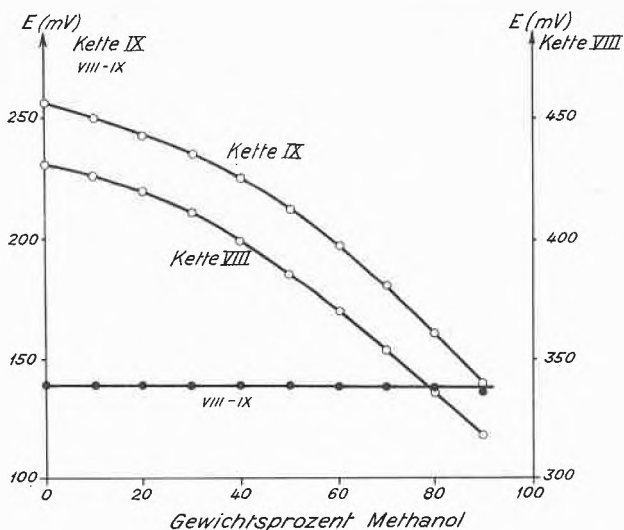


Abb. 11. EMK der Ketten (VIII) und (IX) in Abhängigkeit vom Methanol-Gehalt; $pH_K = 4,18$ (in Wasser)

D. Vergleich der Aziditätsmaße in nichtwässrigen Lösungen

Im Gegensatz zu diesen potentiometrischen Aziditätsmaßen zeigen die kolorimetrischen, insbesondere die HAMMETT-Funktion, eine wesentlich andere Abhängigkeit vom Medium bei konstanter Elektrolytzusammensetzung. Während z. B. die ptH_S' -Werte von HCl konstanter Konzentration mit zunehmendem Gehalt an organischem Lösungsmittel stark abnehmen, durchläuft die HAMMETT-Funktion ein ausgesprochenes Maximum. Das gilt für HCl sowohl in Methanol wie in Dioxan, Äthanol und Aceton.

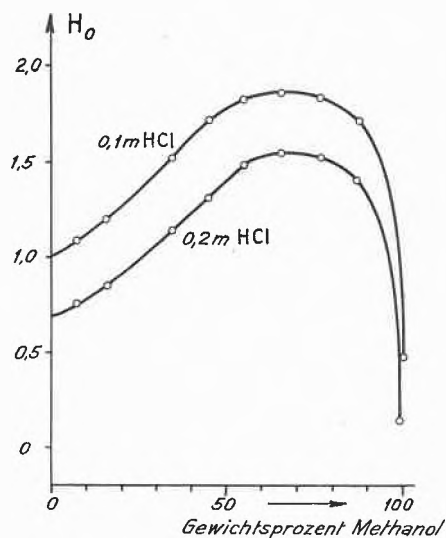


Abb. 12. HAMMETT-Funktion von Chlorwasserstoff ($m = 0,1$ und $m = 0,2$) in Wasser-Methanol-Mischungen in Abhängigkeit vom Methanolgehalt

In Abb. 12 ist die HAMMETT-Funktion H_0 für $0,1 m$ und $0,2 m$ HCl nach P. SALOMAA²⁰ als Funktion des CH_3OH -Gehaltes, in

²⁰ Acta Chem. Scand. 11 (1957) 125.

Abb. 13 für $0,1 m$ HCl in Abhängigkeit vom Äthanol-, Dioxan- und Acetongehalt dargestellt. Die Maxima liegen bei verschiedenen Lösungsmittelgehalten etwa 1 bis 2 Einheiten über dem H_0 -Wert in Wasser bzw. dem betreffenden Lösungsmittel. Da andererseits, wie wir gesehen haben, der ptH_S' -Wert monoton mit dem Gehalt an organischem Lösungsmittel steigt, stimmt der Verlauf der HAMMETT-Funktion weder mit dem potentiometrischen Aziditätsmaß überein, das sich auf die wässrige Lösung bezieht (ptH_S' bzw. pH_K), noch mit dem auf das Medium bezogenen (ptH_S).

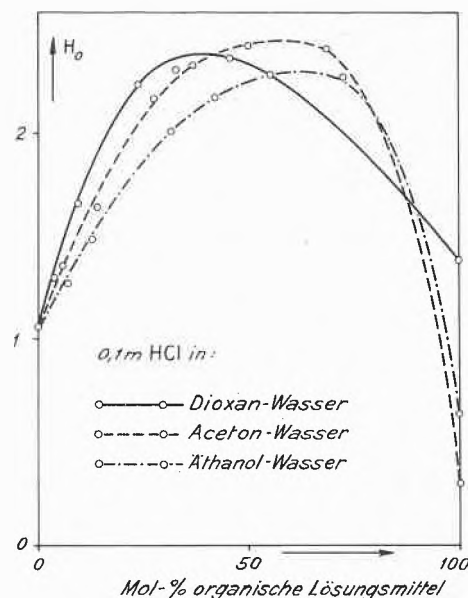


Abb. 13. Abhängigkeit der HAMMETT-Funktion für $0,1 m$ HCl vom Gehalt an organischem Lösungsmittel

Wir nehmen an, daß der Verlauf von H_0 mit dem Extremwert so zustande kommt: An sich erfolgt die Messung ja in dem betreffenden Medium ohne Bezug auf die wässrige Lösung, und mithin bezieht sich H_0 auf das Medium, sollte dabei monoton ansteigen. Das geschieht aber nur so lange, wie a_{H_2O} als konstant angesehen werden kann.

Tatsächlich ist ja in (e) a_{H_2O} konstant gleich 1 gesetzt. Wenn aber der Wassergehalt sehr klein wird, so muß man pK'_{BH} statt pK_{BH^+} , mit

$$pK'_{BH^+} = pK_{BH^+} + \log a_{H_2O}$$

setzen. Dieser Wert wird für wasserarme Lösungsmittel sehr viel kleiner als pK_{BH^+} , und damit fällt der H_0 -Wert ab.

Für thermodynamische Betrachtungen scheint uns daher die HAMMETT-Funktion kein günstiges Aziditätsmaß zu sein; tatsächlich erhält man bei ihrer Verwendung nicht den gemessenen Verlauf reversibler Halbstufenpotentiale in Abhängigkeit vom Gehalt an organischem Lösungsmittel.

Daß die Geschwindigkeiten beliebiger Reaktionen, auch wenn die Umsetzungen von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig sind, kein für verschiedene Medien vergleichbares Aziditätsmaß darstellen, ergibt sich schon daraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sehr oft von der Art des Lösungsmittels, z. B. seiner Di-

elektrizitätskonstante, stark beeinflusst wird²¹. Schon in wäßriger Lösung kann zudem die Geschwindigkeitskonstante, wie wir gesehen haben, nicht als Maß für die

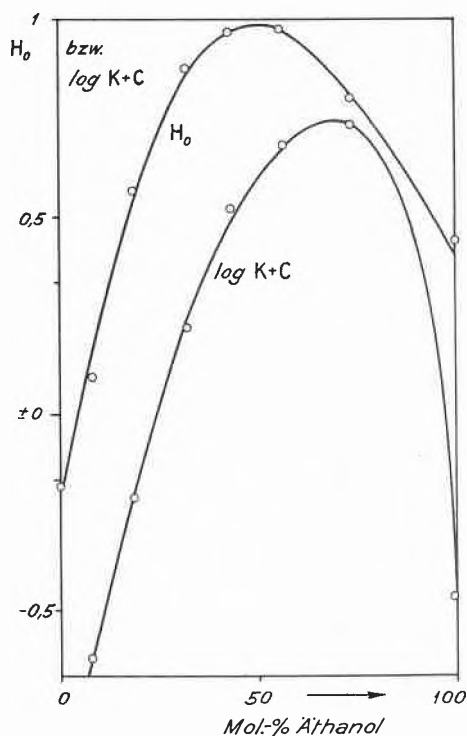
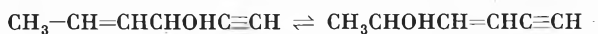


Abb. 14. Vergleich zwischen HAMMETT-Funktion und dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit vom Gehalt an Äthanol

Wasserstoffionenkonzentration angesehen werden. Tatsächlich zeigen daher die Geschwindigkeitskonstanten bei konstanter HCl-Konzentration eine andere Abhängigkeit vom Gehalt an organischem Lösungsmittel als die potentiometrischen Aziditätsmaße. F. A. LONG und M. A. PAUL²² haben auf Grund der vorliegenden Literatur die HAMMETT-Funktion mit den Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel verglichen. Auch dabei zeigt sich im allgemeinen ein verschiedener Verlauf (vgl. Abb. 14).

Wenn gelegentlich, wie z. B. bei der Umlagerungsreaktion



von $\log K$ ein ähnliches Maximum durchlaufen wird wie von H_0 ²³ (Abb. 15), so deutet das wohl nur darauf hin, daß die Geschwindigkeit in diesem Fall in ähnlicher Weise vom Wassergehalt abhängt wie die HAMMETT-Funktion, ohne daß K bzw. $\log K$ als allgemeines Aziditätsmaß angesehen werden kann.

Von den verschiedenen Aziditätsmaßen lassen also die potentiometrischen, nämlich ptH_S' und pH_K , noch am ehesten einen Vergleich der Azidität von wäßriger und

nichtwäßriger Lösung zu. Sie liefern auch im gleichen Medium vergleichbare Werte, sind aber weder mit den kolorimetrischen noch katalytischen Aziditätsmaßen beim Wechsel des Mediums vergleichbar.

Auch diese Aussage kann nur mit der Einschränkung gemacht werden, daß sich möglicherweise bei absoluter Ausschaltung des Wassers die Verhältnisse noch weitgehend ändern. Völlig wasserfreie Lösungsmittel lassen sich nur äußerst schwierig herstellen; eher möglich ist der Ausschluß von Wasser in Schmelzen von Gläsern und in Festkörpern. Wenn wir hier ein Aziditätsmaß anwenden wollen, müssen wir von vornherein auf den ARRHENIUSschen bzw. BRÖNSTEDSchen Säurebegriff verzichten. Daher hat WEYL²⁴ den Begriff der Abschirmung des positiven Zentralions durch negative Ionen mit der Azidität verknüpft und dann allerdings versucht, damit auch die Azidität beliebiger Medien zu deuten.

Speziell in Gläsern haben neuerdings T. FORLAND und M. TASHIRO²⁵, von dieser Theorie ausgehend, Aziditätsunterschiede mit Hilfe einer Art Sauerstoffelektrode elektrometrisch bestimmt.

Stäbe ($\varnothing \sim 0,5$ mm) aus einer Glassorte werden floßartig nebeneinandergelegt (~ 10 Stäbe, 30 mm lang) und an den Enden zusammengeschmolzen. Auf diese Schicht wird ein gleiches «Floß» eines anderen Glases, mit dem verglichen werden soll, so gelegt, daß seine Stäbe mit denen des darunterliegenden

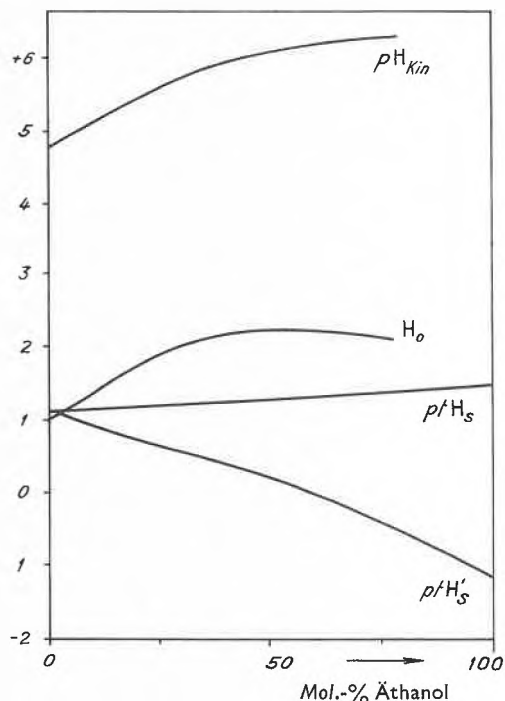


Abb. 15. Abhängigkeit der HAMMETT-Funktion (H_0) der Geschwindigkeitskonstante (pH_{kin}) und der pH -Werte vom Gehalt an Äthanol

²¹ Vgl. z. B. K. SCHWABE, *Chemische Kinetik und Polarographie, Abh. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math.-Naturw. Kl.* 44 (1955) 6. K. SCHWABE und R. TÜMLER, *Z. physik. Chem.* 1958, 224, Sonderheft, und die dort angegebene Literatur.

²² *Chem. Rev.* 57 (1957) 935.

²³ E. A. BRAUDE und E. S. STERN, *J. Chem. Soc. (London)* 1948, 1982.

²⁴ W. A. WEYL, *Trans. Soc. Glass Techn.* 35 (1951) 421; *J. Physic. Chem.* 49 (1955) 147; O. N. R. Technical Report No. 52, Contract N 6 - O. N. R. 269 T. 08.

²⁵ The Pennsylvania State University, University Park, Pa., Mineral Industries Contribution No. 55-59. Schon früher hatten P. CSAKI und A. DIETZEL durch EMK-Messungen den «inneren O_2 -Druck» von Gläsern bestimmt (*Glastechn. Ber.* 18 [1940] 297).

den Floßes einen rechten Winkel bilden. Silberfolien werden von beiden Seiten mit Hilfe von Quarzplatten auf die Glasstäbe aufgedrückt. Sie sind mit Platindrähten verschweißt, die zur Potentialableitung dienen. Das Ganze (vgl. Abb. 16) wird

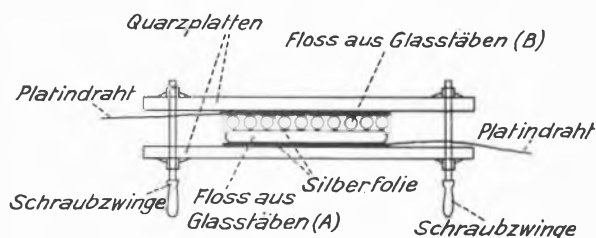


Abb. 16. Apparat zum Messen der EMK zwischen Gläsern verschiedener Zusammensetzung

in Luft auf etwa 500°C erhitzt. Wenn Stäbe aus Gläsern verschiedener Zusammensetzung (A und B) verwendet werden, tritt eine Potentialdifferenz auf; dabei ist die Silberfolie, die mit dem Glas höherer Azidität in Berührung steht (z. B. bei Natrongläsern dasjenige mit dem höheren SiO₂-Gehalt), immer positiv. Eine Kette



zeigt z. B. bei 509°C eine Spannung von +0,08 V, wobei sich das Vorzeichen auf die linke Silberelektrode bezieht, während eine Kette



bei 496°C -0,12 Volt zeigt.

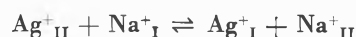
Man kann auf diese Weise die Azidität bzw. Basizität der Erdalkalien und anderer Zusätze messen. Z. B. ergibt sich, daß bei Ersatz des MgO in einem Glas der Zusammensetzung K₂O · MgO · 4 SiO₂ durch BaO das Glas «basischer» wird (vgl. Tabelle 6).

Tab. 6. EMK-Werte von Ketten aus zwei verschiedenen Gläsern, gemessen mit der in Abb. 16 dargestellten Apparatur bei 500°C

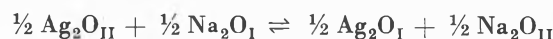
| Glas I | Glas II | EMK (Volt) Vorzeichen von Glas I |
|---|---|--|
| K ₂ O · 0,75 MgO · 0,25 BaO · 4 SiO ₂ | K ₂ O · MgO · 4 SiO ₂ | -0,015 |
| K ₂ O · 0,50 MgO · 0,50 BaO · 4 SiO ₂ | K ₂ O · MgO · 4 SiO ₂ | -0,03 |
| K ₂ O · 0,25 MgO · 0,75 BaO · 4 SiO ₂ | K ₂ O · MgO · 4 SiO ₂ | -0,045 |
| K ₂ O · BaO · 4 SiO ₂ | K ₂ O · MgO · 4 SiO ₂ | -0,06 |

Beim Erhitzen auf 500°C in Luft bildet sich Ag₂O, das in die Oberfläche der Gläser eindiffundiert, und es

wird angenommen, daß der Kettenvorgang in einem Ionenaustausch nach



bzw.



besteht. Wenn man annimmt, daß die Gläser mit Ag₂O gesättigt sind und keine Diffusionspotentiale mehr auftreten, gibt die Kettenspannung *E* den Unterschied in der partiellen molaren freien Enthalpie ($\bar{G}_{\text{Na}_2\text{O}}$) des Na₂O in den beiden Gläsern an:

$$-E \cdot 2F = \bar{G}_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{II}}} - \bar{G}_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{I}}} = RT \ln \frac{a_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{II}}}}{a_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{I}}}}$$

wobei $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ die Aktivität des Na₂O ist. Man kann nun die Aktivität des Na₂O bzw. $\bar{G}_{\text{Na}_2\text{O}}$ als Maß für die Basizität des Glases verwenden, die dann von 1 für reines Na₂O bis 0 (z. B. für SiO₂) variieren könnte. Vergleiche mit Na₂O-freien Gläsern sind nicht ohne weiteres möglich, man kann auf diesem Wege ohne zusätzliche, willkürliche Annahmen nur Gläser mit gleichem Alkaliion vergleichen.

Diese Aziditäten zu denen in Wasser oder organischen Medien in Beziehung zu setzen ist natürlich noch weniger möglich. Immerhin ist es sehr wertvoll, daß durch diesen Vorschlag für einen neuen Bereich der Chemie die Möglichkeit erschlossen wird, Aziditäten zu vergleichen.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß praktische Aziditätsmaße nur für solche Medien, deren Azidität durch solvatisierte Protonen hervorgerufen wird, zur Verfügung stehen. Die potentiometrischen, kolorimetrischen und katalytischen Aziditätsmaße sind im allgemeinen nicht miteinander vergleichbar. *p*H-Werte, bezogen auf $a_{\pm} = 1$ in Wasser, zeigen denselben Verlauf wie die konventionellen *p*H_K-Werte, wenn man bei konstanter Elektrolytzusammensetzung von Wasser zu organischen Lösungsmitteln übergeht. Sie können zum Vergleich zwischen Azidität in Wasser und solchen Lösungsmitteln herangezogen werden, wie polarographische Untersuchungen zeigen, obwohl der konventionelle *p*H_K-Wert keine thermodynamisch einwandfreie Größe darstellt. Die HAMMETT-Funktion zeigt im allgemeinen eine andere Mediumabhängigkeit als *p*H_{S'} und *p*H' und gestattet ebensowenig Aziditätsvergleiche mit wäßrigen Lösungen wie die Geschwindigkeitskonstante beliebiger, von der Wasserstoffionenkonzentration abhängiger Reaktionen. Damit zeigt sich, daß der vor genau fünfzig Jahren von SÖRENSEN geschaffene *p*H-Wert zwar seine praktische Bedeutung als Aziditätsmaß behalten hat, aber daß seine physikalische Bedeutung problematisch geworden ist, und durch die Entwicklung der Thermodynamik und Elektrolyttheorie viele neue Fragen aufgeworfen sind: «Zuwachs an Kenntnis ist Zuwachs an Unruhe.»

Der Aufschluß von Holz zu Zellstoff als topochemische Reaktion

Von H. BUCHER

Laboratorium der Cellulosefabrik Attisholz AG, vorm. Dr. B. Sieber

Herrn Prof. Dr. WALTER FEITKNECHT zum 60. Geburtstag

Das Holz als Papierrohstoff

Gelegentlich pflegt man den Grad der Zivilisation eines Landes mit dem Verbrauch an Papier pro Kopf der Bevölkerung zu messen. Tatsächlich hat denn auch der Papierverbrauch mit der technischen Entwicklung der Menschheit ganz außerordentlich zugenommen. Die Weltproduktion an Papier betrug, nach Angaben von Professor H. TROMP (ETH),

| | | |
|-------------------------|------|------------------------|
| Zeitungspapier im Jahre | 1946 | 6 550 000 Tonnen/Jahr |
| | 1955 | 11 410 000 Tonnen/Jahr |
| andere Papiere | 1946 | 13 690 000 Tonnen/Jahr |
| | 1955 | 25 820 000 Tonnen/Jahr |
| Karton | 1946 | 10 070 000 Tonnen/Jahr |
| | 1955 | 18 860 000 Tonnen/Jahr |

Die Entwicklung einer derartigen Produktion ist nur möglich, wenn die entsprechende Rohstoffbeschaffung gesichert ist. Papier wird aus den natürlichen cellulosefasernen Fasern pflanzlicher Materialien hergestellt. In antiker Zeit waren es Fasern bestimmter, geeigneter Pflanzenarten, wie Papyrus und Maulbeerbaumrinde, später kamen dazu pflanzliche Haare und Bastfasern (Baumwolle, Leinen), die durch Verarbeitung von Lumpen gewonnen wurden. Diese Stoffe werden auch heute noch für bestimmte Spezialpapiere verwendet. Die außerordentliche Entwicklung der Papierproduktion wurde hingegen erst möglich, als es in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts gelang, eine viel ergiebigere Quelle für Cellulosefasern auf chemischem Weg zu erschließen und das Holz als Rohstoff für die Papierfabrikation nutzbar zu machen.

Als besonders geeignet zur Papierherstellung haben sich die verhältnismäßig langen Fasern der *Nadelhölzer* erwiesen. Der gewaltige Anstieg des Papierverbrauchs macht es aber notwendig, heute wiederum neue Quellen zu erschließen, und es besteht zurzeit das merkbare Bestreben, geeignete Verfahren auszuarbeiten, um auch aus den *Laubhölzern*, mit ihren kürzeren und schwächeren Fasern, hochwertige Zellstoffe zu gewinnen, die sich für die Papierfabrikation eignen. Hierdurch würden die reichen Holzvorkommen der tropischen Wälder in vermehrtem Maße für die Papierherstellung nutzbar gemacht. Damit zeichnet sich ein kommender Anstieg der Produktion von Papier ab, der sich besonders in bisher weniger industrialisierten Teilen der Erde zu entwickeln beginnt.

Die beschriebenen Verhältnisse führen dazu, daß – unter den verschiedenartigen Problemen der Holz-

chemie – der Bearbeitung der Fragen des Aufschlusses von Holz zu Zellstoff eine hervorragende Bedeutung zukommt.

Der chemische Aufbau des Holzes

Nach der Art der Stoffaufteilung in der Chemie lassen sich die Komponenten des Holzes in drei Gruppen zusammenfassen:

Cellulose
Holzpolyosen (nichtcellulose Kohlehydrate)
Lignin

Cellulose

A. PAYEN (1795–1871) wies im Jahre 1838 nach, daß alle pflanzlichen Zellwände aus einer gleichartigen Substanz bestehen, die er nach ihrem Vorkommen «Cellulose» nannte. Er erkannte auch, daß die Cellulose in ihren Eigenschaften wechselt, und führte dies auf eingelagerte Begleitstoffe zurück, die er als «Inkrusten» bezeichnete. PAYENS Vorstellungen haben bis heute ihre Gültigkeit behalten. Cellulose besteht aus hochpolymeren Kettenmolekülen mit D-Glucosegliedern, die 1,4- β -glucosidisch verknüpft sind. Strukturell ist Cellulose somit als linearpolymere Cellobiose-molekül aufzufassen (Abb. 1). Der Polymerisationsgrad beträgt bei Holzcellulose mindestens 3000. Allerdings konnte noch nicht entschieden werden, ob die Moleküle im nativen Zustand von einheitlicher Länge oder ob sie polymolekular sind. Es bestehen Abweichungen von der gezeigten Idealformel, indem in Abständen von etwa 500 Glucoseeinheiten Bindungen vorhanden sind, die 1000- bis 5000 mal schneller hydrolytisch gespalten werden als die β -glucosidische Bindung³⁵. Außerdem enthalten die Cellulosemoleküle in wechselnder Menge Carboxyl- und Methoxylgruppen. In kleinsten Bereichen sind die Celluloseketten gittermäßig geordnet. Die kristallinen Bereiche bilden Mizellen, die etwa 30 bis 40 Å breit und 80 bis 100 Å dick sind, d. h. sie haben einen flachen, rechteckigen oder elliptischen Querschnitt (Achsenverhältnis 1 : 3). Durch die sehr langen, durchlaufenden Fadenmoleküle sind die Mizellen zu *Mizellarsträngen* (Elementar fibrillen) verbunden, wobei periodisch Zonen geringerer Ordnung auftreten (Abb. 1).

An der Oberfläche der Mizellarstränge sind Hemicellulosen und ungeordnete, quellbare Cellulosemoleküle adsorbiert. Sie wirken als Schutzkolloid und trennen die Stränge. Zwischen den Elementar fibrillen liegen intermizellare Kapillarräume verschiedener Größe, die zugänglich für niedermolekulare Stoffe (Flüssigkeiten,

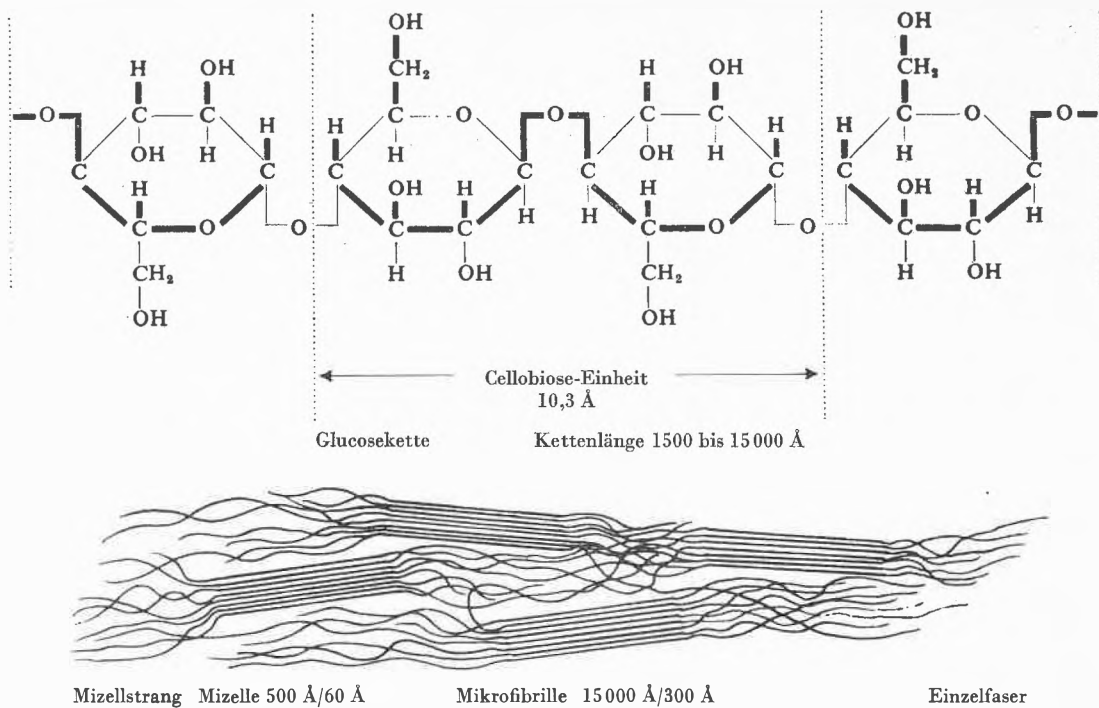


Abb. 1. Struktur der Cellulose: Cellulosemolekül, Mizelle, Mikrofibrille (nach J. WEGMANN⁴¹)

Quellmittel, Farbstoffe) sind. Hier ist auch das inkrustrierende Lignin eingelagert. Die Elementarfibrillen sind in größere Einheiten von 250 bis 300 Å Durchmesser, den *Mikrofibrillen*, zusammengeslossen, die elektro-nenoptisch als individuelle Gebilde sichtbar sind.

Holzpolyosen

Außer Cellulose enthält das Holz Kohlehydrate, die leichter hydrolysiert sind und die bei der Hydrolyse neben Glucose auch nichtglucosidische Zucker wie Mannose, Galaktose, Xylose, Arabinose sowie verschiedenartige Uronsäuren geben. Die polymeren nichtglucosidischen Kohlehydrate werden *Holzpolyosen* oder *Cellulosebegleiter* genannt. Man unterscheidet zwischen orientierten Polyosen, den *Cellulosenen*, und amorphen Polyosen, den *Hemicellulosen*. Die Gesamtheit der polymeren Kohlehydrate des Holzes nennt man *Holzc ellulose*.

Die Konstitution der Holzpolyosen ist recht kompliziert, konnte aber für einige Vertreter aufgeklärt werden. Abb. 2 zeigt das Strukturprinzip eines verbreiteten Xylans.

Lignin

Die älteren Pflanzengewebe sind verholzt. Die Verholzung beruht auf einer Inkrustierung der Zellmembranen mit Lignin. Im Gegensatz zur Holocellulose ist Lignin aromatischer Natur. Lignin entsteht aus Koniferylalkohol, der sich als Glykosid im Kambialsaft der Bäume findet. Durch enzymatische Spaltung und Dehydrierung bilden sich verschiedene, teils mesomere Produkte, die das Ligninmolekül aufbauen¹³.

Lignin ist völlig amorph und in das celluloseartige Gerüst eingelagert. Möglicherweise ist es chemisch an einen Teil der Kohlehydrate gebunden¹⁴.

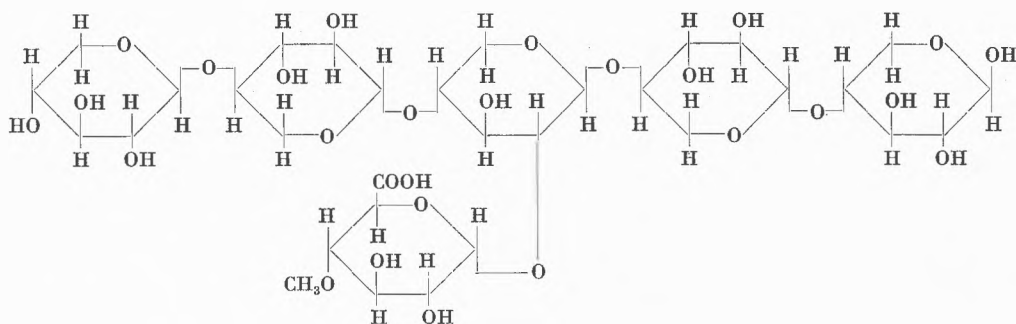


Abb. 2. Holzpolyosen (Hemicellulosen): saures Xylan

Holzaufschluß als topochemisches Problem

Das Bestreben des Holzaufschlusses geht dahin, das inkrustierte Lignin aus dem Holzgewebe zu entfernen unter Bewahrung der nativen Form (Faser) des Stoffes. Bei der Delignierung wird die Holzsubstanz in Cellulose übergeführt, ohne daß sich vorerst die äußere Form des Holzkörpers ändert, d.h. die Cellulose erscheint als *Pseudomorphose* des Holzes. Die chemischen Reaktionen spielen sich in kleinsten Räumen der mizellaren, submikroskopischen und mikroskopischen Strukturorganisation ab; sie sind örtlich an die Grenzflächen des Festkörpers gebunden und werden daher als *topochemische* Umsetzung maßgebend durch die Beschaffenheit des Reaktionsortes beeinflusst.

V. KOHLSCHÜTTER²⁵ faßte im Begriff der Topochemie die Betrachtung chemischer Reaktionen in ihren Beziehungen zur Oberflächenentwicklung der umgesetzten und der neugebildeten festen Stoffe zusammen. Die Vorstellungen wurden von W. FEITKNECHT¹¹ weiter entwickelt und fanden eine vielfache Anwendung in der Festkörperchemie. R. O. HERZOG¹⁸ übertrug die topochemische Betrachtung erstmals auf die Umsetzung hochpolymerer organischer Naturstoffe.

Die Agenzien, die zum Aufschluß des Holzes eingesetzt werden, sind denkbar unspezifisch. Holz läßt sich zu Cellulose umsetzen durch Behandlung mit Säuren, Alkalien, Lösungen neutraler und saurer Salze, mit oxydierenden und reduzierenden Chemikalien, mit organischen Flüssigkeiten. Es ist offensichtlich, daß die chemischen Vorgänge hierbei nicht nach einem gleichartigen Schema verlaufen können, abgesehen davon, daß auch das Holz, je nach Art, erhebliche Unterschiede der chemischen Zusammensetzung aufweist. Man hat mit verschiedenen Reaktionsmechanismen (wie Sulfonierung, Sulfidierung, Hydrolyse, Sulfitolysen, Chlorierung, Oxydation, Alkalisierung usw.), mit unterschiedlichen Zwischenstufen und schließlich mit verschieden gearteten Pseudomorphosen zu rechnen. Es bestehen aber unter den verschiedenen Reaktionsmechanismen verbindende Gesichtspunkte, nach denen die chemischen Umsetzungen unter gemeinsamen Aspekten betrachtet werden können³⁴.

Wir müssen das Reaktionsgeschehen für die topochemische Betrachtung zusammenfassend als *Delignierung* beschreiben und des weiteren im Auge behalten, daß neben der Delignierung eine hydrolytische Spaltung und ein Abbau eines Teiles der Holocellulose zu Oligosacchariden und Zuckern stattfindet.

Als topochemisches Problem ist die ganze chemische Fragestellung nach den morphologischen Gegebenheiten aufzulösen. Die morphologische Untersuchung wird damit in den Vordergrund gestellt.

Holz als kapillares System

Wie alle pflanzlichen Organismen ist Holz aus Zellen aufgebaut. Die Holzzellen haben die Gestalt von Fasern,

die größtenteils parallel in der Längsrichtung des Stammes liegen. Das Holzgewebe wird von den Zellmembranen gebildet, die das leere Lumen umschließen, nachdem der Zellinhalt (Protoplasma) während der Zellentwicklung zur Verdickung und Stabilisierung der Membran verbraucht wurde (Abb. 3).

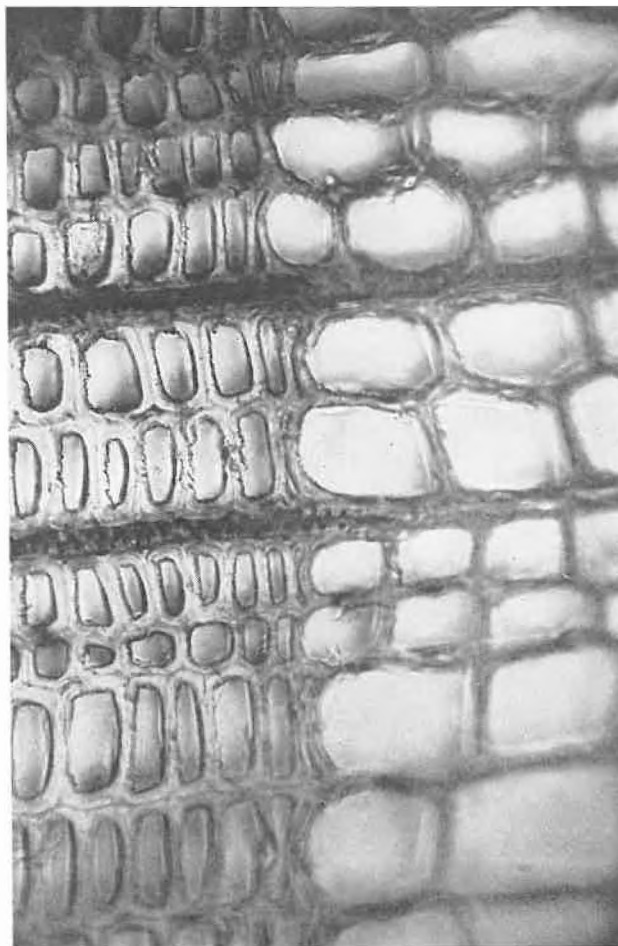


Abb. 3. Querschnitt durch Fichtenholz. Gewebe von Zellmembranen mit weitem Lumen im Frühholz und engem Lumen in den Herbstzellen (Spätholz). 360 ×

Im mikroskopischen Bilde erscheinen die Fasern der Nadelhölzer, die Tracheiden, als ungefähr 3 bis 4 mm lange und 20 bis 40 μ breite Röhrchen. Im Frühjahr entstehen dünnwandige und weitleumige Zellen. Im Verlauf des Sommers bilden sich Fasern mit immer stärkeren Wänden und engerem Lumen. Den Übergang von den im Herbst entstandenen Spätholzzellen zu den weitleumigen Frühholzzellen sieht man von bloßem Auge als Jahringgrenze. An beiden Enden laufen die Fasern in Spitzen aus und sind geschlossen. Sie bilden demnach feine, geschlossene Kapillaren. Untereinander stehen sie durch Poren – in der Botanik Tüpfel genannt – in Verbindung. Die runden Hoftüpfel sind ein typisches Merkmal aller Nadelholztracheiden (Abb. 4). Man findet sie nur in den radialen Wänden der Holzfasern; sie stellen eine direkte Verbindung zwischen den Faserlumina in tangentialer Richtung her. An den Tüpfelstellen sind die sich berührenden Faserwände etwas auseinandergewölbt und lassen zwischen den Fasern den Tüpfelhohraum frei. Der Tüpfelraum ist durch eine feine Lamelle, die Schließhaut oder Torus, geteilt. Gegen die Tüpfelöffnung in der Zellwand gedrückt, kann der Torus den Flüssigkeitsdurchgang sperren. In

der Randzone besitzt die Schließhaut Perforationen verschiedener Gestalt, die zuerst von I. W. BAILEY² bei lichtmikroskopischen Untersuchungen entdeckt wurden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von LIESE und FAHNENBROCK²⁷ vermittelten ein genaueres Bild der Struktur dieser Randperforationen. Vom Torus laufen feine Haltefäden radial zum Tüpfelrand. Zwischen den Haltefäden können Flüssigkeiten und kolloidale Lösungsteilchen durchtreten. Aus den Feinstrukturbildern und durch Filtrationsversuche wurden für die Randperforationen übereinstimmend Porengrößen zwischen 130 und 200 m μ ermittelt^{26,37}. Eine erhebliche irreversible Porosität des Torus selber kann infolge Verhornungsvorgängen im trockenen Holz entstehen, indem zufolge der Trocknung eine Verschiebung und Zusammenschluß von Fibrillen zu größeren Verbänden und dadurch eine Porenbildung in der Struktur der Schließhaut erfolgt^{37,19}.

In radialer Richtung des Holzstammes laufen von der Rinde gegen das Innere Markstrahlen, ein Gewebe, das aus wenigen, in einer Reihe übereinanderliegenden, kurzen Faserzellen besteht. In Radialschnitten (Abb. 3) kreuzen die Markstrahlzellen die Tracheiden. Zwischen beiden besteht eine Verbindung durch kleinere oder größere Poren, die als einfache Tüpfel ausgebildet sind. Flüssigkeiten können von den Tracheiden in die Markstrahlen treten, hier in radialer Richtung durch das Holz dringen und in andere Tracheiden übergehen. Imprägnierungsversuche haben gezeigt, daß die Lösungen tatsächlich diesen Weg nehmen³⁶.

Im folgenden wird die Topochemie des Holzaufschlusses am Beispiel der Nadelhölzer (Fichte, *Picea excelsa*) untersucht.

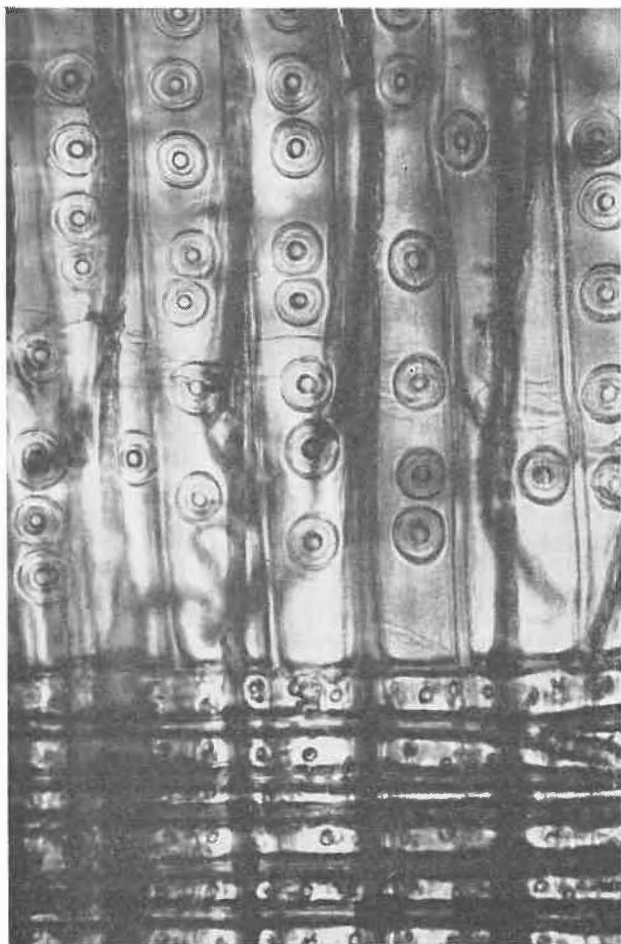


Abb. 4. Radialer Längsschnitt durch Fichtenholz. Tracheiden mit Hoftüpfeln; Markstrahlzellen liegen quer zu den Fasern. 360 \times

Der Vollständigkeit halber sei hier aber auch kurz der besondere anatomische Bau der *Laubhölzer* besprochen. Die Laubholzfasern liegen wie diejenigen des Nadelholzes parallel zur Längsrichtung des Stammes. Die Fasern sind aber kürzer und dünner (Länge etwa 2 mm, Breite 20 μ). Es fehlen die ausgeprägten Unterschiede zwischen Frühholz- und Spätholzfasern. Die Laubholzfasern dienen im Stamm als Stützgewebe und nicht zur Wasserleitung wie die Nadelholztracheiden. Es fehlen daher gewöhnlich die Tüpfel in den Faserwänden, und das Lumen ist nur durch die Zellwand hindurch zugänglich. Die Wasserleitung erfolgt durch Gefäße (Tracheen). Diese bilden weitlumige Wasserleitungsbahnen. Über zahlreiche Poren stehen die Gefäße mit benachbarten Gefäßen und Zellen sowie mit den Markstrahlzellen in Verbindung.

So finden wir im Laubholzgewebe neben geschlossenen Kapillaren weite offene Leitungssysteme. Die Flüssigkeitsbewegung bei der Imprägnierung von Laubholz ist daher schwerer zu übersehen als beim Nadelholz.

Über das beschriebene Kapillarsystem können die Reaktionsflüssigkeiten den ganzen Holzkörper durchdringen. Es ist zu ersehen, daß sie besonders vom Lumen der Zellen her an die Faserwand gelangen müssen. Die Zellwand ihrerseits schließt nochmals ein bedeutend feineres submikroskopisches Kapillarsystem ein, das von den interzellulären Räumen gebildet wird^{15,16}. Dieses System ist für die Reagenzien nur durch Diffusion zugänglich. Teilweise ist es von inkrustierenden Substanzen, Hemicellulosen, quellbarer Cellulose usw. erfüllt. Es ändert im Verlauf des Aufschlusses seine Porosität infolge Herauslösens und Aufquellens dieser Substanzen. Große Kolloide können nicht in die Holzmembran eindringen, und es stellen sich Ultrafiltrations- und osmotische Effekte ein. Die Kapillarität des submikroskopischen Systems ist immerhin derart bemessen, daß auch verhältnismäßig große Farbstoffmoleküle in die Holz-wände eintreten können; um so mehr muß dies für die niedermolekularen Aufschlußmittel der Fall sein.

In den komplizierten Verhältnissen des mikroskopischen und submikroskopischen kapillaren Hohlraum-systems findet manches Phänomen des chemischen Holzaufschlusses seine Deutung.

Die Organisation der Holzzellwände

Für die pseudomorphe Umwandlung des Holzes zu Cellulose wird die Zellwand selber zum Ort der topochemischen Reaktionen.

Aus mikroskopisch zu beobachtenden Erscheinungen weiß man schon sehr lange, daß die Zellwände und ihr Verband im Gewebe in konzentrische lamellare Schichten aufzuteilen sind. Die auf der optischen Phänomenologie an Querschnitten des Holzes beruhende Unterteilung hat auch eine entwicklungsgeschichtliche Deutung und eine entsprechende terminologische Zuordnung erfahren²³ (Abb. 5).

Man bezeichnet mit

0 Mittellamelle (0): Das zwischen den Zellen liegende, amorphe Material, zur Hauptsache aus Lignin bestehend.

- 1 Primärwand (P): Die erste jeder Zelle individuell zugehörige cellulosische Schicht, die in den kambialen Zellen die Zellwand bildet (daher auch als Kambialwand bezeichnet).
- 2 Außenschicht der Sekundärwand (S_1): Erste Schicht der sekundären Wandverdickung. Sie zeigt im Querschnitt starke Doppelbrechung, d.h. die mizellare Orientierung liegt mehr transversal zur Faserlängsachse. Sie wurde früher als Primärlamelle²⁹ und neuerdings als Übergangslamelle³⁰ bezeichnet.
- 3 Sekundärwand (S_2): Hauptschicht der Faserwand, besteht vorwiegend aus Cellulose mit steiler, nahezu achsenparalleler Orientierung. Doppelbrechung daher schwach oder fehlend.
- 4 Innenschicht der Sekundärwand (S_3) Tertiärwand (T): Wandbegrenzung gegen das Lumen, mit besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften und besonderer Struktur, die sie von der sekundären Wandverdickung unterscheidet. Im Querschnitt oft deutliche Doppelbrechung.

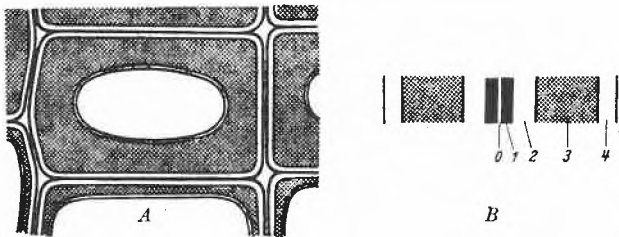


Abb. 5. Schichtung der Zellwand (nach KERR und BAILEY²³):
 A Querschnitt, B Schichtenfolge im Längsschnitt. 0 Mittellamelle,
 1 Primärwand (P), 2 Außenschicht (S_1), 3 mittlere Schicht (S_2),
 4 Innenschicht der Sekundärwand oder Tertiärwand (S_3 , T)

Die Untersuchungsverfahren

a) Mikroskopie von Querschnitten durch Holz

Die morphologische Untersuchung der Veränderungen des Holzes beim Aufschluß erfolgt am besten durch Beobachtungen an Querschnitten. Die Folge der verschiedenen Schichten und ihre Beeinflussung durch die chemischen Umsetzungen ist hier zu überblicken. Neben Beobachtungen der morphologischen Veränderungen kann die Delignierung auch durch mikrochemische Färbungen sichtbar gemacht werden⁴. Diese sind vielfach nicht allzu spezifisch¹⁷. Weitherhin kann aus Veränderungen der Doppelbrechung auf strukturelle Wandlungen im Membrangefüge geschlossen werden.

Mit fortschreitender Delignierung wird es schwieriger, die Proben ohne Deformation oder Zerfaserung durch das Messer zu schneiden. Präparativ ist es am einfachsten, zuerst die Schnitte herzustellen und diese chemisch aufzuschließen. Beim Aufschluß von Querschnitten werden die Einflüsse der Penetration und der Diffusion durch die Zellwand ausgeschaltet, da die verschiedenen Membranschichten von der Stirnseite her direkt zugänglich sind. Vergleichende Untersuchungen an Proben, die erst nach dem Aufschluß geschnitten, und an Proben, die als Schnitte aufgeschlossen wurden, ergaben recht interessante Anhaltspunkte über den Einfluß der Diffusionsvorgänge auf den Verlauf der topochemischen Reaktionen.

Für die vorliegenden Untersuchungen stellten wir die Beobachtungen beim Aufschluß mit Natriumchloritlösung in den Vordergrund, weil das Verfahren eine weitgehende Schonung der Kohlehydrate gewährleistet^{20,42}.

b) Quellungsversuche

Nachdem das Holz soweit aufgeschlossen ist, daß es in einzelne Fasern defibriert werden kann, finden wir in der Faserquellung ein Verfahren, das uns bedeutende Aussagen über die Beschaffenheit und den Erhaltungszustand der verschiedenen Wandschichten vermittelt.

Cellulosefasern quellen in bestimmten Lösungen sehr stark auf. Am bekanntesten sind das Schweizer-Reagens (Kupfer-II-tetraminhydroxyd, Cuoxam) und das Haller-Reagens (Kupferoxyd-äthylendiamin, Cuoxen). Lange Zeit waren diese alkalischen Kupferlösungen einzig dastehend, bis G. JAYME²¹ in den Arbeiten von W. FEITKNECHT¹² über reaktionsfähiges, laminardisperses Kobalhydroxyd den Schlüssel zur Herstellung einer Anzahl neuer wasserlöslicher Metallkomplexe (Co, Zn, Cd) fand, die sich zur Quellung von Cellulose eignen²².

Vor der völligen Dispersion nehmen die nativen Cellulosefasern charakteristische Quellungsformen an, die durch die Struktur der Membranen hervorgerufen werden. Die Quellungsbilder vermitteln daher ein Bild des strukturellen Aufbaues der natürlichen Pflanzenfasern. Den Vorgang bezeichnet man nach der auffallendsten Erscheinung allgemein als Kugelquellung (Abb. 22). Die Primärwand als äußerste Schicht der isolierten Faser wird durch den Druck der quellenden Cellulose gesprengt und umgibt die Faser als kräftiges Band. Die Außenschicht S_1 ist schwer quellbar und schnürt über kürzere oder längere Abschnitte die Faser ein. Zwischen diesen Teilen quillt die Sekundärwand S_2 in Form wohlgebildeter Kugeln auf. Im Innern der Faser erkennt man die schwer quellbare Tertiärwand als feinen Schlauch. Auf dem vorliegenden Bild wurde sie durch die gequollenen Kugeln hindurch nach außen geschoben.

Die verschiedenen Wandschichten können beim Quellen durch das von BUCHER⁵ entwickelte Verfahren der differenzierenden Färbung mit Viktoriablau B nachgewiesen und zugeordnet werden. Die Primärwand erscheint dabei blau, die Außenschicht der Sekundärwand S_1 und die Sekundärwand S_2 sind rot und die Tertiärwand ist blau gefärbt. Die Differenzierung beruht auf einem Indikatoreffekt. Der Farbstoff schlägt in alkalischem Medium von blau nach rot um. Durch besondere Affinitäten ist er an die Substanz der Tertiärwand und der Primärwand gebunden und bleibt dadurch unter bestimmten Voraussetzungen der Einwirkung des alkalischen Mediums entzogen. Es kann sich dabei um eine Fixierung durch Carboxylgruppen der Hemicellulosen oder Polyuronsäuren handeln. Während des Aufschlusses können diese Stoffe gelöst werden; die Blaufärbung verliert dann an Intensität und verschwindet schließlich ganz, obgleich die Anwesenheit der Wandteile auf Grund ihrer Morphologie noch zu erkennen ist.

Es ist jetzt zu zeigen, wie durch Anwendung der besprochenen Verfahren Einblick in das topochemische Geschehen beim Holzaufschluß erhalten werden kann.

Die Mittellamelle beim Holzaufschluß

Beim Aufschluß des Holzes wird der Verband des Holzgewebes gelöst und in Einzelfasern zerlegt. Den Vorgang bezeichnet man als Mazeration oder Defibrierung. Offensichtlich ist der chemische Angriff zu einem wesentlichen Teil auf das die Zellen verbindende Material, die interzelluläre Substanz oder Mittellamelle, gerichtet.

Die Mittellamelle liegt als sehr feine, lichtmikroskopisch kaum auflösbare Schicht zwischen den Fasern. In den Ecken, wo mehrere Zellen zusammenstoßen, nimmt sie einen breiteren Raum ein, indem sie Zwickel bildet.

Die Mittellamelle ist optisch isotrop, und elektronenmikroskopische Strukturuntersuchungen¹ ergaben, daß

die Schicht als völlig amorph zu betrachten ist. Die Mittellamelle enthält Pektinstoffe (Polyuronide), die besonders in unverholzten Geweben durch spezifische Färbung nachweisbar sind. Bei den verholzten Pflanzen ist die Hauptmenge des Lignins in der Mittelschicht (Mittellamelle und Primärwand) eingelagert^{7, 26}.

Beim Aufschluß von Querschnitten mit Calciumbisulfatlösung traten die ersten mikroskopisch sichtbaren Veränderungen an der Mittellamelle auf (Abb. 6). Die Interzellulärschicht quillt zwischen den Faserwänden auf. Dies ist besonders an den in radialer Richtung laufenden Lamellen zu bemerken, während die tangentialseitige Faserverbindung eng geschlossen bleibt. Es wird auch Substanz ausgelöst, und zwischen den Fasern bilden sich Rinnen, bis mit fortschreitender Reaktion sichtbare Lücken entstehen. Das Gewebe bleibt durch resistenteres Lignin in den Zwickeln zunächst noch verbunden (Abb. 7). Bis zur vollständigen Delignierung der Mittellamelle behalten die Faserwände ihre ursprüngliche starre polygonale Querschnittsform. Unter Anwendung einer leichten mechanischen Beanspruchung lassen sich dann die einzelnen Zellen trennen (Abb. 8). Erst gegen Ende der Delignierung beginnen die Wände

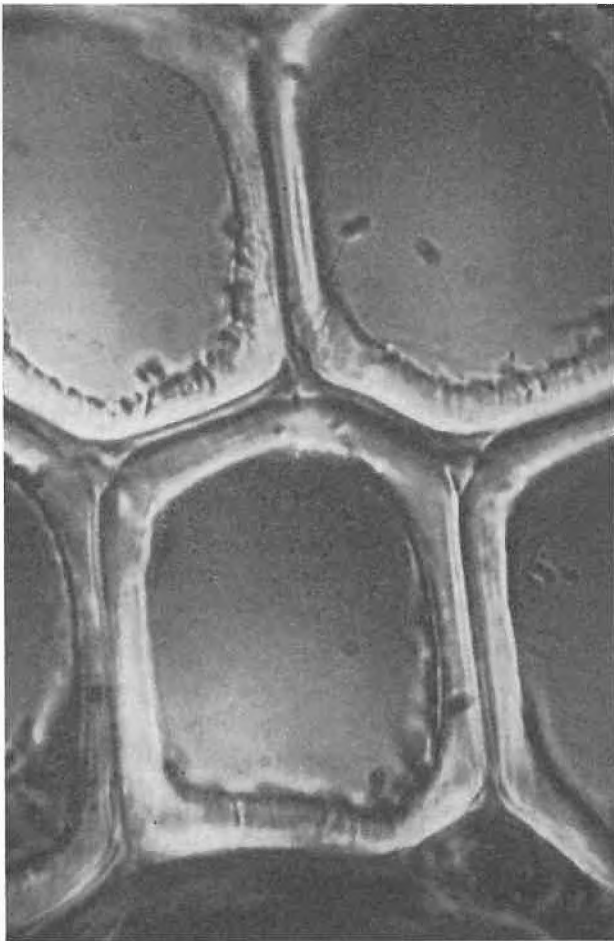


Abb. 6. Querschnitt durch Fichtenholz. Quellen der Mittellamelle beim Aufschluß mit Calciumbisulfat. 1600 ×

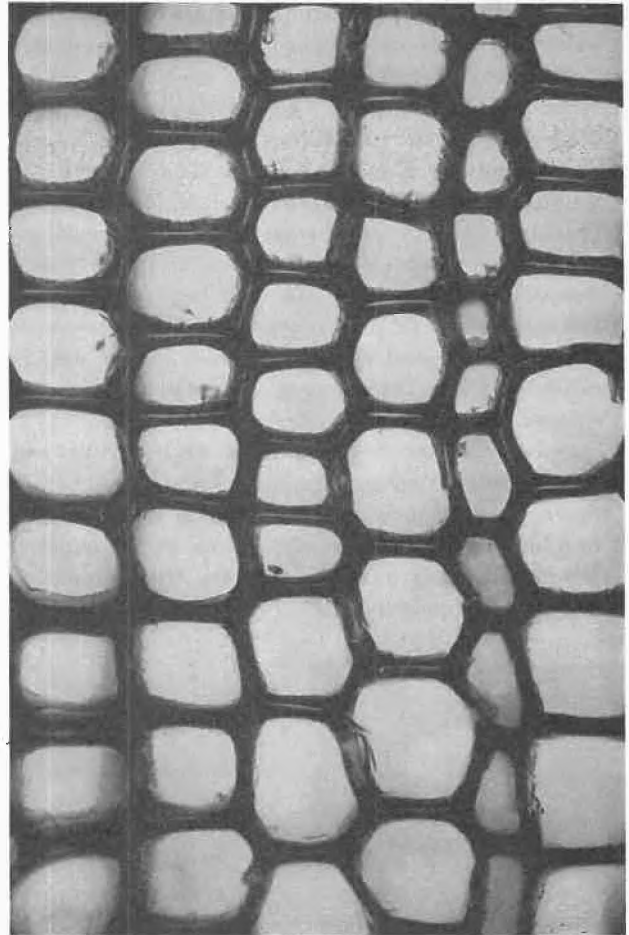


Abb. 7. Mittellamelle gelöst, Verbindung der Zellen durch ungelöstes Material an den Ecken der Fasern. 360 ×

ihre Stabilität zu verlieren; sie falten sich ein und fallen zusammen.

Wir zogen aus diesen Beobachtungen den Schluß, daß die *Reaktionsgeschwindigkeit* für die Delignierung der Mittellamelle größer sein muß als beim Herauslösen der Inkrusten und daß das Lignin in den Interzellularen (Zwickeln) und in den Ecken der Fasern eine dichtere Struktur haben muß⁷.

Die Primärwand

Die Primärwand wird in der Pflanzenhistologie oft mit der Mittellamelle zusammengezogen und die Kombination als Mittelschicht (*compound middle lamella*) bezeichnet. Wir haben hierin einen Hinweis, daß es nicht immer leicht fällt, eine bestimmte Einteilung und Zuordnung einzuhalten. Strukturell sind denn auch Mittellamelle und Primärwand ganz verschieden beschaffen. Im Gegensatz zur amorphen Substanz der Mittellamelle besteht die Primärwand aus einem netzförmig gelagerten System celluloseischer Mikrofibrillen. Die Primärwand gehört als äußere Begrenzungsschicht individuell zur Einzelfaser. Wenn sie auch oft bei der Mazeration angegriffen oder sogar zerstört wird, so ist sie bei der

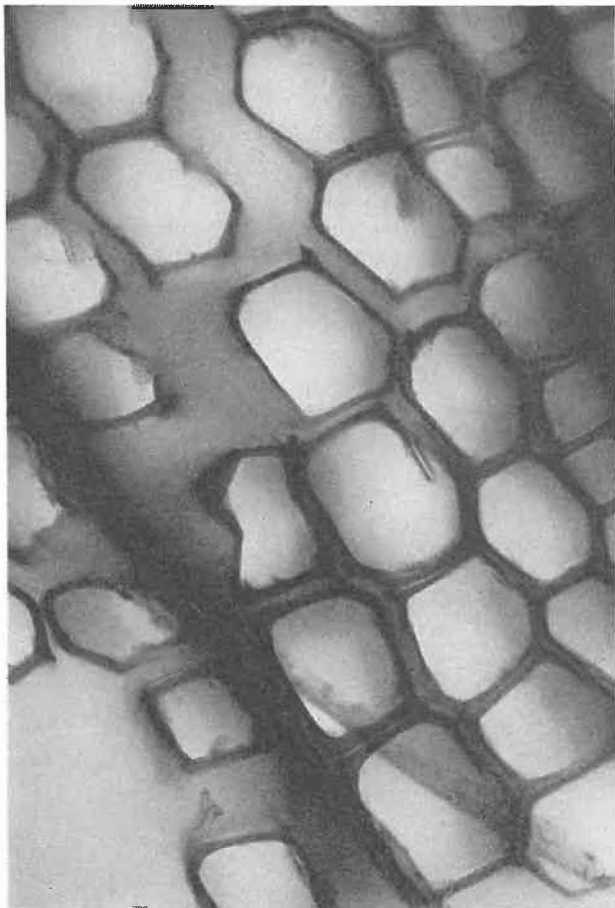


Abb. 8. Trennen des Gewebes in einzelne Fasern, die ihre ursprüngliche Form behalten. 360 ×

Untersuchung topochemischer Vorgänge jedenfalls der Zellwand zuzuordnen und nicht als Teil der Mittelschicht zu betrachten.

Die Primärwand läßt sich leicht durch Färbung mit Viktoriablau B und partielles Quellen neben der Außenschicht S_1 nachweisen. Die Primärwand erscheint als blaugefärbte Mantelschicht (Abb. 9) deutlich differenziert von der rotgefärbten Sekundärwand (vgl. auch nächsten Abschnitt zu S_1). Die hier gezeigte Faser wurde mit verhältnismäßig stark saurer Chloritlösung (pH 3,0) mazeriert. Die Primärwand ist längs und quer eingerissen, und einzelne Stücke sind abgesprungen. Die Schädigung ist auf einen hydrolytischen (und oxydativen?) Angriff durch die sauren Lösungen und anschließenden Abbau durch Alkalien (alkalisches Quellmittel) zurückzuführen. Kombinierte Säure-Alkali-Behandlung hat stets eine stärkere Schädigung der Holzpolyosen zur Folge. Dies darf man nicht übersehen, wenn durch saure Verfahren behandelte Zellstoff-Fasern nach der Methode der alkalischen Quellung untersucht werden. Nach alkalischem Aufschluß erscheint die Primärwand beim Quellen unbeschädigt als kräftiges Band, ähnlich wie bei schonendem Chloritaufschluß (Abb. 22). Nach saurem Aufschluß dagegen wird sie beim Quellen stark angegriffen und rasch aufgelöst.

An Querschnitten durch Holz war eine Beobachtung des Verhaltens der Primärwand beim Aufschluß nicht möglich. Sie ist schwach doppelbrechend und konnte infolge Überstrahlung neben der Außenschicht der Sekundärwand nicht erkannt werden.

Die Außenschicht der Sekundärwand (Übergangslamelle) S_1

In der sekundären Wandverdickung wurden von L. DIPPEL⁹ auf Grund der Doppelbrechungserscheinungen an Holzquerschnitten drei Schichten unterschieden. Man bezeichnet sie als Außenschicht, zentrale Schicht und Innenschicht der Sekundärwand (oder Tertiärwand). Die Außenschicht und die Innenschicht sind stark doppelbrechend. In ihnen liegen die Mizellarstränge mehr transversal zur Faserachse. Die zentrale Schicht läßt keine oder nur schwache Doppelbrechung erkennen; in ihr laufen die Mikrofibrillen steil in Richtung der Faserachse (Abb. 10).

Besonders auffallend ist die intensive Doppelbrechung der Außenschicht S_1 ; sie kann als deren besonderes Merkmal bezeichnet und zur Beurteilung der Vorgänge beim Holzaufschluß herangezogen werden. Es muß dabei

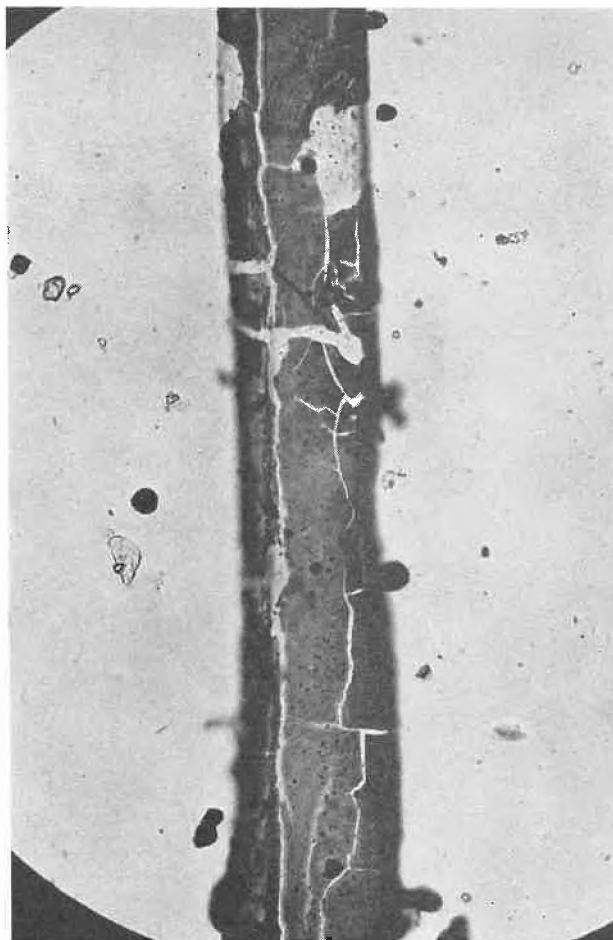


Abb. 9. Primärwand als Mantelschicht der isolierten Faser. Durch Holzaufschluß teilweise angegriffen. 360 ×

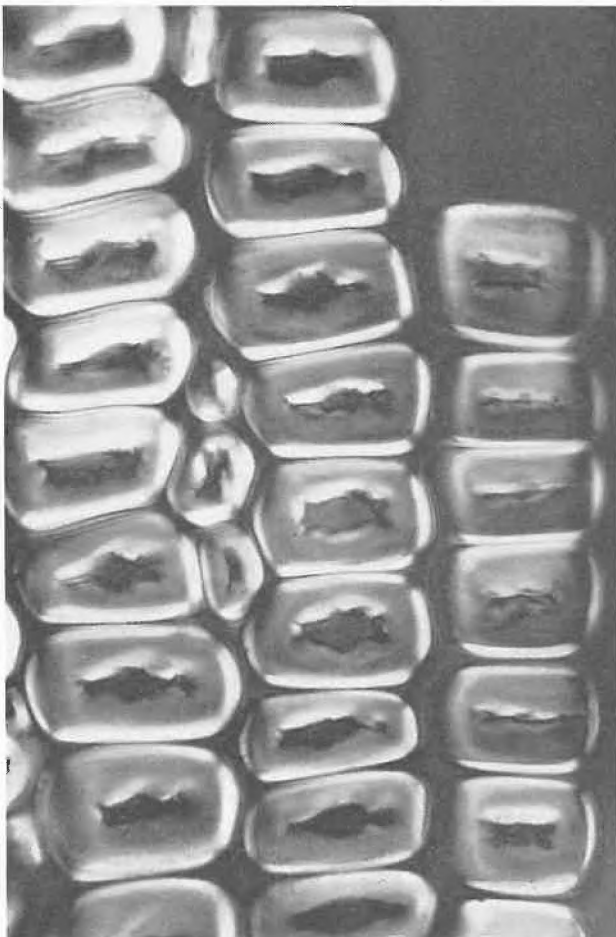
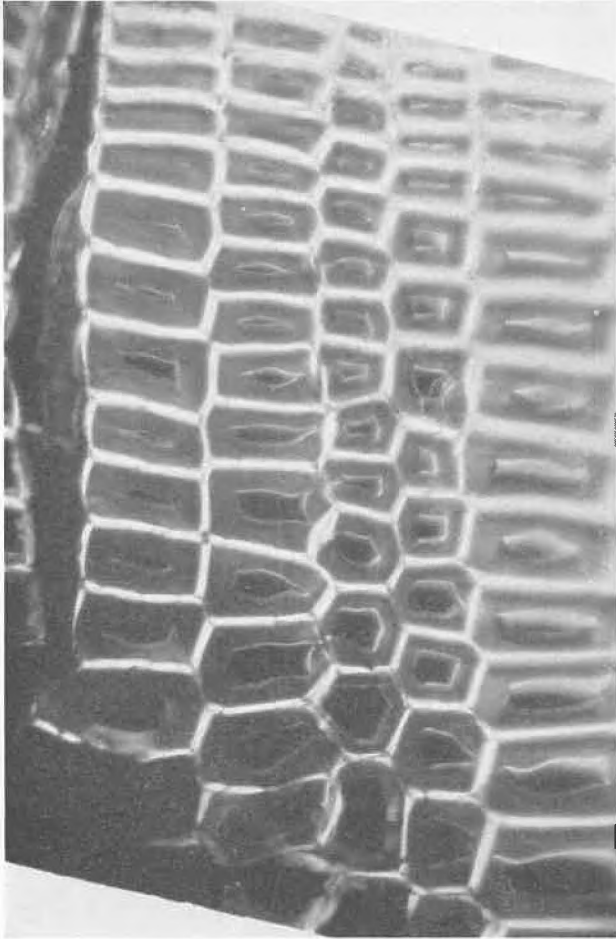


Abb. 10. Sekundäre Wandverdickung zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern; Doppelbrechung der Außenschicht und der Tertiärwand. 360 \times

beachtet werden, daß infolge Lichtstreuung in den Faserwänden erhebliche Überstrahlungen auftreten können.

Die Außenschicht zeigte eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen alle Aufschlußmittel. Beim Mazerieren mit schwach saurer Lösung von Natriumchlorit blieb die intensive Doppelbrechung bis gegen Schluß der Delignierung und bis zur Trennung in Einzelfasern bestehen.

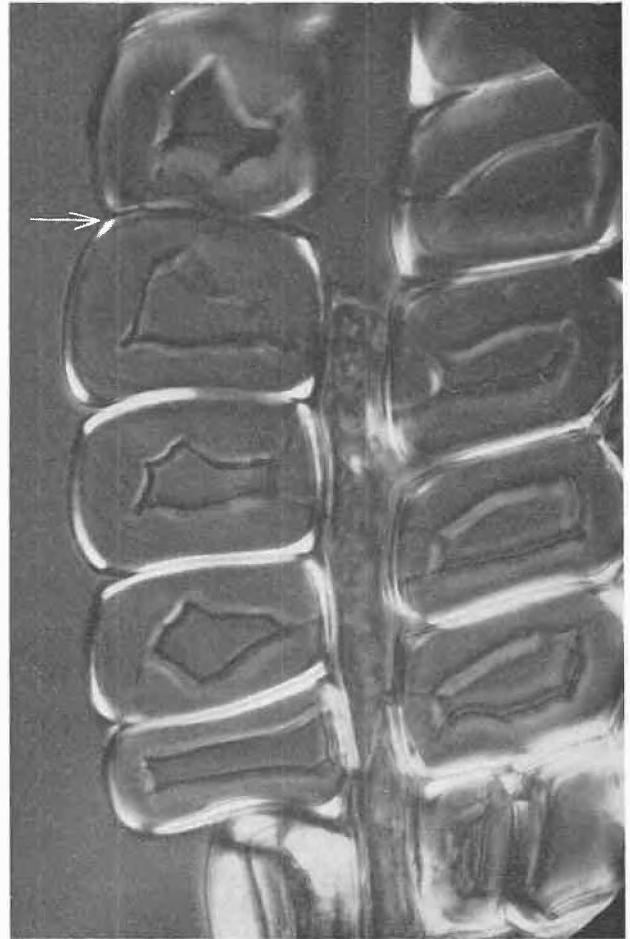


Abb. 12. Beim Trennen der Fasern nimmt die Doppelbrechung der Außenschicht ab (\uparrow). 720 \times

Abb. 11 zeigt ein solches Präparat. Die dunklen Unterbrechungen in den Ecken geben die Lage der Schwingungsebenen an. Beim Drehen des Präparates leuchteten auch die Ecken hell auf.

Sobald die Delignierung soweit fortgeschritten war, daß eine Trennung der Fasern erfolgte, nahm die Intensität der Doppelbrechung der Außenschicht erheblich ab. Dieses Stadium ist in Abb. 12 zu sehen. Überall, wo

Abb. 11. Mazeration eines Querschnittes durch Fichtenholz; die doppelbrechende Außenschicht ist völlig unbeschädigt. 720 \times

Abb. 13. Vollständige Mazeration, bevorzugte Trennung der Zellen in radialer Richtung; Doppelbrechung der Außenschicht sehr schwach. 720 ×

die Zellen im Begriff sind, sich voneinander zu lösen, verschwindet die Doppelbrechung. Nach vollständiger Trennung erkennt man sie nur noch als feinen, meist etwas unscharfen Saum an der äußeren Fasergränze (Abb. 13). Diese Beobachtung zeigt, daß durch die Mazeration die strenge Strukturordnung, die zur kräftigen und breiten Interferenz der Lichtwellen in der Außenschicht beiträgt, zum Teil gestört oder aufgelöst worden ist. Keineswegs aber wurde hierbei die Außenschicht entfernt. Sie begrenzt die Faser scharf nach außen und weist eine beachtliche Form- und Quellungsstabilität auf. Die Sekundärwand S_2 dagegen zeigt mit zunehmender Delignierung nach dem Lumen hin eine merkliche Aufquellung.

Die Beobachtungen über eine partielle Veränderung der Struktur der Außenschicht beim Mazerieren stützen die Befunde, wonach S_1 zweischichtig gebaut wäre und aus Lamellen mit einer gröberen und einer feineren Struktur von Mikro fibrillen bestehen würde^{10, 30, 39}. Bei der Behandlung von Fichtenholzquerschnitten mit Schwefelsäure und Natronlauge erwies sich die Außenschicht stabil gegen starke Säuren und Alkalien. Eine Veränderung der intensiven Doppelbrechung erfolgte nicht. Hingegen konnten interessante Beobachtungen über einen spezifisch lokalisierten Angriff gemacht werden, wenn eine kombinierte Behandlung mit Säure und Alkali vorgenommen wird, wie sie beim Lösen der Hemicellulosen aus Zellstoffen zur Anwendung kommt: Holzproben wurden nacheinander je 60 min in 58-prozentige Schwefelsäure bei 20°C, 18-prozentige Natronlauge bei 55°C, 4-prozentige Natronlauge bei 20°C eingelegt und anschließend Schnitte hergestellt. Auf den tangential gelegenen Mittellamellen waren im mikroskopischen Hellfeld dunkle punktförmige Angriffsstellen zwischen den Fasern zu beobachten. Im polarisierten Licht erwies es sich, daß die Außenschicht an diesen Stellen scharf unterbrochen ist (Abb. 14). Zwischen zwei Fasern traten jeweils ein bis drei solcher Unterbrechungen auf. In der Sekundärwand hatten sie keine Fortsetzung. An diesen Stellen muß in den äußeren Wandschichten hydrolysierbare und lösliche Substanz (Hemicellulosen) lokalisiert sein. Es konnte noch nicht aufgeklärt werden, ob es sich um porenähnliche Durchsetzungen handelt (Plasmodesmen), die in der Schnittebene liegen, oder um Schwächelinien in longitudinaler Richtung. Bei energischer Wirkung der Chemikalien wurden von den Angriffsstellen aus größere Teile der Außenschicht aufgelöst und zerstört (Abb. 15).

Die unterschiedlichen Phänomene beim Quellen von Fasern in Kupferoxydammoniak können in Zusammenhang mit der hier gezeigten lokalen Schwächung der

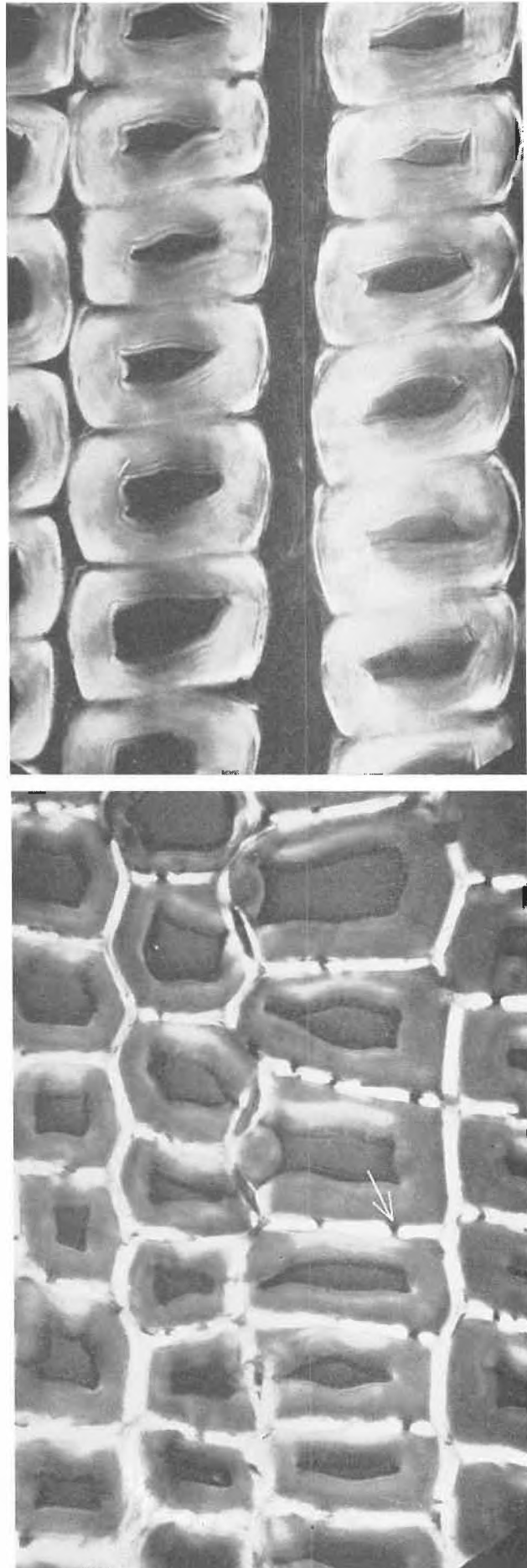


Abb. 14. Partiieller Angriff der Außenschicht durch kombinierte Säure/Alkali-Behandlung; Holzschnitt zwischen gekreuzten Nicols. 720 ×

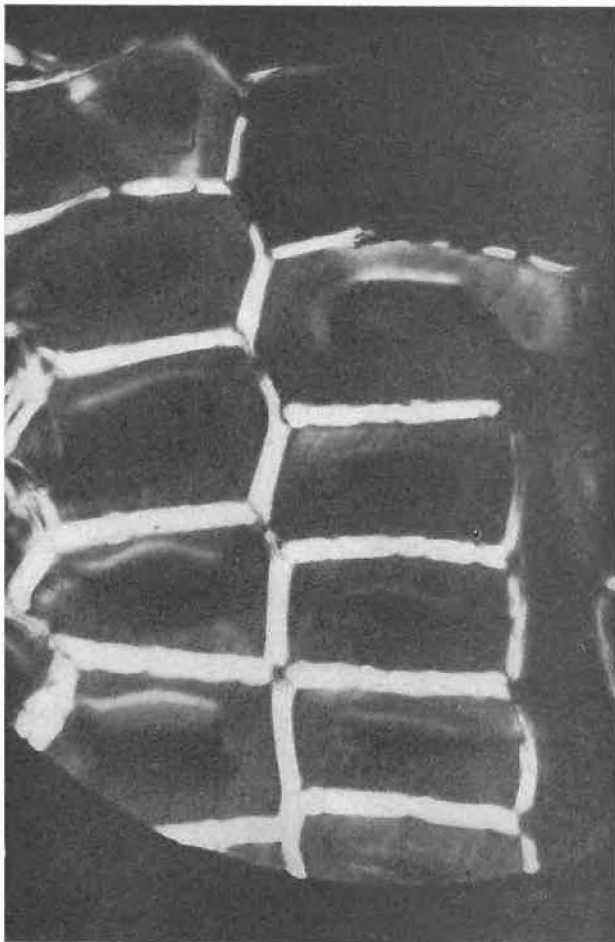


Abb. 15. Außenschicht nach Behandlung mit 58prozentiger Schwefelsäure und 18prozentiger Natronlauge teilweise zerstört. 720 ×

Außenschicht durch die chemische Vorbehandlung (Aufschluß und Bleichen) gebracht werden: Manchmal bleibt die Kugelquellung aus, die Außenschicht löst sich in Form eines Bandes ab, und die Sekundärwand quillt formlos auf (Abb. 23).

Auf Grund der vorliegenden Beobachtungen kann man schließen, daß – je nach Art der chemischen Behandlung (saure, alkalische oder kombinierte Agenzien) – bedeutende topochemische Unterschiede des Angriffes auf der Außenschicht der Sekundärwand bestehen, die eine verschiedenartige Schwächung zur Folge haben müssen.

Die Sekundärwand S_2

P. W. LANGE²⁶ fand eine erhebliche Durchlässigkeit der sekundären Wand für ultraviolettes Licht. Aus UV-Adsorptionsmessungen an mikroskopischen Schnitten berechnete er einen starken integralen Abfall des Ligningehaltes von der Mittelschicht nach dem Lumen. Aus Aufschlußversuchen an Querschnitten kann demgegenüber geschlossen werden, daß in der sekundären Wand immerhin merkliche Mengen Lignin inkrustiert sind, daß aber das Lignin in heterogener Verteilung lokal konzentriert erscheint:

Abb. 8: Bis zur Trennung in Einzelfasern behalten die Wände ihre Formstabilität. Die sekundäre Wand ist durch inkrustiertes Lignin, das nur langsam herausgelöst wird, versteift. Die Entfernung des Lignins aus der Sekundärwand erfolgt ungleichförmig, und es bilden sich zufolge der topochemischen Differenzierung im Verlauf des Aufschlusses neue Diskontinuitäten innerhalb der Faserwand. Auf Abb. 16 sind in den Ecken solche Unterschiede der Inkrustierung der Zellwand zu sehen. Sie zeigen sich auch in Form einer feinen Lamellierung der Faserwand, die beim leichten Anquellen der Fasern deutlich in Erscheinung tritt (Abb. 17). Eine ähnliche Lamellierung fanden PH. TRAYNARD und Mitarbeiter bei Querschnitten einer Anzahl Laubhölzer. Durch verschiedene chemische Umsetzungen konnte gezeigt werden, daß es sich hierbei um eine Einlagerung von Ligninstoffen handelt³⁸.

Mit fortschreitender Delignierung wird die Sekundärwand stark quellbar.

W. KLAUDITZ³⁸ hat die Zusammenhänge zwischen den Vorgängen beim Delignieren und der Quellbarkeit an Laubhölzern untersucht und so erklärt, daß beim Delignieren die hydrophobierende Wirkung des Lignins aufgehoben wird. Dann erfolgt eine Hydratation und Quellung der in der Zellwand eingelagerten Hemicellulosen, was eine Aufweitung des mizellaren Gefüges der Cellulosewand zur Folge hat.

Mit dieser Vorstellung können Unterschiede gedeutet werden, die sich beim alkalischen und sauren Aufschluß zeigten. Wurden Holzchnitte unter Mitwirkung von

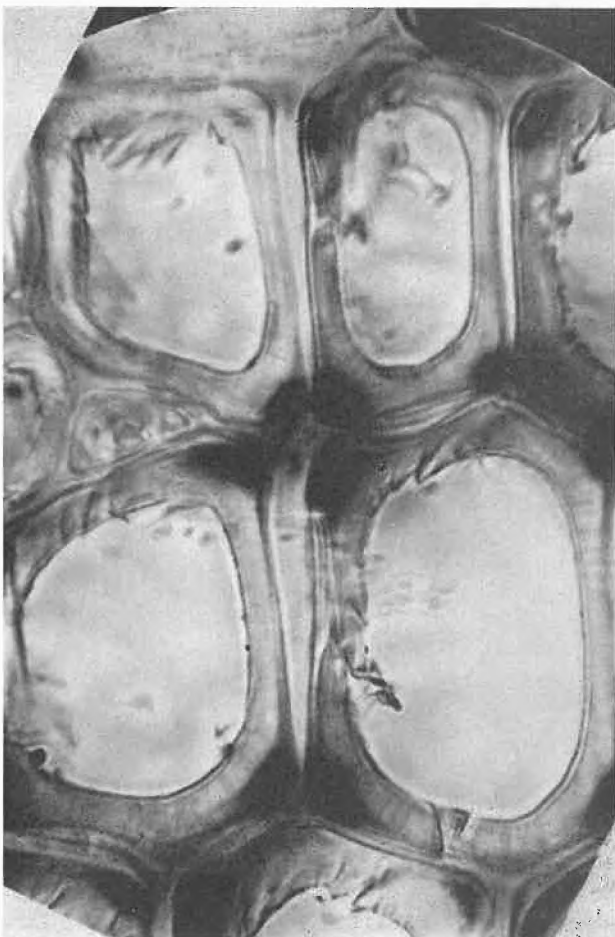


Abb. 16. Resistente Inkrustierung in den Ecken der Sekundärwand. 1600 ×

Abb. 18. Aufschluß mit alkalischen Lösungen. Infolge starker Quellung der Sekundärwand rundet sich die äußere Faserbegrenzung aus. 720 ×

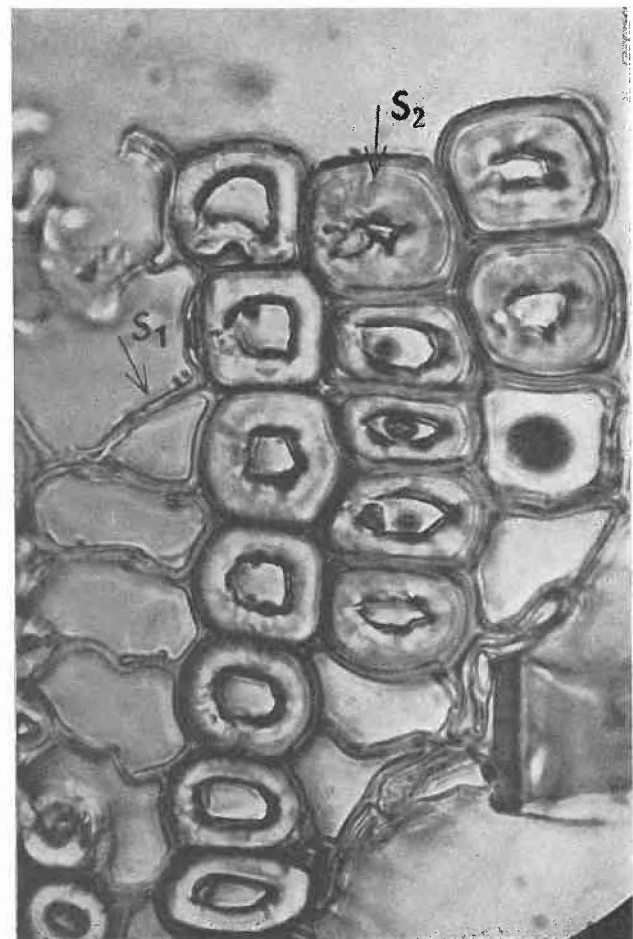
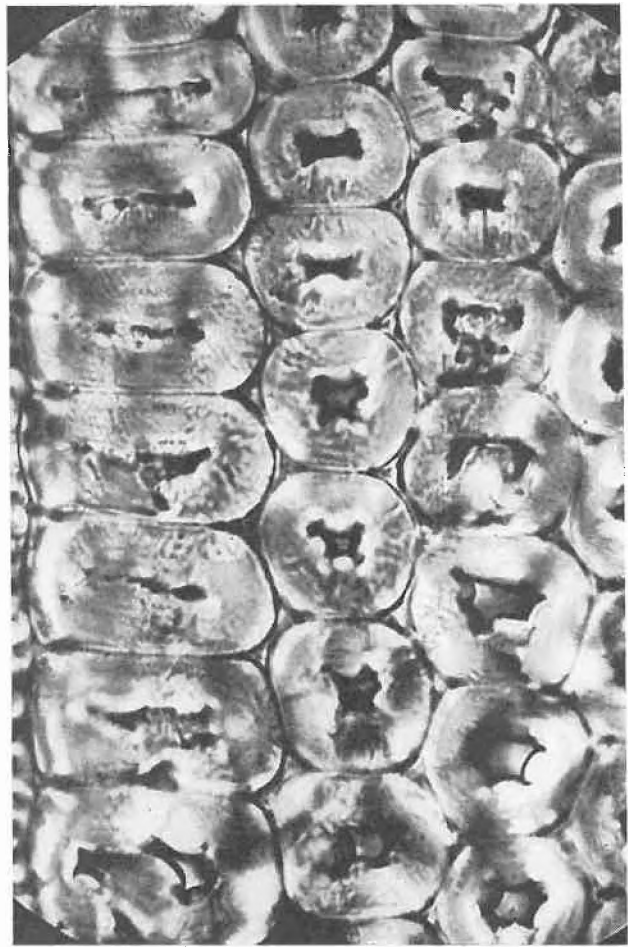
Alkali aufgeschlossen – erfolgte beispielsweise die Delignierung mit Natriumhypochlorit oder nach Vorbehandlung mit Natronlauge durch Natriumchlorit, durch schwach essigsaurer Natriumchloritlösung oder einfach durch Natronlauge –, so trat stets eine erhebliche Quellung der Sekundärwand ein, das Lumen verkleinerte sich und die quellungsresistente Außenschicht wurde unter dem Quelldruck gerundet (Abb. 18). Erfolgte die Delignierung in schwach essigsaurer Natriumchloritlösung,



Abb. 17. Lamellierung der Sekundärwand durch heterogene Inkristrierung. 360 ×

deren pH im Verlauf des Aufschlusses ins alkalische Gebiet überging, so quoll die Sekundärwand derart, daß sie sich aus dem unveränderten Gerüst der Mittelschicht und der Außenschicht S_1 (Doppelbrechung!) herauslöste (Abb. 19).

Abb. 19. Aufschluß mit Natriumchlorit in schwach essigsaurer Lösung. Quellen und Auflösen der sekundären Wand im resistenten Gerüst der Mittelschicht und der Außenschicht (doppelbrechend). 720 ×



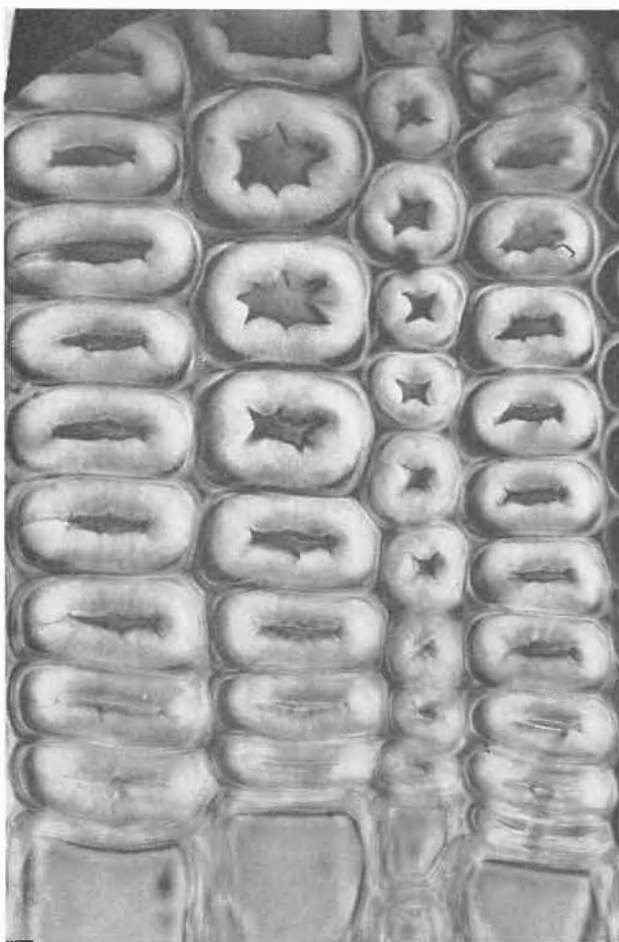


Abb. 20. Trennen der Außenschicht S_1 von der mittleren Schicht der Sekundärwand S_2 bei saurem Aufschluß. 360 \times

Beim Aufschluß in Gegenwart von Alkali quellen nach dem Delignieren die in der Sekundärwand eingelagerten Hemicellulosen auf und erweitern das mizellare Cellulosegerüst bis zur Dispersion.

Bei saurem Aufschluß mit Calciumbisulfit oder stark essigsaurer Natriumchloritlösung (pH 3,0) wurde verschiedentlich beobachtet, wie sich die Sekundärwand S_2 von der Außenschicht S_1 trennte (Abb. 20).

In saurem Medium werden Hemicellulosen hydrolytisch abgebaut und aus der Zellwand entfernt. Das Auslösen von Substanz hat eine Abnahme der Raumdichte der Wand zur Folge; die gequollene Sekundärwand schrumpft und löst sich von der Außenschicht ab. Möglicherweise sind auch hydrolysierbare Hemicellulosen zwischen Außenschicht und Sekundärwand lokal angereichert.

Die beschriebenen Quellungserscheinungen der Sekundärwand S_2 wurden beim Aufschluß von Querschnitten beobachtet. Hierbei ist die inkrustierte Wandschicht, von der Stirnseite her, unmittelbar zugänglich für die Delignierung. Beim Aufschluß von Holzproben und nachheriger Schnitthanfertigung sind die Phänomene weniger deutlich ausgeprägt. Die Delignierung erfolgt hierbei vom Lumen her durch die Tertiärwand hindurch.

Die Tertiärwand beim Holzaufschluß

Beim Aufschluß wird das kapillare System des Holzes von der Reaktionsflüssigkeit erfüllt. Die chemischen Umsetzungen setzen an der Grenzfläche der Faserwand gegen das Lumen ein. Die Tertiärwand erhält damit als Phasengrenze im mikropillaren System des Holzes für die topochemische Betrachtung eine besondere Bedeutung. In der Botanik wurde auf Grund entwicklungsgeschichtlicher Überlegungen angenommen, daß die Faserwand mit der Ablagerung der sekundären Wandverdickung ihren Abschluß gegen das Lumen fände. Es erschien unrichtig, in der Innenschicht eine besondere Wandbildung zu sehen. Wenn auch die Doppelbrechung im Querschnitt (Abb. 21) darauf hinweist, daß die Mizellarstruktur eine etwas verschiedenartige Orientierung besitzt, so konnte in der Innenschicht doch nur ein nicht besonders individualisierter Teil der Sekundärwand gesehen werden. Die in der älteren botanischen Literatur verwendete Bezeichnung als Tertiärlamelle oder Tertiärwand wurde gegenstandslos³. Auf der Suche nach näheren Erkenntnissen über die Beschaffenheit der inneren Grenzschicht der Faserwand wurde das schon beschriebene Verfahren der differenzierenden Färbung mit Viktoriablau B gefunden, welches uns ein umfangreiches neues Beobachtungsmaterial über die morphologischen und strukturellen Eigentümlichkeiten der inneren Wandbegrenzung in die Hände gab⁵.

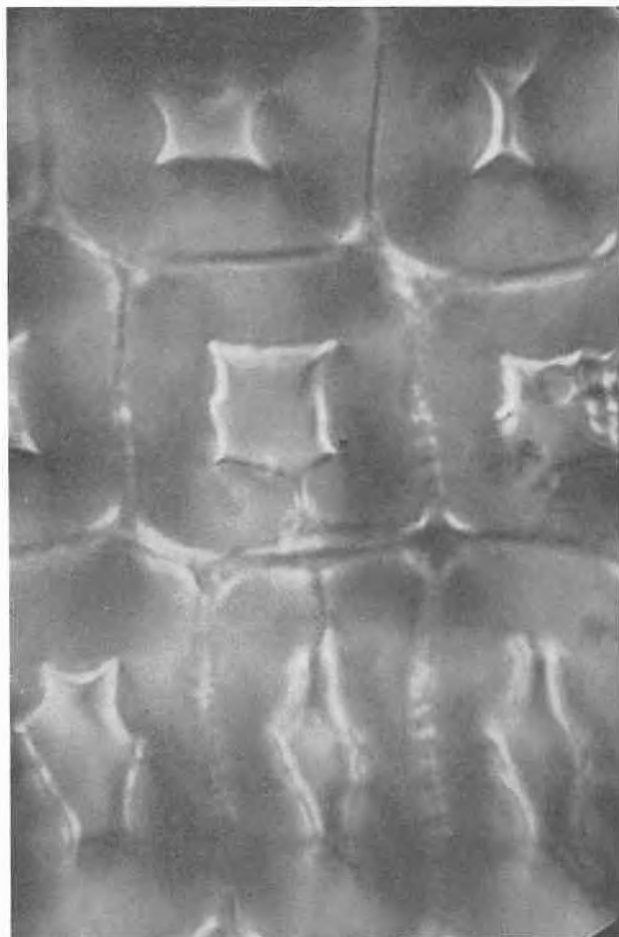


Abb. 21. Doppelbrechung der Tertiärwand (Fichte). 1600 \times

Abb. 23. Geschwächte Außenschicht löst sich bandförmig auf, formloses Quellen der Sekundärwand, Tertiärwand als Membran im Innern. 145 ×

Durch partielles Quellen der Fasern und Auflösen der Sekundärwand konnte die innerste Schicht als selbständige Membran freigelegt werden (Abb. 23). Sie ließ eine klar gezeichnete Schraubenstruktur mit meist links-schraubender Windung erkennen (Abb. 24). Bei Fichtenfasern wurden Steigungen von 30° (steile Schraubung)

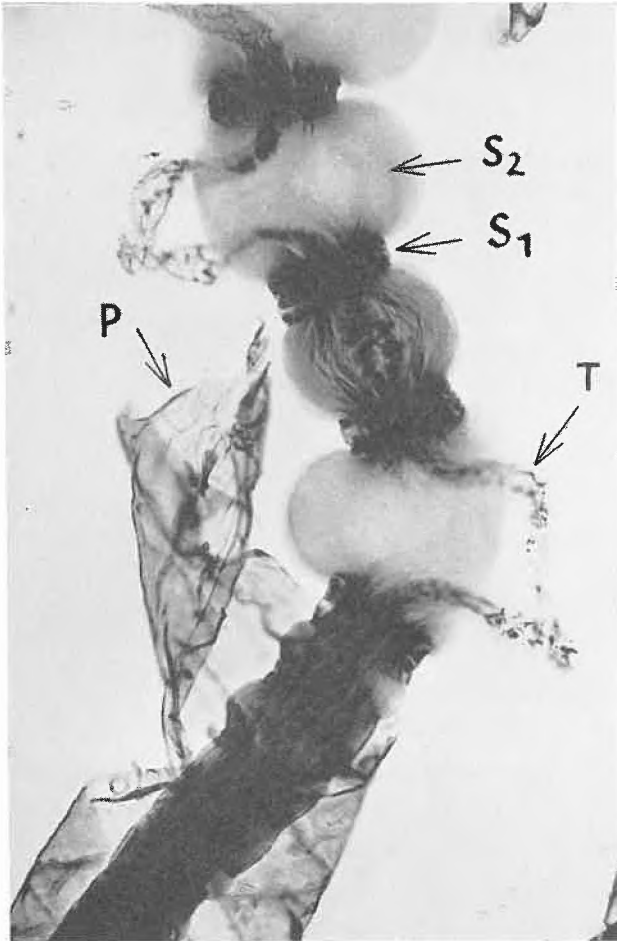
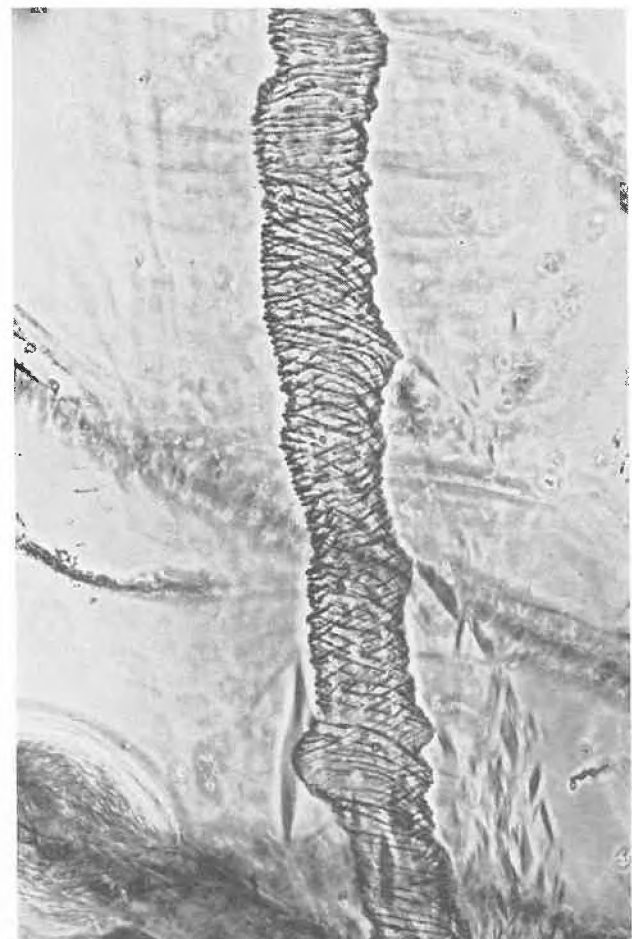
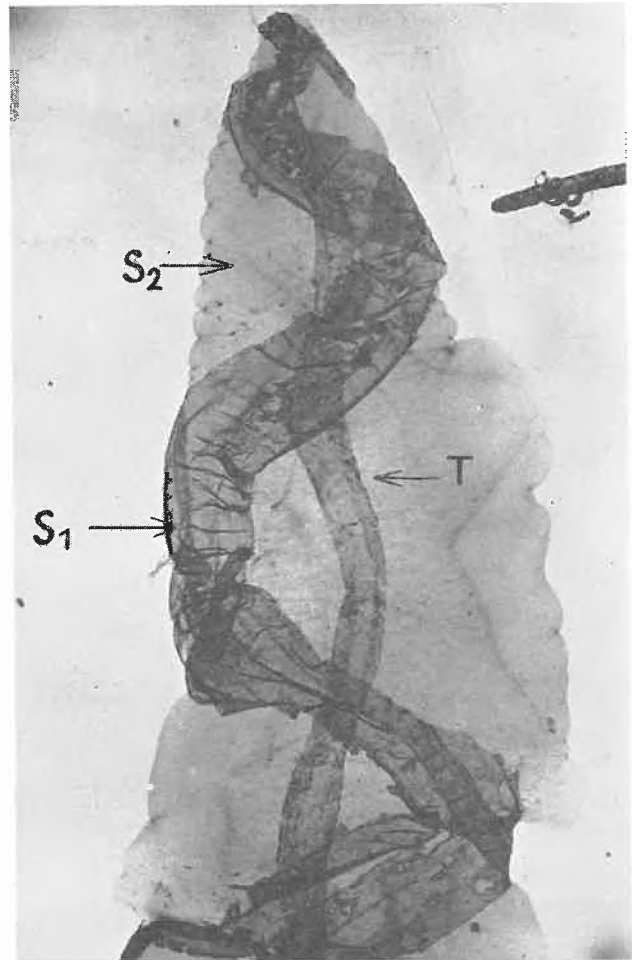


Abb. 22. Verhalten der Faserwandschichten beim Quellen: Ablösen der Primärwand als äußeres Band, Einschnürung durch Außenschicht S₁, Kugelquellung der Sekundärwand S₂, quellungsresistente Tertiärwand T. 360 ×

und 65° (flache Schraubung) zur Faserachse gefunden. Andere Nadelhölzer wiesen noch flachere Windungen auf^{5,6}. Es muß angenommen werden, daß die von der Sekundärwand verschiedene Strukturorientierung der Tertiärwand an der im Querschnitt sichtbaren Doppelbrechung der inneren Begrenzungsschicht beteiligt ist (Abb. 2). Es wurde auch erkannt, daß ausgeprägte Schraubungen mit lamellaren Bildungen kombiniert sein können⁵.

Abb. 24. Schraubenstruktur der Tertiärwand von Fichte (*Picea excelsa*). 360 ×



Für die physikalisch-chemische Untersuchung des Reaktionsablaufes beim Holzaufschluß ist der Nachweis, daß die Faserwand gegen das Lumen durch eine schwer quellbare Schicht mit besonderer Struktur und Eigenschaften begrenzt ist, von großer Bedeutung.

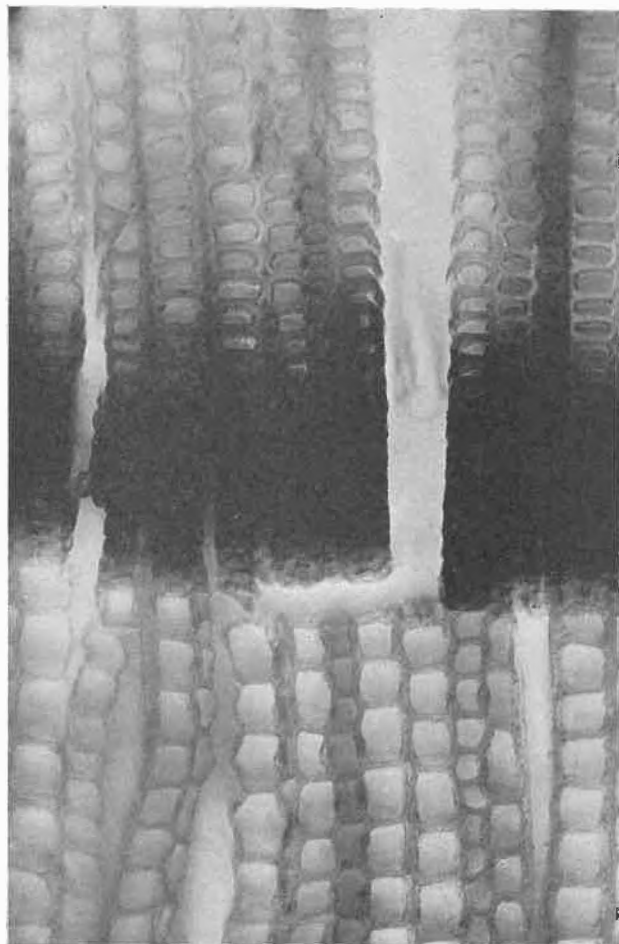


Abb. 25. Mazeration in radialen Reihen. 160 ×

Beim Studium der Delignierung beim Sulfitaufschluß kam P. W. LANGE²⁶ zur Folgerung, daß die dem Lumen zugewandte Wandschicht dem Eindringen der Kochflüssigkeit einen erheblichen Widerstand entgegengesetzt, daß das Reagens bei den Tüpfeln an die Mittellamelle gelangt und daß der Aufschluß hier seinen Ausgang nimmt. Nachdem gezeigt werden konnte, daß die Tertiärwand in die Tüpfel hineinläuft und diese auskleidet⁵ und nach den hier mitgeteilten Beobachtungen über den topochemischen Verlauf des Holzaufschlusses muß man annehmen, die Kochflüssigkeit diffundiere auch durch die Tertiärwand. Die Permeabilität der Tertiärwand ist aber jedenfalls beschränkt, und es dürfte vor allem das Herauslösen der Reaktionsprodukte mit höherem Molekulargewicht (Kohlehydrate, Ligninsulfonsäure) einem erheblichen Diffusionswiderstand begegnen. Die durch die chemische Umsetzung löslich gewordenen Inkrusten

diffundieren aus dem Faserinnern, d. h. aus den zwischenmizellaren Räumen, in die umgebende Flüssigkeit. Sie müssen dabei die Faseroberfläche passieren. Nach der Diffusionstheorie von NERNST ist der osmotische Druck der bewegten Teilchen als treibende Kraft zur Diffusion anzusehen, und es muß sich ein Konzentrationsgefälle beidseitig der Grenzfläche einstellen, damit überhaupt Diffusion stattfindet (FICKSches Gesetz), andernfalls würden die gelösten Inkrusten in den intermizellaren Räumen liegen bleiben, und der Weg für frisches Aufschlußmittel wäre blockiert. Die Bedeutung der Tertiärwand als Phasengrenzfläche zwischen Zellwand und Flüssigkeit für die Kinetik der Diffusion ist offensichtlich. An ihr kann sich das Konzentrationsgefälle ausbilden.

Die Tertiärwand wird ihrerseits beim Holzaufschluß mehr oder weniger angegriffen. Gut erhalten blieb sie bei Fasern, die mit essigsaurer Natriumchloridlösung aufgeschlossen waren. Sowohl gegen Säuren wie auch gegen Alkali zeigt sie eine gewisse Resistenz⁵. MEIER und YLLNER³¹ fanden, daß die Tertiärwand in vorhydrolysierten Sulfitzellstoffen zerstört ist; aber auch bei gebleichten Sulfitzellstoffen erscheint sie erheblich abgebaut. Die Tertiärwand wird durch alle Verfahren angegriffen, bei denen auf eine säurehydrolytische Spaltung (Vorhydrolyse, saurer Aufschluß) eine alkalische Behandlung (Hypochloritbleiche, alkalischer Aufschluß, Veredlung) folgt. Aus diesem Grunde ist auch die Tertiärwand bei sauer aufgeschlossenen Zellstoffen mit dem Verfahren der alkalischen Quellung schlecht zu beobachten, während sie bei reiner Säurequellung (Schwefelsäure) doch eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegenüber starken Säuren erkennen läßt.

Topochemische Kinetik des Holzaufschlusses

Das topochemische Geschehen beim Holzaufschluß kann in zwei Vorgänge unterteilt werden:

- Delignieren und Lösen der Mittellamelle
- Entfernen der Inkrusten aus der Zellwand

Beide Reaktionen laufen nebeneinander, und die Folge der eintretenden morphologischen Veränderungen wird vom Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeit an den verschiedenen Strukturorten bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Diffusion sowie durch Sorptions- und Desorptionsvorgänge maßgebend beeinflusst³². Durch Auslösen hydrophober Substanzen, Aufquellen hydrophiler Materials und Abbau einzelner Strukturbestandteile verändert sich die Permeabilität der verholzten Membranen während ihrer pseudomorphon Umwandlung in Cellulose fortlaufend. Der komplexe chemische Bau der Holzsubstanzen und die Verschiedenartigkeit der Aufschlußmittel und Aufschlußbedingungen bedingen eine bedeutende Varietät der topochemischen Umsetzungen. Es besteht kein einfaches Schema des Reaktionsablaufes.

Das erste Ziel des Aufschlusses, die Mazeration der Holzgewebe in Einzelfasern, wird durch Auflösen der Mittellamelle erreicht. Betrachtet man die Mittellamelle als interzelluläre Kittsubstanz, bestehend aus Lignin und Polyuroniden, so müßten durch Auflösen dieser Stoffe die Zellen auseinanderfallen. Dies ist nun nicht der Fall, vielmehr verbleiben die Gewebe nach der Delignierung und Behandlung mit Natronlauge noch in geschlossenem Verband. DADSWELL und ELLIS⁸ schlossen daraus auf das Vorhandensein von Bindungen durch ligninfremde und nichtpolyuronidische Stoffe, die gleich widerstandsfähig wie hochmolekulare Cellulose sein müßten. Später kamen WARDROP und DADSWELL zur Auffassung, daß der Zusammenhalt delignierter Fasern rein mechanisch durch Adhäsionskräfte erfolge⁴⁰.

Bei der schonenden Delignierung mit essigsaurer Natriumchloritlösung hat sich gezeigt, daß das Lignin verhältnismäßig langsam gelöst wird und das Holz allmählich in Holocellulose übergeht, ohne daß eine Mazeration der Zellen eintritt. Versuchsweise wurde Holz während 1 bis 3 Stunden mit 80prozentiger Monochloressigsäure gekocht (104°C). Nach längerer Behandlung hatten sich Holz und Lösung dunkel verfärbt; in der Lösung konnten verschiedene Zucker nachgewiesen werden, und eine partielle Delignierung hatte stattgefunden, aber eine Mazeration in Cellulosefasern konnte nicht erzielt werden. Schloß man aber Holzproben, die nur kurze Zeit mit wasserhaltiger Monochloressigsäure behandelt waren, mit essigsaurer Natriumchloritlösung auf, so erfolgte sehr rasch die Delignierung zu völlig weißer Holocellulose. Die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit der Delignierung durch essigsaurer Natriumchloritlösung ohne und nach Vorbehandlung mit Monochloressigsäure lassen darauf schließen, daß das Lignin chemisch an Kohlehydrate gebunden ist, und zwar in ähnlicher Weise in der Zellwand wie in der Mittellamelle. Wird die Bindung vor dem Aufschluß hydrolytisch gespalten, so erfolgt die Delignierung durch Chloritlösung mit bedeutend größerer Geschwindigkeit.

Verschiedentlich wurde beobachtet, daß die Mazeration der Fasern bevorzugt in radialer Richtung einsetzt (Abb. 25). LANGE²⁶ erklärte den Vorgang damit, daß die Hoftüpfel in den radialen Wänden liegen und die Aufschlußmittel nur durch die Hoftüpfel an die Mittellamelle gelangen können. Die Fasertrennung müßte in diesem Fall zuerst bei den Hoftüpfeln einsetzen. Auf Grund von Beobachtungen an einer großen Zahl von Präparaten war dagegen festzustellen, daß die Mazeration nur selten ihren Ausgang an der Mittellamelle bei den Hoftüpfeln nimmt. Obgleich die Delignierung der Zellwände im Herbstholz bedeutend langsamer fortschreitet als im Frühholz und die radialen Hoftüpfel fast gänzlich fehlen, beginnt die radiale Zelltrennung zuerst im Herbstholz (Abb. 25). Die Tüpfelstruktur scheint eher eine besondere Zähigkeit der Wandstruktur zu bedingen, die sich auch auf die chemische und mechanische Stabilität der Tüpfelzone auswirkt^{6, 7}.

Die Erscheinung der bevorzugten Mazeration in radialer Richtung ist besonders deutlich beim Aufschluß mit essigsaurer Chloritlösung zu sehen²⁰.

Bei anderen Aufschlußverfahren tritt sie zwar auch auf, aber weniger ausgeprägt. Diese Abhängigkeit der Radialspaltung vom angewendeten Aufschlußverfahren zeigt, daß innerhalb der Mittellamelle chemische Bindungen zu den Zellwänden bestehen, die in den radialen Mittellamellen leichter hydrolysierbar oder in geringerer Zahl vorhanden sein müssen als in den tangentialen Mittellamellen.

Eine Erklärung für die biochemische Verschiedenheit der Mittellamelle in radialer und tangentialer Richtung finden wir in den Vorgängen bei der Bildung des Holzgewebes. Der Zellzuwachs geschieht durch Zellteilung. Wie sich aus den Dimensionsänderungen des Holzstammes beim Dickenwachstum leicht berechnen läßt, muß die Teilung zur Hauptsache in radialer Richtung erfolgen; die Zunahme der Zellreihen in tangentialer Richtung ist demgegenüber ganz unbedeutend. Die radiale Zellreihe stellt danach von vorneherein eine biogenetische Einheit dar, und es ist verständlich, daß der Zusammenhang innerhalb der radialen Reihe enger ist als die tangentialer Verbindung zwischen den Reihen.

Grenzen der Untersuchung topochemischer Vorgänge beim Holzaufschluß

Als biologischer Organismus stellt das Holz ein kompliziertes System verschiedener Strukturen dar, an deren Aufbau verschiedenartige hochmolekulare Stoffe beteiligt sind. Wir können diese Stoffe nur nach dem summarischen Verfahren der Chemie identifizieren und beschreiben, indem wir ausreichende Mengen gleichartigen Materials isolieren und rein darstellen, um auf Grund chemischer und physikalischer Untersuchungen Angaben über deren molekulare Konstitution machen zu können. Andererseits müssen wir die diskontinuierliche Struktur des Holzes in Betracht ziehen. Wir haben Strukturdiskontinuitäten im amikroskopischen, submikroskopischen und mikroskopischen Bereich, die eine möglichst weitgehende Auflösung der Strukturbetrachtung verlangen. Es besteht aber sozusagen eine «Unbestimmtheitsrelation» zwischen der chemischen und der strukturellen Untersuchung. Je genauer wir die Konstitution und damit das chemische Verhalten einer Komponente beschreiben wollen, desto unbestimmter wird die Angabe über ihre Lage in der Struktur, und je weiter wir die Struktur auflösen, desto unbestimmter wird die Aussage über die chemische Natur eines Strukturteiles. So können beispielsweise mikroskopisch noch bestimmte Substanzzuordnungen durch Färbungen erfolgen; die Aussage der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist dagegen völlig substanzspezifisch. Die Unbestimmtheitsrelation von Struktur und chemischer Natur der Bestandteile der Holzkörper umschreibt die Problemstellung der Topochemie des Holzes.

Zusammenfassung

Der Aufschluß von Holz zu Zellstoff wird als pseudomorphe Umwandlung nach den Gesichtspunkten der Topochemie betrachtet. Durch Delignieren des Holzes wird das Gewebe in Einzelfasern zerlegt (Mazeration), und die inkrustierten Substanzen werden aus der Zellwand entfernt. Aus den morphologischen Veränderungen beim Delignieren kann auf die strukturelle Verteilung der Substanzen geschlossen werden. Für die topochemische Betrachtung wird das chemische Geschehen nach den morphologischen Gegebenheiten aufgelöst.

Der Holzkörper umschließt ein System mikroskopischer und submikroskopischer Kapillarräume, das die Reaktionsflüssigkeiten aufnimmt, wobei der Stoffaustausch durch kapillare Penetration, Diffusion, Sorption und Desorption erfolgt. Das kapillare System verändert sich im Verlauf des Aufschlusses durch Herauslösen von Substanz und durch Quellvorgänge.

Die Veränderungen der verschiedenen lamellaren Faserschichten wurden während der Delignierung morphologisch untersucht. Die morphologischen Veränderungen konnten in Zusammenhang mit der Kinetik der Substanzauflösung (Delignierung und hydrolytische Spaltung) gebracht werden. Die Mittellamelle wird bei saurem Aufschluß viel schneller deligniert als die Faserwand. Aus morphologischen Beobachtungen läßt sich schließen, daß in der Mittellamelle hydrolysierbare Zwischenfaserverbindungen bestehen müssen, die in den tangentialen Mittelschichten stärker sind als in den radialen Schichten. Ein saurer Aufschluß greift die Primärwand stark an oder baut sie ganz ab. Der gegen die Primärwand liegende Teil der Außenschicht wird ebenfalls erheblich angegriffen, wobei die starke Doppelbrechung dieses Wandteiles abnimmt oder verschwindet. Die kombinierte Behandlung mit starker Schwefelsäure und Alkali ohne Delignierung hat einen partiellen und lokalisierten Abbau der Außenschicht sowie eine stärkere Schädigung der Tertiärwand zur Folge.

Bei alkalischem Aufschluß oder schonender Delignierung quillt die Sekundärwand stark auf infolge Hydratisierung und Aufquellens der eingelagerten Holzpolyosen. Im Verlauf des sauren Aufschlusses werden die Holzpolyosen hydrolysiert und aus der Sekundärwand entfernt, was eine Schrumpfung der gequollenen Schicht zur Folge hat. Die inkrustierten Substanzen sind in der Sekundärwand mikroskopisch heterogen eingelagert. Durch die besondere Beschaffenheit der Tertiärwand wird die Delignierung der Zellwand diffusionskinetisch beeinflusst.

Literaturverzeichnis

- ¹ SARAH ASUNMAA, *Svensk Papperstidn.* 58 (1955) 308–10.
- ² I. W. BAILEY, *Forest. Products Lab. Can., Quart. Rev.* 11 (1913) 12–20; *Holz Roh- Werkstoff* 15 (1957) 210–3.
- ³ I. W. BAILEY und TH. KERR, *J. Arnold Arboretum* 18 (1937) 261–72.
- ⁴ A. L. M. BIXLER, *Paper Trade J.* 107 (1938) 29–40.
- ⁵ H. BUCHER, *Die Tertiärlamelle von Holzfasern und ihre Erscheinungsformen bei Coniferen*, Monographie, Attisholz 1953; *Assoc. Techn. Ind. Pap., Bull.* (Paris) 1955, n° 4/5, S. 95–104; *Holzforsch.* 11 (1957) 1–16, 97–102.

- ⁶ H. BUCHER, *Fundamentals of Papermaking Fibres*, British Paper and Board Makers' Association, Kenley (England) 1958.
- ⁷ H. BUCHER und L. P. WIDERKEHR, *Morphologie und Struktur von Holzfasern*, Monographie, Attisholz 1947.
- ⁸ H. E. DADSWELL und DOROTHIE J. ELLIS, *J. Council Sci. Ind. Res. (Australia)* 13 (1940) 129–37.
- ⁹ L. DIPPEL, *Das Mikroskop*, Braunschweig 1867/1869.
- ¹⁰ H. W. EMERTON und VALERIE GOLDSMITH, *Holzforsch.* 10 (1956) 108–15.
- ¹¹ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 9 (1926) 1018–49.
- ¹² W. FEITKNECHT et al., *Helv. Chim. Acta* 20 (1937) 659; *Z. Angew. Chem.* 52 (1939) 202; *Kolloid-Z.* 92 (1940) 257, 93 (1940) 66.
- ¹³ K. FREUDENBERG et al., *Chem. Ber.* 85 (1952) 641–7; *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 11 (1954) 43–8.
- ¹⁴ K. FREUDENBERG und E. PLANKENHORN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 75 (1942) 857–67.
- ¹⁵ A. FREY-WYSSLING, *Protoplasma* 25 (1935) 261–300, 27 (1937) 372.
- ¹⁶ A. FREY-WYSSLING, *Die pflanzliche Zellwand*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959.
- ¹⁷ W. M. HARLOW, *Bull. N. Y. State College Forestry Syracuse Univ., Techn. Publ. Nr.* 24 (1928) 1–12.
- ¹⁸ R. O. HERZOG und B. LONDBERG, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 57 (1924) 329–31.
- ¹⁹ G. JAYME und G. HUNGER, *Mikroskopie* 13 (1958) 24–38.
- ²⁰ G. JAYME, *Cellulosechem.* 20 (1942) 43–9.
- ²¹ G. JAYME, *Papier* 5 (1951) 244–51.
- ²² G. JAYME und K. NEUSCHÄFFER, *Makromol. Chem.* 23 (1957) 71–83; *Papier* 11 (1957) 47–51.
- ²³ TH. KERR und I. W. BAILEY, *J. Arnold Arboretum* 15 (1934) 327–49.
- ²⁴ W. KLAUDITZ, *Holzforsch.* 6 (1952) 70–82, 11 (1957) 110–6.
- ²⁵ V. KOHLSCHÜTTER, *Z. anorg. allg. Chem.* 105 (1919) 1–25; *Helv. Chim. Acta* 12 (1929) 512–29.
- ²⁶ P. W. LANGE, *Svensk Papperstidn.* 50 B (1947) (Hägglund-Sondernummer) 130–4.
- ²⁷ W. LIESE und M. FAHNENBROCK, *Holz Roh- u. Werkstoff* 10 (1957) 197–201; *Biochim. Biophysica Acta* 11 (1953) 190–8.
- ²⁸ W. LIESE und I. JOHANN, *Naturwiss.* 41 (1954) 579–81.
- ²⁹ M. LÜDTKE, *Holzforsch.* 4 (1950) 65–8.
- ³⁰ H. MEIER, *Holz Roh- u. Werkstoff* 13 (1955) 323–38; *Holzforsch.* 11 (1957) 41–6.
- ³¹ H. MEIER und S. YLLNER, *Svensk Papperstidn.* 59 (1956) 395–401.
- ³² R. O. H. RUNKEL, *Holz Roh- u. Werkstoff* 12 (1954) 226–32, 14 (1956) 424–41.
- ³³ B. G. RÄNBY, *Fundamentals of Papermaking Fibres*, British Paper and Board Makers' Association, Kenley (England) 1958.
- ³⁴ O. SAMUELSON, *Svensk Papperstidn.* 61 (1958) 531–9.
- ³⁵ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, *Z. Naturforsch.* 1 (1946) 268–80.
- ³⁶ B. SCHULZ und G. THEDEN, *Holzforsch.* 4 (1950) 79–107.
- ³⁷ F. STEMSRUD, *Holzforsch.* 10 (1956) 69–80.
- ³⁸ PH. TRAYNARD, A. M. AYROUD, A. EYMERY, A. ROBERT und S. COLIGNY, *Assoc. Techn. Ind. Pap., Bull.* 1953, n° 6, S. 153–63; *Holzforsch.* 8 (1954) 42–6.
- ³⁹ A. B. WARDROP, *Holzforsch.* 11 (1957) 102–10.
- ⁴⁰ A. B. WARDROP und H. E. DADSWELL, *Council Sci. Ind. Res. (Australia) Bull.* 221 (1947) 5–13.
- ⁴¹ J. WEGMANN, *Textilrdsch.* 13 (1958) 323–35.
- ⁴² L. E. WISE, M. MURPHY und A. D'ADDIECO, *Paper Trade J.* 122 (1946) 35–43.

Chronique Chronik Cronaca

Walter Feitknecht 60 jährig

Prof. Dr. WALTER FEITKNECHT feiert am 14. Dezember dieses Jahres seinen 60. Geburtstag. Er studierte Chemie in Bern, wo er 1922 bei Professor V. KOHLSCHÜTTER mit der Dissertation *Über das Verhalten von Calciumoxid zu Wasser* promovierte. Von 1921 bis 1923 amtierte er als Vorlesungsassistent, von 1923 an als Assistent im Unterricht. 1930 habilitierte er sich mit der Arbeit *Über topochemische Umsetzungen fester Stoffe in Flüssig-*

keiten und erhielt die Venia für «angewandte physikalische Chemie». 1933 folgte ein Lehrauftrag für analytische Chemie. Zweimal war seine Tätigkeit in Bern durch längere Auslandsaufenthalte unterbrochen: 1924/25 führte er als Ramsay Memorial Fellow an der Royal School of Mines, London, metallographische Arbeiten aus, und 1930/31 als Research Fellow an der Universität Pittsburg (Pa.) und am U.S. Bureau of Mines gaskinetische Arbeiten. 1936 wurde er zum Extraordinarius für

analytische und angewandte physikalische Chemie ernannt. Nach dem Tode V. KOHLSCHÜTTERS im Jahre 1939 übernahm er, gemeinsam mit Professor R. FLATT, die Leitung der anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes, mit dem Lehrauftrag für allgemeine anorganische und physikalische Chemie, und seit 1945 ist er Ordinarius und Vorstand des Institutes für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern.

Die frühesten Arbeiten des Jubilars befaßten sich mit Oxiden, Hydroxiden und basischen Salzen. Diesem Thema ist er treu geblieben. Weitaus der größte Teil der rund 140 bis jetzt vorliegenden Publikationen und fast alle von rund vier Dutzend unter seiner Leitung ausgeführter Dissertationen sind ihm gewidmet. Die Zusammensetzung der genannten Stoffe, ihre Struktur, ihre Löslichkeit, ihre Umsetzungen, wie Umwandlungen und Alterung, Lösungsgeschwindigkeit, Oxydation usw., standen im Vordergrund des Interesses. Stets hat sich FEITKNECHT modernster Forschungsmittel bedient. Neben das Mikroskop trat das Elektronenmikroskop, die Röntgenbeugung wurde ergänzt durch die Elektronendiffraktion, auf spektrographische Untersuchungen im sichtbaren Licht folgten solche im Infrarot. Neuerdings wurde auch der Isotopenaustausch herangezogen. Wurden durch diese Forschungen die Kenntnisse über Oxide, Hydroxide und basische Salze vertieft, so blieben doch auch die Ausstrahlungen in die Breite nicht unberücksichtigt. Davon zeugen Arbeiten über das anodische Verhalten von Metallen, insbesondere über die positive Elektrode des Bleiakкумуляtors, über den als Bestandteil des Leclanché-Elementes wichtigen Braunstein, über Hydroxid-Kolloide und dann vor allem über die Korrosion metallischer Werkstoffe in Lösungen und Dämpfen. Durch seine Lehrtätigkeit hat Professor FEITKNECHT, der heute auf der Höhe seiner Schaffenskraft steht, eine große Zahl von tüchtigen Anorganikern herangebildet und durch seine Forschungen zum Fortschritt der anorganischen Chemie und besonders der Chemie fester Stoffe Entscheidendes beigetragen.

Ernst Stirnemann 60jährig

Dr. ERNST STIRNEMANN feierte am 24. November 1959 seinen 60. Geburtstag. Nach Absolvierung der Kantonsschule Aarau immatrikulierte er sich an der Abteilung für Fachlehrer in Naturwissenschaften der ETH in Zürich. Er doktorierte 1925 bei Prof. Dr. BAUR im Physikalisch-Chemischen Institut mit einer Arbeit über «Das System Eisenchlorid-Wasser bei höherer Temperatur». Während der Jahre 1925 und 1926 war er Assistent für physikalische Chemie und Elektrochemie an der ETH sowie Privatassistent bei Professor STAUDINGER. Am 1. November 1926 trat Dr. STIRNEMANN als Chemiker in die Dienste der Lonza AG ein. Er begann seine Tätigkeit im Basler Forschungslaboratorium der Firma. Vielseitige Aufgaben auf dem Gebiete der organischen und anorganischen Chemie harrten dort ihrer Lösung. In etwas späterer Zeit stellte insbesondere der Ausbruch des Zweiten Weltkrieges das Fabrikationsprogramm der Lonza und damit die Forschung vor neue, große Probleme. Unter dem Zwang der Verhältnisse mußten neue Wege gesucht werden, um nicht mehr erhältliche lebens- und auch kriegswichtige Gebrauchsstoffe nach Möglichkeit zu ersetzen sowie Hilfsstoffe und Zwischenprodukte für die verschiedenen Zweige der chemischen Industrie zur Verfügung zu stellen. In raschem Aufstieg, mit der Ernennung zum Prokuristen im Jahre 1945 bis zu derjenigen zum Direktor im Jahre 1956, weitete sich der Wirkungskreis von Dr. STIRNEMANN. In der Folge wurde ihm sukzessive die Leitung sämtlicher Forschungslaboratorien der Firma, sowohl am Sitze Basel als auch in den Werken, anvertraut. In seiner Eigenschaft als Leiter der Forschung befaßte sich Dr. STIRNEMANN intensiv mit den von seinem Arbeitstab behandelten Problemen und war an der Schaffung und ständigen Verbesserung neuer Produkte maßgeblich beteiligt.

Nobelpreisträger 1959

Der Nobelpreis für Chemie wurde Professor JAROSLAV HEYROVSKI, Leiter des Polarographischen Institutes in Prag, verliehen für die Erfindung und Entwicklung der polarographischen Methode für die Durchführung chemischer Analysen durch Elektrolyte. Professor HEYROVSKI wurde am 20. September 1890 in Prag geboren. Im Jahre 1922 wurde er außerordentlicher Professor und Chef des neuen Chemischen Institutes der Karls-Universität und 1926 ordentlicher Professor. 1950 errichtete die tschechoslowakische Regierung ein polarographisches Institut und ernannte HEYROVSKI zu dessen Direktor. Die Bedeutung der Erfindung HEYROVSKIS ist erst spät in ihrem vollen Umfang erkannt worden. Er war bereits 1918 auf die Idee gekommen, die später zur Entwicklung des Polarographen führte, dessen erstes Exemplar im Jahre 1925 praktisch verwendet werden konnte. In Westeuropa wurde die polarographische Methode erst 1936 allgemein bekannt, und berühmt wurde sie während des Zweiten Weltkrieges, als sie vor allem auf dem Gebiete der Metallurgie für die Durchführung rascher und genauer Analysen verwendet wurde.

Der Nobelpreis für Physik ist den beiden amerikanischen Gelehrten EMILIO SEGRE und OWEN CHAMBERLAIN für die 1955 gelangene Entdeckung des Antiprotons, eines mit negativer Elektrizität geladenen Materieteilchens, zugesprochen worden. EMILIO SEGRE wurde 1905 in Tivoli (Italien) geboren. 1937 schloß er sich der Equipe der Kernphysiker in Berkeley (Kalifornien) an. Er gehörte zur Forschergruppe um ENRICO FERMI. OWEN CHAMBERLAIN wurde 1920 in San Francisco geboren und ist seit 1958 Professor in Berkeley.

Max von Laue 80jährig. Am 8. Oktober vollendete Prof. Dr. MAX VON LAUE, Nobelpreisträger für Physik 1914 und Inhaber zahlreicher Ehrentitel, das 80. Lebensjahr. MAX VON LAUE entdeckte die Beugung der Röntgenstrahlen in Kristallen und schuf damit die Grundlagen für eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden der Kristallographie und der chemischen Analyse.

Eidgenössische Technische Hochschule. Die ETH feierte am 14. November den 104. Jahrestag ihrer Gründung mit einem festlichen Akt, an welchem der Rektor, Prof. Dr. A. FREY-WYSSLING, «Vom Ursprung des Lebens auf der Erde» sprach. Die Hochschule verlieh auf Antrag der Abteilung für Maschineningenieurwesen die Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften ehrenhalber an CLAUDE SEIPPEL (Ennetbaden), Direktor der Firma Brown, Boveri & Cie. AG und Vizepräsident des Schweizerischen Schulrates, in Anerkennung seiner hervorragenden Leistungen auf dem Gebiet des thermischen Turbomaschinenbaues.

Der Bundesrat ernannte die ersten Assistenz-Professoren der ETH mit Amtsantritt auf den 1. April 1960. Zu diesen zählt an der Abteilung für Chemie Dr. HEINRICH ZOLLINGER, zurzeit Leiter der Abteilung für Farbstoff-Grundlagenforschung der CIBA AG und Privatdozent an der Universität Basel. Er wurde zum Assistenz-Professor für organisch-chemische Technologie, insbesondere Textilchemie, ernannt.

Universität Basel. Prof. Dr. ing. chem. CYRIL GROB, ordentlicher Professor für organische Chemie an der Universität Basel, ist als Nachfolger von Prof. Dr. B. HELFERICH an das Chemische Institut der Universität Bonn berufen worden.

Universität Lausanne. Ingenieur DANIEL BONNARD, seit 1947 außerordentlicher Professor für Hydraulik und Geotechnik an der Polytechnischen Schule der Universität Lausanne, ist zum ordentlichen Professor ernannt worden. BONNARD ist Präsident der Energie Nucléaire S. A.

Universität Bern. An der Universität Bern ist das Collegium Generale feierlich eröffnet worden. Bern ist damit der erste

schweizerische Universitätskanton, der einen solchen Versuch unternimmt. Die Regierung stellt dafür einen jährlichen Kredit von 30 000 Franken zur Verfügung.

Reaktor AG. Auf Ersuchen der schweizerischen Regierung hat die Internationale Atom-Energie-Organisation eine Studiengruppe von Sachverständigen beauftragt, die mit dem Schweizer Reaktorenprojekt «Diorit» (Würenlingen) zusammenhängenden Sicherheitsprobleme technisch zu begutachten. Die Gruppe von vier führenden Sachverständigen der Reaktorsicherheit ist nach Mitteilung der IAEO zu dem Schluß gekommen, daß man den Reaktor ohne übermäßiges Risiko für die öffentliche Gesundheit und Sicherheit in Betrieb nehmen könne.

Die Ciba baut in Neapel. In Torre Annunziata, in der Nähe von Neapel, wurde der Grundstein zu einer neuen Fabrik gelegt, die von der CIBA in Zusammenarbeit mit einer Mailänder

Firma betrieben wird. Das neue Unternehmen trägt den Namen «Fervet» und wird Antibiotika und Gärprodukte herstellen.

Geigy Chemical Corporation. Die Geigy Chemical Corporation, eine Tochtergesellschaft der J. R. Geigy AG in Basel, hat in Ardsley im Staate New York ein neues mit modernsten Apparaturen für chemische, biochemische und pharmakologische Forschungszwecke ausgestattetes Laboratorium eingeweiht. Die Forschung der Geigy Chemical Corporation in Ardsley soll mit derjenigen in der Schweiz koordiniert werden.

Eurochemie. Dr. R. ROMETSCH, der bei der CIBA AG, Basel, tätig war, ist zum wissenschaftlichen Direktor der Eurochemie ernannt worden. Zum Generaldirektor wurde Dr. ERICH POHLAND (Deutschland) gewählt.

OECE. Der Vertreter der Schweiz in der Kommission für chemische Produkte der OECE, Dr. E. GANZONI, ist zum Vizepräsidenten dieser Kommission gewählt worden.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 7. Januar: Prof. Dr. R. KUHN (Max-Planck-Institut, Heidelberg), Molekulare Umlagerungen organischer Verbindungen.

Berner Chemische Gesellschaft. 15. Januar: Prof. Dr. G. EHRENSVÄRD (Universität Lund), Thema noch nicht bestimmt.

Photographisches Kolloquium. 17. Dezember: Dr. R. SUTER (Turicop AG, Zürich), Bericht über ein Symposium der Royal Photographic Society, London, am 12. Dezember 1959: Color Photofinishing (Verarbeitung farbiger Papierbilder). – 7. Januar: E. SCHULTHESS (Artemis-Verlag, Zürich): Photographischer Querschnitt einer Antarktisexpedition während des Internationalen Geophysikalischen Jahres.

Kurse für Kautschuktechnologien. Im Vergleich zu andern Staaten, wo die Gummi-Industrie ihren technischen Nachwuchs in Kautschukinstituten und technischen Schulen ausbilden lassen kann, ist die kautschukverarbeitende Industrie in der Schweiz völlig sich selbst überlassen und ist gezwungen, die Nachwuchsschulung selbst an die Hand zu nehmen. Die Dätwyler AG, Schweizerische Draht-, Kabel- und Gummiwerke in Altdorf, als einzige Firma in der Schweiz, bildet seit einigen Jahren unter der Leitung von Dr. R. HERZOG in ihrer Werkschule Kautschuktechniker aus. Die Absolventen dieses

Kurses unterziehen sich jeweils den Abschlußprüfungen des Internationalen Education Committee of the Rubber Industry. Diesem internationalen Ausbildungskomitee sind folgende Länder angeschlossen: Belgien, Dänemark, England, Frankreich, Holland, Indonesien, Italien, Japan, Österreich, Westdeutschland, Schweden, die Schweiz und Spanien. In der Schweiz wird die Prüfung unter der Aufsicht von Prof. Dr. F. HELD von der Abteilung für industrielle Forschungen an der ETH abgenommen. Die Kandidaten werden in drei Fächern geprüft: Angewandte Wissenschaft, Arbeitspraxis und Kautschukwissenschaft. Nach bestandener Examen erhalten sie ein nationales Diplom, das in allen Vertragsländern anerkannt wird und dem englischen L. I. R. I.-Diplom (Licentiate of the Institution of the Rubber Industry) gleichwertig ist.

Abwasserbiologischer Kurs. Vom 7. bis 11. März 1960 findet an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München ein Abwasserbiologischer Kurs statt unter der Leitung von Prof. Dr. R. DEMOLL und Prof. Dr. H. LIEBMANN. Das Programm umfaßt Vorträge, praktische Übungen und Besichtigungen. Anmeldungen sind bis zum 29. Februar 1960 an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, München 22, Veterinärstraße 13, zu richten. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt. Die Kursgebühren betragen einschließlich Fahrtkosten für die zwei Exkursionen DM 60.–.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Konstituierung des Vorstandes

Der an der Generalversammlung vom 31. Januar 1959 gewählte Vorstand des SChV hat sich für die neue dreijährige Amtsperiode wie folgt konstituiert:

Präsident: Dr. MAX LÜTHI
 Vizepräsident: Dr. M. RUTISHAUSER
 Sekretär: F. BARFUSS, dipl. Chem.
 Quästor: W. BURRI, dipl. Chem.
 Beisitzer: Dr. P. CASTAN
 Dr. A. FERRERO
 Dr. A. GUYER
 PD Dr. W. JENNY
 (Protokoll): P. KOLLER, dipl. Chem.
 Dr. E. REY
 Dr. E. ZIEGLER

Als Delegierte des Vorstandes in der Schweizerischen Chemiker-Kammer wurden bestimmt:

Dr. MAX LÜTHI
 für die Ständekommission der Hochschul-Chemiker;
 F. BARFUSS, dipl. Chem.,
 für die Ständekommission der Technikums-Chemiker.

Rückblick auf die ILMAC

10. bis 15. November 1959 in Basel

An der nach sechstägiger Dauer zu Ende gegangenen Fachmesse der ILMAC beteiligten sich 164 schweizerische und 127 ausländische Aussteller. Sie wurde von rund 14 000 Interessenten aus ganz Europa und aus Übersee besucht. Die vom Schweizerischen Chemiker-Verband unter Mitwirkung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik veranstalteten

Fachtagungen, welche zugleich als 22. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen erklärt wurden, wiesen mit der unerwartet hohen Zahl von rund 1200 Teilnehmern aus 12 Ländern eine Gesamtfrequenz von 1800 Besuchern auf.

Die Fachmesse wurde vom Präsidenten der Schweizer Mustermesse, Regierungspräsident Dr. ALFRED SCHALLER, mit einer Ansprache eröffnet. Anlässlich des offiziellen Mittagessens am Eröffnungstag sprachen Dr. MAX LÜTHI als Präsident des Organisationskomitees und des Schweizerischen Chemikerverbandes und der Präsident der Basler Handelskammer und Vizepräsident der Schweizer Mustermesse, Dr. HANS FRANZ SARASIN. Der gesellschaftliche Teil der ILMAC vereinigte weit über hundert Teilnehmer, zum Teil mit Damen, beim festlichen Tagungsbankett im Festsaal der Schweizer Mustermesse.

Die fünf ganztägigen Fachtagungen wurden von Dr. MAX LÜTHI eröffnet. Die Vorträge* wurden von 32 prominenten Referenten aus der Schweiz und dem Ausland gehalten und durch eine Simultanübersetzungsanlage in deutscher, englischer und französischer Sprache wiedergegeben. Die vom Schweizerischen Chemiker-Verband veranstaltete wissenschaftliche Tagung war der *Laboratoriums- und Meßtechnik* gewidmet und behandelte die Themen: Elektrische Meßmethoden, Optische Methoden, Trennverfahren und Isotopenmethoden. Gegenstand der als 6. Veranstaltung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik durchgeführten Fachtagung waren die Probleme der *Automatik in der Chemie*. An zwei weiteren Tagen kamen die wirtschaftlichen Aspekte der Automation und Fragen der Datenverarbeitung in der Wirtschaft zur Sprache. Eine wertvolle Ergänzung zu den Fachtagungen und zum Fachmessebesuch bildeten die in separatem Rahmen gehaltenen 24 Ausstellerreferate.

Nach dem übereinstimmenden Urteil sowohl der Teilnehmer an den Fachtagungen als auch der Besucher der Fachmesse sowie der Aussteller wurden deren Erwartungen nicht nur erfüllt, sondern meist noch weit übertroffen. Dank der Zusammenarbeit aller am Zustandekommen und der Durchführung der ILMAC Beteiligten ist das Ziel des Schweizerischen Chemikerverbandes und seiner Partner, der Wissenschaft und Technik

* Die Vorträge der Fachtagung über Laboratoriums- und Meßtechnik erscheinen *in extenso* in der Zeitschrift *Chimia*, diejenigen der Fachtagung über Automatik in der Zeitschrift *NT, Neue Technik*.

zu dienen, in überzeugender Weise erreicht worden. Auf Grund des erfolgreichen Verlaufes dieser in der Schweiz erstmaligen Veranstaltung soll die ILMAC zu gegebener Zeit wiederholt werden.

P. Koller

Generalversammlung und Wintertagung 1960

Der Vorstand des SChV hat beschlossen, die Generalversammlung und Wintertagung 1960 mit Jahresessen am Samstag, den 30. Januar 1960, in Zürich durchzuführen. Als Thema der Wintertagung wurde

Petrochemie

gewählt. Das genaue Programm, das drei bis vier Referate umfaßt, wird im Januar-Hef bekanntgegeben. Den Mitgliedern wird eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte zugestellt. Weitere Interessenten melden sich bei der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8.

Neue Mitglieder

von Allmen Erwin, stud. chem., Oberburgstraße 46, Burgdorf
 Bußmann Werner, stud. chem., Friedastraße 22, Olten
 Grether Otto, stud. chem., Bernstraße 99, Burgdorf
 Hoffmann Rüdiger, stud. chem., Schönauweg 21, Burgdorf
 Huber Hanspeter, stud. chem., Finkenweg 3, Burgdorf
 Kaufmann Jörg, stud. chem., Lerchenbühlweg 43, Burgdorf
 Kläntschi Max, stud. chem., Brunnenstraße 31, Aarwangen
 Krieg Urs, stud. chem., Hofgutweg 16, Burgdorf
 Lehmann Heinz, stud. chem., Spyrweg 11, Burgdorf
 Liechti Alice, stud. chem., Steinibachweg 6, Zollikofen BE
 Marti Toni, stud. chem., Thunstraße 1, Burgdorf
 Oesch Markus, stud. chem., Hofgutweg 16, Burgdorf
 Schaller Robert, stud. chem., Weissensteinstraße 43, Solothurn
 Scheck Leo, stud. chem., Alpenstraße 11, Burgdorf
 Schnebli Hans Peter, stud. chem., Tulpenweg 8, Liebfeld BE
 Siegenthaler Paul, stud. chem., Ober-Graßwil BE
 Wurster Ruedi, stud. chem., Bernstraße 99, Burgdorf
 Zürcher Ulrich, stud. chem., Balmweg 15, Thun 4

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*

71. Jahresversammlung in Fribourg
 am 18./19. September 1959

H. HOPFF (ETH, Zürich), *Chemie und Eigenschaften der Kunststoffe* (wird als kurze Mitteilung im nächsten Heft veröffentlicht).

K. MEYERHANS (Basel), *Kunststoffe in der modernen Verpackungsindustrie*

Vulkanfaser und Celluloid waren die ersten Kunststoffe, die in der Verpackungsindustrie angewandt wurden. Seither sind etwa 80 Jahre vergangen. Unablässig haben neue auf den Markt gebrachte Kunststoffe – besonders nach dem Zweiten Weltkrieg – ihren Eingang in der Verpackungsindustrie zur Lösung besonderer Aufgaben gefunden. Sie sind in den seltensten Fällen Ersatzprodukte, sondern Ergänzungsprodukte und zeichnen als solche vielfach für den Verkaufserfolg gewisser Füllgüter verantwortlich. Die wichtigsten Kunststoffe sind die

* Ausführliche Publikation der Vorträge in *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene*.

thermoplastischen Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Zellglas, Celluloseacetat, die als Folienmaterial oder Spritzgußmassen für die Herstellung von Behältern, Dosen, Flaschen, von Beuteln, Säcken, Tuben Anwendung finden. Von den härteren Harzen dienen die Phenoplaste und Aminoplaste, Epoxy- und ungesättigte Polyesterharze zur Herstellung von Dosen, Behältern, letztere oftmals mit Glasfaserverstärkung, von Schraubverschlüssen, zur Lackierung von Metalltuben, Behältern oder zur lösungsmittelfreien Beschichtung im Korrosionsschutz von Metall- oder Betonbehältern und Tanks.

Autoreferat

O. WANGER (Bern), *Prüfung von Kunststoffen auf deren Beständigkeit gegenüber Sprit und Spirituosen*

Auch auf dem Gebiete der Alkohol- und Spirituosenindustrie haben die Kunststoffe die Chemiker vor neue Aufgaben gestellt. Es ist außerordentlich schwer, von vornherein über die Eignung und das Verhalten dieser künstlichen Werkstoffe als Oberflächenschutz für die verschiedensten Metalle ein Urteil abzugeben, ganz besonders, wenn diese mit einem Lagergut, wie Alkohol oder Spirituosen, in Kontakt gebracht werden. Bei der Untersuchung solcher Kunststoffe auf ihre Eignung ist auf zwei Punkte zu achten:

1. Verhalten des Kunstharzüberzuges selbst während und nach der Lagerung.
2. Einfluß des Kunstharzüberzuges auf die Qualität der eingelagerten Ware.

Die zu prüfenden Versuchsplaketten von etwa 20 bis 40 cm² Berührungsfläche werden nach peinlicher Reinigung in Glaszylinder mit eingeschliffenem Glasstopfen eingelegt und diese mit 200 ml Extrafeinsprit verschiedener Gradstärken oder mit Kernobstbranntwein so aufgefüllt, daß die Plaketten zu etwa zwei Drittel in der Flüssigkeit eintauchen. Das Ganze wird dann mindestens sechs Monate im Dunkeln stehen gelassen.

In dringenden Fällen können zur Verkürzung des Verfahrens die zu untersuchenden Plaketten 24 bis 48 Stunden in den Dampfraum eines am Rückflußkühler zum Kochen erhitzten 90- bis 96 volumprozentigen Extrafeinsprites aufgehängt werden.

Nach der abgelaufenen Zeit wird der Kunstharzüberzug auf seine Beständigkeit geprüft.

Als nächstes wird der mit dem Kunststoff in Berührung stehende Alkohol untersucht. Ganz speziell geeignet haben sich die Reaktion auf höhere Alkohole nach KOMAROWSKY, die Bestimmung der Fluoreszenz und die Degustation erwiesen. Bei der Reinheitsprüfung wird der Referenzsprit mit untersucht. Versuche haben gezeigt, daß nahezu alle mit Kunststoffen in Kontakt gewesenen Sprite eine starke Verdunkelung der KOMAROWSKY-Reaktion hervorgerufen haben. Ferner stellte man meist unter der UV-Lampe eine mehr oder weniger starke Fluoreszenz fest. Außerordentlich empfindlich ist die organoleptische Untersuchung.

Schwieriger gestaltet sich die Prüfung mit Kernobstbranntwein, da dieser außer den natürlichen Aromastoffen natürliche Verunreinigungen enthält, die eine Bewertung der zusätzlichen Verunreinigungen erschweren. Um hier den Verunreinigungsgrad festzustellen, wird daher, parallel zum Kernobstversuch, eine Probe mit Extrafeinsprit angesetzt, wobei der Spirit entsprechend mit Wasser verdünnt wird.

Bei der Beurteilung der Kunststoffe, die als Auskleidung von Lagergefäßen zur Aufnahme von Kernobstbranntwein bestimmt sind, wird bei der Eidgenössischen Alkoholverwaltung auf den mit Extrafeinsprit gleicher Verdünnung durchgeführten Versuch abgestellt.

Auch die zum Auf- und Abfüllen der Spritfässer dienenden Schläuche aus Kunststoffen müssen geprüft werden. In Betracht der kürzeren Berührungsdauer zwischen Flüssigkeit und Werkstoff wird die Versuchszeit entsprechend verkürzt. 24 Stunden genügen in der Regel. *Autoreferat*

E. FLÜCKIGER (Liebfeld-Bern), *Über einige Erfahrungen mit Kunststoffen in der Milchwirtschaft*

Aus Polyäthylen hergestellte Milchkannen vermochten bisher aus folgenden Gründen nicht zu befriedigen:

1. Die zu geringe Ritz- und Oberflächenhärte des Polyäthylens hat nach kurzem Gebrauch Aufrauungen und damit eine Erschwerung der Reinigungsmöglichkeit zur Folge.
2. Es bedarf weiterer Entwicklungsarbeiten, weil die bisher gelieferten Polyäthylenkannen die Milch geschmacklich beeinflussen und das Füllgut nicht in ausreichendem Maße vor dem schädlichen Einfluß des Lichtes zu schützen vermochten.
3. Die Einführung von Polyäthylenkannen würde wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des Polyäthylens eine Umstellung in der Kühltechnik erfordern, d. h. die Milchproduzenten, denen die Kühlung der Milch vorgeschrieben ist, müßten entweder Kühler verwenden, die direkt in die Kannen einzuhängen sind, oder die Kühlung müßte vor dem Einfüllen in die Kannen erfolgen. *Autoreferat*

A. MISEREZ (Berne), *La surveillance de la radioactivité des produits laitiers*

Il a été examiné, au cours de 1958/59, plus de 80 échantillons de lait quant à leur radioactivité- β naturelle (⁴⁰K), - β totale

et quant à celle des oxalates insolubles*. Ces déterminations ont conduit aux constatations suivantes :

1° - La contamination du lait et des produits qui en dérivent, par les déchets des explosifs nucléaires, subit, durant la période d'affouragement à l'herbe, des variations notables. Ces dernières sont principalement déterminées par les variations de l'activité et du niveau des précipitations.

2° - En moyenne l'activité des oxalates insolubles représente le 80% du taux de contamination obtenu par différence entre l'activité- β totale et l'activité- β naturelle (⁴⁰K). L'activité des oxalates insolubles reflète donc bien le taux de la contamination.

3° - L'activité- β naturelle (⁴⁰K) reste assez constante au cours de l'année lorsqu'il s'agit d'un lait de grand mélange. Elle subit des variations plus importantes, qui ont une influence marquée sur l'activité totale, dans un lait individuel ou de très petit troupeau.

4° - Il n'a pas été constaté pour l'instant des différences inattendues d'une région à l'autre de notre pays quant à la radioactivité totale et à la contamination des produits laitiers par les déchets des explosifs nucléaires. Il est souhaitable de connaître la radioactivité et le niveau des précipitations des régions soumises à une surveillance organisée de la contamination du lait.

En ce qui concerne la teneur en ⁹⁰Sr des produits laitiers :

1° - Le taux moyen pour le lait s'est montré sensiblement égal en 1958 et durant la première moitié de 1959. Il est respectivement de 11,8 et 12,2 $\mu\text{c } ^{90}\text{Sr/g Ca}$ (7 fois plus élevé qu'en 1954). Pour le fromage (Gruyère) le taux est de 11,7 $\mu\text{c } ^{90}\text{Sr/g Ca}$ en 1958 (ce qui correspond à 131 $\mu\text{c } ^{90}\text{Sr/kg}$ fromage).

2° - Ces teneurs en ⁹⁰Sr correspondent à celles rencontrées dans d'autres pays à la même époque (1958). Elles atteignent approximativement $\frac{1}{10}$ du taux maximum admis actuellement pour la population en général (100 $\mu\text{c } ^{90}\text{Sr/g Ca}$). Elles sont environ 100 fois inférieures au taux admissible pour un nombre restreint d'individus ou dans des échantillons isolés.

* Les modes opératoires utilisés ont été publiés dans *Mitt. Lebensm. Hyg.* 49 (1958) 36. *Autoréfé*

P. PORTMANN, R. ROSSIER und H. CHARDONNENS (Fribourg), *Sur l'homogénéité de la phosphatase intestinale purifiée* (kein Referat eingegangen).

H. SCHNEEBERGER und A. SCHÜRCH (Zürich), *Über die Verwendung von Reserpin als Zusatz zum Futter landwirtschaftlicher Nutztiere*

Reserpin ist ein Alkaloid, das in den Wurzelsäften verschiedener Rauwolfia-Arten vorkommt. Seiner Wirkung nach gehört es in die Gruppe der sogenannten «Tranquilizing drugs». Reserpin soll, wenn es dem Futter landwirtschaftlicher Nutztiere in kleinen Mengen beigesetzt wird, futtersparend und zuwachsfordernd wirken sowie die Widerstandskraft der Tiere gegenüber ungünstigen Umweltsbedingungen (Stress) erhöhen.

In drei Versuchen wurde die Wirkung verschieden hoher Reserpingaben (0,5, 1,25 und 2,5 mg je kg Futter) auf das Mastergebnis bei Kühen geprüft. Dabei konnte festgestellt werden, daß das Reserpin in bezug auf den Zuwachs und die Futtermittelverwertung am Anfang keinen oder eher einen negativen Einfluß ausübte, während gegen Ende der Mast eine Verbesserung gegenüber den Kontrolltieren beobachtet werden konnte. Die Wirkung kam bei den männlichen Tieren stärker zum Ausdruck als bei den weiblichen. Andere Wirkungen des Reserpins konnten in unseren Versuchen nicht eindeutig nachgewiesen werden. *Autoreferat*

H. RENTSCHLER (Wädenswil), *Nachweis von Hybridenwein in Wein aus Vinifera-Reben*

Es wird auszugsweise über eine demnächst an anderer Stelle erscheinende Veröffentlichung von H. RENTSCHLER und H. TANNER berichtet, in der die Verfasser ein einfaches papierchromatographisches Verfahren für den Nachweis des Di-

glucosids des Malvidins beschreiben. Dieses Anthocyan ist für die von Hybridenreben stammenden blauen Trauben und für die aus diesen bereiteten Traubensäfte und Weine charakteristisch.

Während farbstoffreiche Getränke ohne jede Vorbehandlung direkt für die chromatographische Analyse verwendet werden können, werden die Farbstoffe schwach gefärbter Getränke an Aktivkohle adsorbiert und anschließend mittels alkoholischer Ameisensäure eluiert. Dieses Vorgehen hat den Vorzug einer raschen und schonenden Konzentrierung der Farbstoffe; überdies werden die störenden Zucker unvergorener Säfte und unerwünschte polymerisierte Begleitfarbstoffe entfernt.

Das gemäß Arbeiten französischer Forscher für Hybridenreben charakteristische Diglucosid des Malvidins läßt sich an seiner unter der UV-Lampe sichtbaren ziegel- bis orangeroten Fluoreszenz erkennen. Sein Nachweis läßt mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Hybridengewächsen schließen. Andererseits weisen gemäß Angaben der französischen Forscher nur etwa 80% der bekannten Hybridenreben jenen charakteristischen Farbstoff auf, so daß bei seiner Abwesenheit nicht entschieden werden kann, ob von Trauben aus Hybridenreben gewonnene Traubensäfte oder Weine bzw. ob Verschnitte mit solchen vorliegen.

Autoreferat

H. ESCHMANN (Bern), Die Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein

Die Methoden des Schweizerischen und des Österreichischen Lebensmittelbuches zur Bestimmung der flüchtigen Säure (Essigsäure) im Wein wurden überprüft. Dabei ist festgestellt worden, daß die bei der Wasserdampfdestillation nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuch erhaltenen Resultate bis zu 10% unter dem realen Wert liegen. Dies rührt in erster Linie daher, daß die Essigsäure bei verschiedener Konzentration in verschiedenen Mengen überdestilliert, d. h. der Hauptanteil an Säure erst bei genau definierter Konzentration des Gutes erhalten wird. Aus diesem Grunde sieht die österreichische Methode eine erschöpfende Destillation vor, die bei etwa 300 ml Destillat erhalten werde. In der Tat findet man nach der österreichischen Methode die gesamte Menge Essigsäure im Destillat wieder. Gleichzeitig wird aber auch ein bedeutender Teil der im Wein enthaltenen Milchsäure mitdestilliert und gibt deshalb als Ganzes zu hohe Werte. Es wurde deshalb versucht, in einer direkten Destillation die großen Wasserdampfstromapparaturen zu umgehen und bei gleicher oder wenn möglich noch besserer Genauigkeit viel Zeit zu gewinnen. Dabei stellte man fest, daß bei der direkten Destillation das Resultat von der Art der Apparatur abhängig ist, in der einen und gleichen Apparatur jedoch reproduzierbare Werte erhalten werden. In der Reichert-Meißel-Apparatur wurden z. B. immer 76% der in Wirklichkeit enthaltenen Essigsäure überdestilliert, was gestatten würde, einen empirischen Faktor zur Berechnung einzuführen. Destilliert man jedoch in der gleichen Art und Weise unter Beifügung von Natriumchlorid zum Wein, so entsteht eine genügend hohe Siedepunktserhöhung, um die Ausbeute auf 96% hinaufzuschrauben. Gleichzeitig werden aber auch

4% Milchsäure mitdestilliert, die jedoch als Essigsäure titriert werden und somit ein 100prozentiges Resultat vortauschen. Diese Resultate sind unabhängig vom Gehalt des Weines an Alkohol oder Essigsäure. Die vorliegende Arbeit schließt mit einer kurzen Arbeitsvorschrift und einer Beschreibung der verwendeten Apparatur.

Autoreferat

E. LAUBER (Bern), Unterscheidung raffinierter von nicht raffinierten, sogenannten «kaltgepreßten» Olivenölen

Unter einem «kaltgepreßten» Olivenöl sollte man ausschließlich ein freiwillig ausfließendes oder durch schwache Pressung in kleiner Ausbeute erhaltenes Öl verstehen, das keiner weiteren Behandlung außer einer Filtration bedarf.

Zur Unterscheidung raffinierter von nicht raffinierten Olivenölen wurden folgende Punkte herangezogen:

1. Der elektrische Widerstand bzw. das Leitvermögen
2. Der Säuregrad
3. Die Farbe
4. Die Extinktion bei 670 $m\mu$
5. Die Degustation

Die «kaltgepreßten», naturbelassenen Produkte zeichnen sich durch einen niedrigen elektrischen Widerstand, einen hohen Säuregrad, eine intensive Eigenfarbe, einen charakteristischen Geruch und Geschmack und ein ausgeprägtes Extinktionsmaximum bei 670 $m\mu$ aus. Im Gegensatz dazu haben die raffinierten Olivenöle einen hohen elektrischen Widerstand, einen niedrigen Säuregrad, eine blassere Eigenfarbe, einen eher neutralen Geruch und Geschmack und ein undeutliches Extinktionsmaximum bei 670 $m\mu$.

Autoreferat

Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender an der ETH

Generalversammlung vom 14. November 1959 in Basel

Am Vormittag versammelten sich etwa 70 Ehemalige bei den Anlagen der Bahnhof-Kühlhaus AG, Basel. Nach der Begrüßung durch den Direktor des Unternehmens, Dr. E. BAUMGARTNER, folgte eine Besichtigung der ausgedehnten Anlagen unter kundiger Führung in kleinen Gruppen. Besonderes Interesse erweckte die große Eisfabrik, die auch die Eisenbahnkühlwagen versorgt. Der Rundgang durch die Kühlräume zeigte, wie ein solches Kühllagerhaus zu mannigfachen Zwecken und für Güter verschiedenster Art zu dienen hat. Vor dem gemeinsamen Mittagessen fand im Restaurant «Gundeldinger Casino» die Generalversammlung unter dem Vorsitze des Präsidenten, Dr. A. KRAUER, statt. Jahresbericht und Rechnung für das verflossene Vereinsjahr wurden genehmigt und der Vorstand sowie die Rechnungsrevisoren für ein weiteres Jahr bestätigt. Die nächste Sommersammlung soll als Auslandstagung abgehalten werden, eventuell im Rahmen der GEP-Versammlung in Venedig. Es wird hierüber noch eine Umfrage unter den Mitgliedern veranstaltet. Den Nachmittag benützten die meisten Teilnehmer zu einem Besuch der ILMAC, Internationale Fachmesse für Laboratoriums-, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, in den Hallen der Basler Mustermesse.

A. Bieler

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

A Short Guide to Chemical Literature. Zweite Auflage. Von G. M. DYSON. 157 Seiten. Longmans, Green & Co., London/New York/Toronto 1958. Gebunden 15 s. – Die Ausführung einer Literaturrecherche innert nützlicher Frist setzt beim Chemiker gewisse einschlägige Kenntnisse voraus. Diese zu vermitteln, ist der Zweck des vorliegenden, nun in zweiter Auflage erschienenen kleinen Werkes, welches eine Übersicht gibt über die wichtigsten Handwörterbücher, periodischen Zeitschriften, Zentralblätter (Abstracts) und die Stan-

dardwerke der einzelnen Spezialgebiete. Einige Beispiele zeigen dem Studierenden, wie sich anhand der erwähnten Werke vollständige Recherchen ausführen lassen. Für den Forschungschemiker wertvoll sind die Abschnitte im Anhang, welche eine Zusammenstellung alter und vergessener Periodika und eine Tabelle der Bandzahlen und Ausgabejahre der wichtigsten Zeitschriften enthalten. Das Werk füllt auf dem bis jetzt recht knapp behandelten Gebiet der chemischen Bibliographie unbedingt eine Lücke aus.

A. Bieler

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Lehrbuch der Physiologischen Chemie*, 14. Auflage. Von F. LEUTHARDT. XVI + 917 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1959. Gebunden DM 42.-.
- Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*. Von L. REIMER. VIII + 300 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 58.-.
- Absorption*. Grundlagen der Gaswaschung für Chemiker und Ingenieure. Einfache Berechnungsverfahren für Absorption und Regeneration. Von K. THORMANN. VIII + 189 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 28.50.
- International Review of Neurobiology*, Vol. 1. Von C. C. PFEIFFER und J. R. SMYTHIES. XII + 383 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden \$ 10.00.
- Das Trocknen*. Von F. KNEULE. Band 6 der «Grundlagen der chemischen Technik», herausgegeben von H. MOHLER und O. FUCHS.

- 358 Seiten. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau/Frankfurt am Main 1959. Gebunden Fr./DM 45.-.
- Die Papierelektrophorese*. 2. Auflage. Von CH. WUNDERLY. 202 Seiten. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau/Frankfurt am Main 1959. Broschiert Fr./DM 18.80.
- Proceedings of the Ninth Meeting of the International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics*. X + 489 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 120 s.
- The Design and Construction of High Pressure Chemical Plant*. 2. Auflage. Von H. TONGUE. XII + 250 Seiten. Chapman & Hall, London 1959. Gebunden 84 s.
- Betriebshandbuch der Lackherstellung*. Apparate - Maschinen - Geräte. Von H. O. KÖLLN und K. ENGELS. 400 Seiten. Berliner Union, Stuttgart 1959. Gebunden DM 64.-.
- Treatise on Analytical Chemistry*. Part 1: *Theory and Practice*, Vol. 1. Von I. M. KOLTHOFF und P. J. ELVING. XXVI + 810 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1959. Gebunden \$ 17.50.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Oktober 1959, verglichen mit Oktober 1958, sowie kumulativ für Januar bis Oktober 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

| Warengruppen | Oktober 1959 | Oktober 1958 | Januar bis Oktober (kumulativ) | |
|---|--------------|--------------|--------------------------------|---------|
| | | | 1959 | 1958 |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 58 818 | 51 331 | 560 239 | 495 417 |
| b) Chemikalien* | 22 475 | 18 564 | 193 632 | 161 011 |
| c) Farbwaren | 34 012 | 27 958 | 301 894 | 228 817 |
| d) Fette, Öle usw.** | 4 469 | 3 837 | 33 586 | 28 778 |
| Total | 119 774 | 101 690 | 1 089 351 | 914 023 |

* ohne Zollpositionen 1065 b und 1084 a/b
 ** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128 a

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, für den Monat Oktober 1959, verglichen mit Oktober 1958, sowie kumulativ für Januar bis Oktober 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

| Kategorien | Oktober 1959 | Oktober 1958 | Januar bis Oktober (kumulativ) | |
|--|--------------|--------------|--------------------------------|-----------|
| | | | 1959 | 1958 |
| Exportwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Maschinen | 153 638 | 142 149 | 1 346 964 | 1 284 971 |
| Fahrzeuge | 6 384 | 10 154 | 51 951 | 74 030 |
| b) Uhren | 126 540 | 119 075 | 875 372 | 902 099 |
| Instrumente und Apparate | 49 617 | 47 084 | 440 149 | 434 046 |
| c) Chemische Erzeugnisse | 119 774 | 101 690 | 1 089 351 | 914 022 |
| d) Textilien | 96 030 | 79 685 | 813 215 | 764 790 |
| e) Erzeugnisse diverser Industrien | 158 400 | 140 968 | 1 231 840 | 1 079 396 |
| Total | 710 383 | 640 805 | 5 848 842 | 5 453 354 |

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat Oktober 1959, verglichen mit Oktober 1958, sowie kumulativ für Januar bis Oktober 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

| Warengruppen | Oktober 1959 | Oktober 1958 | Januar bis Oktober (kumulativ) | |
|---|--------------|--------------|--------------------------------|---------|
| | | | 1959 | 1958 |
| Importwerte in 1000 Franken | | | | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 12 638 | 11 711 | 120 389 | 106 939 |
| b) Chemikalien* | 44 024 | 33 913 | 366 065 | 302 329 |
| c) Farbwaren | 6 900 | 4 602 | 56 905 | 42 019 |
| d) Fette, Öle usw.** | 8 409 | 7 986 | 70 613 | 67 178 |
| Total | 71 971 | 58 212 | 613 972 | 518 465 |

* ohne Zollpositionen 1065 b und 1084 a/b
 ** ohne Zollpositionen 1126 bis 1128 a

Großbritannien: Großbritannien wird mit Wirkung ab 9. November 1959 die noch bestehenden Einfuhrrestriktionen gegenüber den Dollarländern, Westeuropa und gewissen anderen Gebieten weiter lockern. Ausgenommen von dieser Lockerung sind Uhren, Pharmazeutika und Rauchwaren schweizerischer Herkunft.

Italien: Mit Wirkung ab 1. November 1959 ist das am 21. Oktober 1950 in Bern unterzeichnete italienisch-schweizerische Handelsabkommen stillschweigend in unveränderter Form um ein weiteres Jahr verlängert worden.

Bundesrepublik Deutschland: Am 13. Oktober 1959 wurde in Bonn ein viertes Zusatzprotokoll zum Handelsabkommen mit neuen Warenlisten und weiteren Anlagen unterzeichnet. Soweit nicht einzelne Warenpositionen durch Liberalisierung entfallen, gelten die bisherigen Listen der Einfuhrkontingente in der Fassung des dritten Zusatzprotokolls vom 20. Januar 1958 bis 31. Dezember 1959. Die neuen Warenlisten gelten für die Zeit vom 1. Januar 1960 bis 31. Dezember 1960.

Finnland: Dem Vernehmen nach hat die finnische Regierung dem Reichstag den Gesetzesentwurf zu einem neuen Zolltarif unterbreitet, der anfangs des kommenden Jahres in Kraft treten soll. Der neue Zolltarif übernimmt die Brüsseler Nomen-

klatur und weist wie bisher Gewichts-, Stück- und Wertzölle auf.

Norwegen: Das Protokoll vom 13./22. Januar 1951 betreffend den Warenaustausch zwischen der Schweiz und Norwegen ist gemäß Notenwechsel vom 14. Oktober 1959 für ein neues Vertragsjahr bis zum 30. Juni 1960 verlängert worden. Soweit die Einfuhr einzelner Waren in Norwegen inzwischen nicht liberalisiert wurde, bleiben die bisherigen Kontingentslisten weiterhin anwendbar.

Türkei: Die Veröffentlichung der vierten Importtranche soll nicht vor Anfang 1960 erfolgen. Wie ferner verlautet, sollen für das Jahr 1960 nicht vier, sondern drei Tranchen vorgesehen sein.

Ecuador: Die im April 1958 beschlossene Erhebung einer zusätzlichen Abgabe bei Ein- und Ausfuhren gilt nunmehr bis zum 31. Dezember 1965. Bei der Einfuhr wird eine Abgabe von 30 Sucres und bei der Ausfuhr eine solche von 5 Sucres pro Tonne erhoben.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Die OECE prüft Verordnungen, die den Handel mit pharmazeutischen Produkten behindern

Zum erstenmal wurde das Problem der Behinderung des internationalen Handels mit pharmazeutischen Produkten durch Reglementierungen einer Prüfung unterzogen. Das Komitee für chemische Produkte der OECE befaßte sich kürzlich in einer Sitzung mit den in den Mitgliedstaaten gebräuchlichen Reglementierungen und beschloß, weitere Informationen über dieses Gebiet zu verlangen, um ein vollständiges Bild zu erhalten. Die bereits vorhandenen Auskünfte zeigen, daß diese Reglementierungen je nach Land stark variieren. Die Mitgliedstaaten wurden aufgefordert, bei der Ergänzung Ihrer Angaben die Schwierigkeiten aufzuzählen, denen Ihre Industrien und Exporteure bei der Einführung ihrer Produkte in andern Ländern begegneten. Nach Beendigung dieser Studien will das Komitee die Maßnahmen bestimmen, die zur Beseitigung der gegenwärtig bestehenden Behinderung beim Austausch vorgeschlagen werden könnten. Der Vertreter Italiens, M. E. LOMBARDI, wurde zum Präsidenten des Komitees gewählt und M. E. GANZONI (Schweiz) und A. ROUGÉ (Frankreich) zu Vizepräsidenten.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Synthese von Steroiden

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

337524 (P 52). In Stellung 17 (20) eine Doppelbindung aufweisende 21-Säuren der Pregnanreihe. Behandlung von 21-Formyl- oder 21-Alkoxyoxalyl-21,21-dihalogen-20-keto-steroiden mit Alkalihydroxyd oder -alkoholat.

Ciba AG, Basel:

338445 (55). 2-Methylen-hydrophenanthrene. Abspaltung von RH aus 2-Methyl-2-R-hydrophenanthrenen, wobei R eine freie oder substituierte Oxy- oder Aminogruppe bedeutet.

338447 (55). Einführung einer Doppelbindung in 1,2-Stellung von Steroiden, ohne Seitenkettenabbau oder Ringaufspaltung, mittels Kulturen von *Calonectria decora*, *Alternaria passiflorae*, *Ophiobolus heterostrophus* oder *Ophiobolus Miyabeanus* oder entsprechenden Enzymen.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

338828 (P 55). Abkömmling des Ruscogenins, welcher im Ring A anstatt zwei Oxygruppen eine Ketogruppe (in 3-Stellung) und zwei Doppelbindungen (in 1- und 4-Stellung) aufweist. Einwirkung von Ketonen oder Chinonen auf Ruscogenin in Gegenwart von Alkoholen oder Phenolaten.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

339202 (P 55). 17 α -Oxy-2,4,21-tribrom-3,11,20-triketo-pregnan.

340506 (P 55). 2 α ,4 β ,21-Tribrom-17 α -oxy-3,11,20-triketopregnan. Bromierung von 17 α -Oxy-3,11,20-triketo-pregnan in Stufen.

Glaxo Laboratories Ltd., Greenford (Großbritannien):

339204 (P 54). 21-Brom-3 β ,17 α -11,20-diketo-pregnan und -allo-pregnan. Man behandelt die 21-unsubstituierten Verbindungen mit Chlor- oder Bromwasserstoff in einem unpolaren Lösungsmittel und läßt auf die dabei entstandenen Halogenwasserstoff-Komplexe Brom einwirken.

G. N. R. D. Patent Holdings Ltd., London:

340229 (P 54). Pseudoisopogoninester. Erhitzen von Isosopogoninen mit Carbonsäuren.

2. N-Ring-Verbindungen

Ciba AG, Basel:

337530 (P 53). Isoindoline. Elektrolytische Reduktion von Phtalimiden oder Phtalimidinen unter besonderen Bedingungen.

338837/8 und **338841** (P 54). Deserpidinsäure, Deserpidinsäurelacton, Deserpidinsäuremonoster mit freier Hydroxylgruppe. Ver-

seifung von Deserpidin mit stark alkalischen Mitteln; Lactonisieren bzw. Verestern der so erhaltenen freien Deserpidinsäure.

American Home Products Corporation, New York:

337536 (P 53). 4-Cyan-4-aryl-1(N)-alkyl-azacycloheptane, -octane usw. Zyklisierung entsprechender 3-Cyan-3-aryl-1-dialkylamino- ω -halogen-alkane bei 200 bis 250°.

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

337855 (P 54). 14-Brom-codeinon. Bromierung von Thebain mit einem N-Brom-carbonsäureamid oder -imid.

339210 (P 53). 2-Acylamino-4-oxy-6-formyl-pteridine. Hydrolyse von 2-Acylamino-4-R'-6-di-R-methyl-pteridinen, wobei R eine verätherte und R' eine freie oder verätherte Oxygruppe bedeuten.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

338459 (P 55). Azaphenothiazine. Zyklisierung von Phenylmercaptopyridinen, die in o-Stellung zur Schwefelbrücke am einen Ring ein Halogenatom, am andern eine Aminogruppe tragen.

J. R. Geigy AG, Basel:

338835 (55). 5,6-Alkyl-2-keto-piperazine. Umsetzung von cis-1,2-Diamino-cycloalkanen mit α -Oxy-carbonsäuren oder Abkömmlingen davon.

340510 (56). 2-Oxy-4-phenylamino-chinoline und in den beiden carbozyklischen Ringen durch Halogen oder Alkyl substituierte Derivate. Zyklisierung von allenfalls substituiertem Malonsäure-diphenylamid.

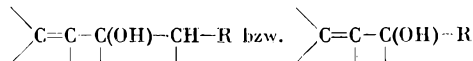
340828 (P 54). 1,2-Diphenyl-3,5-dioxo-4-halogenalkenyl-pyrazolidine. Umsetzung von 1,2-Diphenyl-3,5-dioxo-pyrazolidin mit Halogenalkenen, die mindestens ein Halogenatom an einem einfach und mindestens eines an einem doppelt gebundenen C-Atom tragen.

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

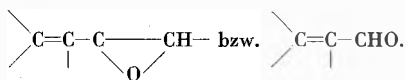
339209 (P 54). Lysergsäure und ihre am Stickstoff anstelle von Methyl einen andern Alkylrest tragenden Homologen. Man halogeniert ein N-Acyl-5-keto-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-benz(cd)indol in 4-Stellung, setzt das Halogenderivat mit dem Ketal eines Alkylaminoacetons um, spaltet aus dem erhaltenen N-Acyl-4-(N-alkyl-N-acetyl-amino)-5-keto-hexahydrobenz(cd)indol-ketal den Acylrest durch Hydrolyse ab, zyklisiert mit einer starken Base zu 7-Alkyl-9-keto- Δ^{10} -ergolen, reduziert die 9-Ketogruppe, acyliert in 4-Stellung, setzt das erhaltene 4-Acyl-7-alkyl-9-oxy-ergolen über die 9-Halogenverbindung zu der 9-Cyanverbindung um und hydrolysiert und dehydriert diese.

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

339928/9 (P 54). N-Substituierte heterozyklische Verbindungen der Formel



worin R einen heterozyklischen Ring bedeutet. Anlagerung von RH an



340513 (P 55). 1-R-3-R'-5-R''-pyrazolone-(4), wobei R, R' und R'' Kohlenwasserstoffreste oder R und R'' auch Wasserstoff bedeuten. Kondensation von Diketonen der Formel R''-CHHal-CO-CO-R' mit Hydrazinen der Formel R-NH-NH₂ und Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem Kondensationsprodukt.

Shionogi & Co., Ltd., Osaka (Japan):

340827 (P 54). 2-Methyl-4-amino-5-acetylaminomethyl-pyrimidin. Man behandelt ein Propionitril der Formel



(R, R' und R'' = Alkyl oder Aralkyl) mit Acetamidin oder einem Acetimidäther und Ammoniak und hydrolysiert.

3. Kunststoff-Zwischenprodukte

Rohm & Haas Company, Philadelphia:

337836 (P 54). Ester von Alkoholen der Formel R-NH-R'-OH und Acryl- oder Methacrylsäure, wobei R einen tertiären Alkylrest und R' gegebenenfalls methylsubstituiertes Äthylen bedeuten.

339198 (P 54). 7-Amino-3,7-dimethyl-octyl-acrylat oder -methacrylat. Durch Umesterung aus Acryl- bzw. Methacrylsäure-alkylestern und 7-Amino-3,7-dimethyl-octanol in Gegenwart von Alkoholen.

Siemens-Schuckert-Werke AG, Berlin und Erlangen:

337856 (P 53). Dihalogensilane aus Dioxyverbindungen, welche zwei direkt miteinander verbundene aromatische oder hydroaromatische Ringe aufweisen, wobei sich die Oxygruppen in *o*- und *o'*-Stellung befinden, und Siliciumtetrachlorid.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

338182 (P 54). Terephtalsäure. Oxydation von Tri-*p*-toluyl-triazin in Gegenwart von Wasser.

J. R. Geigy AG, Basel:

339197 (55). Aliphatische Enamine. Umsetzung von aliphatischen Aldehyden mit sekundären Aminen in Gegenwart eines wasserabspaltenden Kondensationsmittels, dessen Gewicht dasjenige des Aldehyds übersteigt.

S. C. Johnson & Son, Inc., Racine (USA):

339217 (P 55). γ,γ -Bis-oxyphenyl-valeriansäuren. Kondensation von Lävulinsäure mit Mono- oder Dialkylphenolen, allenfalls im Gemisch mit unsubstituiertem Phenol.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken (Gampel), Basel:

339616 (55). Dicarbonsäure-divinylester. Anlagerung von Acetylen an Dicarbonsäuren bei über 200° unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

340814 (P 54). Aliphatische und aromatische Di-epoxypropylamine. Man setzt primäre aliphatische oder aromatische Amine mit Epichlorhydrin um und behandelt die erhaltenen Di-(oxy-chlorpropyl)-amine mit wässriger Lauge.

4. Verschiedenes

UCLAF, Paris:

337544 (P 54). N,N-Dibenzyl-di- oder -polypeptide. Umsetzung von gemischten Anhydriden aus N,N-Dibenzylaminocarbonsäuren oder -peptiden und aliphatischen Carbonsäuren mit Aminocarbonsäuren oder Peptiden mit geschützter Carboxylgruppe.

338197 (P 54). Freisetzung von Peptiden aus ihren N-Triptyl-Derivaten, indem man sie durch Erhitzen in wässriger Essigsäure hydrolysiert.

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

337545 und **340225** (P 56). 2,*x*-Disulfamyl-aniline (Zwischenprodukte für Benzothiadiazin-1,1-dioxyde). Man behandelt gegebenenfalls substituiertes Anilin mit Chlorsulfonsäure und alsdann mit Ammoniak.

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

337826 (55). In 2,3-Stellung ungesättigte und in 3-Stellung durch zwei einwertige oder einen zweiwertigen, gegebenenfalls Sauerstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffrest substituierte Aldehyde. Behandlung eines entsprechend substituierten Allylhalogenids mit einem Alkalisalz einer Nitronsäure.

338432 (56). 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-in-(4)-dial-(1,8). Man kondensiert ein Acetylendimagnesiumhalogenid beidseitig mit einem 3-Alkoxy- oder 3-Acyloxy-2-methyl-propen-(2)-al-(1), hydrolysiert und behandelt das erhaltene Diol mit Säure.

Aktiebolaget Pharmacia, Uppsala:

338181 (P 54). Ester der Formel R-CH₂-CHX-(CO)_n-OR', worin R eine tertiäre Alkylgruppe, R' eine Alkylgruppe, X CN oder COOH und n 1 oder 2 bedeuten. Kondensation von R-CH₂-CH₂-X mit Dialkylcarbonaten oder -oxalaten mittels starker Basen.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

338433 (P 54). Aliphatische Dicarbonsäuren. Man führt α -Trichlor- ω -chlor-alkane mit Metallcyaniden in die entsprechenden α -Trichlor- ω -cyan-alkane über und verseift.

Borax Consolidated Ltd., London:

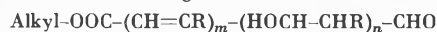
338451 (P 54). Wasserbeständige Borsäureester. Aus in 2-Stellung durch Aryl oder Cyclohexyl und in 3- bis 6-Stellung gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Aryl oder Alkoxy substituiertem Cyclohexanol und Borsäure.

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

338818 (P 55). Aldehydicarbonsäureester der Formel



worin *x* 2, 3 oder 4 und R H oder Alkyl bedeuten, wobei jedes R vom andern verschieden sein kann (Zwischenprodukte für Vitamine). Kondensation von Verbindungen der Formel



mit Verbindungen der Formel



(*m* = 0, 1 oder 2, *m* + *n* = 1, 2 oder 3) und Abspaltung von Alkohol aus dem Kondensationsprodukt.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

339190 (P 54). Mindestens in 2- und 6-Stellung substituierte Benzochinone-(1,4). Oxydation von mindestens in *o*- und *o'*-Stellung substituierten *p*-Phenolsulfonsäuren.

339930 (P 55). Tri-S-(4-oxy-phenyl)-sulfonium-Verbindungen, wobei die Phenylreste außerdem in den beiden *o*-Stellungen zur Oxygruppe substituiert sind. Einwirkung von Thionylchlorid auf *o,o*-disubstituierte Phenole in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren.

Nippon Soda Company, Ltd., Tokyo (Japan):

339191 (55). α -Acetyl-propionitril. Katalytische Umlagerung von α,β -Dimethyl-glycidonitril.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington (USA):

339631 (55). Nitrosamine der Formel R₁R₂N-NO, worin R₁ und R₂ Alkyl oder Aryl bedeuten. Einwirkung eines Gemisches von Stickstoffmonoxyd und -dioxid auf R₁R₂NH.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

339914 (P 55). Phenylglykole. Einwirkung von Wasser in Gegenwart saurer Katalysatoren auf gegebenenfalls substituiertes Styrol-oxyd.

Salodin & Holmblad A/S, Kopenhagen:

340832 (P 53). 2-(1'-Amino-äthyl)-3,4-bis-oxymethyl-furan (Zwischenprodukt für Vitamin B₆). Man wandelt in 2-Acetyl-3,4-bis-oxymethyl-furan die Ketogruppe mittels Hydroxylamin in eine Oximgruppe um und reduziert.

W. Hemmeler

Corrigendum

In der Arbeit «Quantikel-Theorie der chemischen Bindung» von KASIMIR FAJANS in *Chimia* 13 (1959) 362 muß es in der Spalte links, 8. Zeile über Tabelle 8, heißen: Für Formaldehyd, dessen Formel (H)₂C=O vom ...